

Información Importante

La Universidad Santo Tomás, informa que el(los) autor(es) ha(n) autorizado a usuarios internos y externos de la institución a consultar el contenido de este documento a través del Catálogo en línea de la Biblioteca y el Repositorio Institucional en la página Web de la Biblioteca, así como en las redes de información del país y del exterior con las cuales tenga convenio la Universidad.

Se permite la consulta a los usuarios interesados en el contenido de este documento, para todos los usos que tengan **finalidad académica**, nunca para usos comerciales, siempre y cuando mediante la correspondiente cita bibliográfica se le dé crédito al trabajo de grado y a su autor.

De conformidad con lo establecido en el Artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, la Universidad Santo Tomás informa que “los derechos morales sobre documento son propiedad de los autores, los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.”

**Bibliotecas Bucaramanga
Universidad Santo Tomás**

**IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN
DEL CONTENIDO TOTAL DE CROMO (Cr), CADMIO (Cd), PLOMO (Pb) Y
NÍQUEL (Ni) EN MUESTRAS DE *COMPOST* DE DIFERENTE PROCEDENCIA**

LIZETH JOHANNA CARRERO RINCÓN

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
FACULTAD DE QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA
2016**

**IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN
DEL CONTENIDO TOTAL DE CROMO (Cr), CADMIO (Cd), PLOMO (Pb) Y
NÍQUEL (Ni) EN MUESTRAS DE *COMPOST* DE DIFERENTE PROCEDENCIA**

LIZETH JOHANNA CARRERO RINCÓN

Plan de trabajo de grado para optar el título de Químico Ambiental

**Director del Proyecto
CIRO EDUARDO ROZO CORREA
Químico, *Msc***

**Codirectora del Proyecto
Isabel Cristina Patricia Ocazonez
Ing. Química**

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
FACULTAD DE QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA
2016**

DEDICATORIA

*Dedico este trabajo, principalmente a Dios
quien me dio la inteligencia, la fortaleza, la salud y la esperanza
para poder terminar.*

*A mis padres Gonzalo Carrero y Ernestina Rincón, por todo
Su apoyo y confianza, por cada sacrificio que hicieron,
sin ellos no hubieran podido
Alcanzar este gran logro*

*Al hombre que ha confiado en mí y que siempre ha estado a mi lado
Brindándome el apoyo incondicional para seguir
adelante y a quien amo profundamente
Filler Álvarez*

*A todas las personas que de alguna manera u otra contribuyeron
Conmigo y nunca dudaron
en que lograría este triunfo*

AGRADECIMIENTOS

A mi director CIRO EDUARDO ROZO CORREA por dirigir mi trabajo de grado, por su confianza, paciencia, dedicación y colaboración durante la realización de este proyecto.

A mis padres que me han apoyado y motivado a lo largo de mi vida, creyeron en mí en todo momento y nunca dudaron de mí.

A mis profesores quienes les debo gran parte de mis conocimientos, gracias a su paciencia y enseñanza. Mis compañeras Yolanda Serrano y Yuly Sthefany Mendoza

A Msc. Laura Viviana Herrera Sandoval, coordinadora del laboratorio de ciencias básicas e investigación, gracias a su colaboración se logró la realización de este proyecto.

A mi profesora, Qca. Rosa María Higuera, por el conocimiento brindado y su colaboración.

Finalmente un eterno agradecimiento a esta prestigiosa universidad que me abrió las puertas, para prepararme y formarme como persona de bien.

TABLA DE CONTENIDO

	PÁG.
INTRODUCCIÓN.....	18
1. IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO TOTAL DE CROMO (Cr), CADMIO (Cd), PLOMO (Pb) Y NÍQUEL (Ni) EN MUESTRAS DE <i>COMPOST</i> DE DIFERENTE PROCEDENCIA.....	19
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	19
1.2 JUSTIFICACIÓN	20
1.3 OBJETIVOS	21
1.3.1 Objetivo general	21
1.3.2 Objetivos específicos	22
2. MARCO REFERENCIAL.....	23
2.1 MARCO TEÓRICO	23
2.1.1 Aprovechamiento de los residuos sólidos orgánicos	23
2.1.2 Toxicidad de los metales pesados	24
2.1.3 Normatividad	28
2.1.4 Espectroscopía de absorción atómica	28
2.1.5 Análisis cuantitativo de los metales pesados	29
2.1.6 Análisis estadístico	31
2.2 MARCO DE ANTECEDENTES	33
3. DISEÑO METODOLÓGICO.....	35
3.1 RECOLECCIÓN DE LA MUESTRA, PREPARACIÓN Y DETERMINACIÓN DE HUMEDAD	35
3.2 DETERMINACIÓN DE Cd, Pb, Cr Y Ni EN MUESTRAS DE <i>COMPOST</i>	36
3.3 TÉCNICA ANALÍTICA	37
3.4 IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO	37
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
4.1 RECOLECCIÓN DE LA MUESTRA Y PREPARACIÓN	40
4.2 DETERMINACIÓN DE HUMEDAD	41
4.3 DETERMINACIÓN DE Cd, Pb, Cr Y Ni EN MUESTRAS DE <i>COMPOST</i>	42
4.4 IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO Y DETERMINACIÓN DE Ni, Cr, Cd Y Pb EN MUESTRAS DE <i>COMPOST</i>	45
4.4.1 Níquel (Ni)	45
4.4.2 Cromo (Cr)	56
4.4.3 Cadmio (Cd)	67
4.4.4 Plomo (Pb)	78
4.4.5 Comparación de las concentraciones obtenidas de las muestras problemas con la Normatividad Colombiana NTC 5167	88
4.4.6 Comparación de las concentraciones obtenidas de las muestras problemas con la Norma Internacional "EPA"	89

4.4.7	Comparación de las concentraciones obtenidas de las muestras problemas con la Norma Chilena “Nch 2439/99”	90
4.4.8	Comparación de las concentraciones obtenidas de las muestras problemas con la Norma de Cananadá.	91
4.4.9	Comparación de las concentraciones obtenidas de las muestras problemas con la Norma de España “Real Decreto 824/2005”	92
5.	CONCLUSIONES.....	93
	BIBLIOGRAFÍA.....	93
	ANEXOS.....	98

LISTA DE TABLAS

	PÁG.
Tabla 1. Límites máximos permisibles de metales pesados para los productos obtenidos a partir de la estabilización de residuos vegetales, animales o residuos sólidos urbanos.....	24
Tabla 2. Límites máximos en mg/Kg de metales pesados en <i>compost</i>	28
Tabla 3. Porcentaje de humedad de las muestras.....	41
Tabla 4. Determinación de humedad por el método convencional de la muestra .	42
Tabla 5. Comparación sistemas de digestión	45
Tabla 6. Parámetros estadísticos para la determinación del límite de detección de níquel	46
Tabla 7. Valor mínimo y valor máximo. Datos estadísticos LD de níquel	46
Tabla 8. Prueba <i>t – Student</i> . Datos estadísticos LD de níquel.....	46
Tabla 9. Determinación del límite de detección de níquel.....	47
Tabla 10. Determinación de límite de cuantificación de níquel	47
Tabla 11. Valor mínimo y valor máximo. Datos estadísticos LC de níquel	48
Tabla 12. Prueba <i>t – Student</i> . Datos estadísticos LC de níquel.....	48
Tabla 13. Sesgo. Verificación del método analítico de níquel.....	52
Tabla 14. Análisis de las muestras blanco del abono, muestras adicionadas y porcentaje de Recuperación de Níquel.....	53
Tabla 15. Concentración de níquel en abonos orgánicos	54
Tabla 16. Parámetros estadísticos para la determinación del límite de detección de cromo.....	56
Tabla 17. Valor mínimo y máximo. Datos estadísticos LD de cromo	57
Tabla 18. Prueba <i>t – Student</i> . Datos estadísticos LD de Cromo.....	57
Tabla 19. Determinación del límite de detección de Cromo.....	57
Tabla 20. Determinación de límite de cuantificación de cromo	58
Tabla 21. Valor mínimo y máximo. Datos estadísticos LC de cromo	58
Tabla 22. Prueba <i>t – Student</i> . Datos estadísticos LC de cromo	58
Tabla 23. Sesgo. Verificación del método analítico de cromo.	64
Tabla 24. Análisis de las muestras blanco y muestras adicionadas para determinar porcentaje de Recuperación de cromo.	65
Tabla 25. Concentración de Cromo en abonos orgánicos	66

Tabla 26. Parámetros estadísticos para la determinación del límite de detección de cadmio	68
Tabla 27. Valor mínimo y máximo. Datos estadísticos LD de cadmio	68
Tabla 28. Prueba <i>t – Student</i> . Datos estadísticos LD de cadmio	69
Tabla 29. Determinación del límite de detección de cadmio	69
Tabla 30. Determinación de límite de cuantificación de cadmio	69
Tabla 31. Valor mínimo y máximo. Datos estadísticos LC de cadmio	70
Tabla 32. Prueba <i>t – Student</i> . Datos estadísticos LC de cadmio	70
Tabla 33. Sesgo. Verificación del método analítico de cadmio	75
Tabla 34. Análisis de las muestras blanco y muestras adicionadas para determinar porcentaje de Recuperación de cadmio	76
Tabla 35. Concentración de cadmio en abonos orgánicos	77
Tabla 36. Parámetros estadísticos para la determinación del límite de detección de plomo	78
Tabla 37. Valor mínimo y máximo. Datos estadísticos LD de plomo	79
Tabla 38. Prueba <i>t – Student</i> . Datos estadísticos LD de plomo	79
Tabla 39. Determinación del límite de detección de plomo	79
Tabla 40. Determinación de límite de cuantificación de plomo	80
Tabla 41. Valor mínimo y máximo. Datos estadísticos LC de plomo	80
Tabla 42. Prueba <i>t – Student</i> . Datos estadísticos LC de plomo	80
Tabla 43. Sesgo. Verificación del método analítico de plomo	85
Tabla 44. Análisis de las muestras blanco y muestras adicionadas para determinar porcentaje de Recuperación de plomo.	86
Tabla 45. Concentración de plomo en abonos orgánicos	87
Tabla 46. Concentración de metales pesados en abonos orgánicos	88
Tabla 47. Concentración de metales pesados en abonos orgánicos	89
Tabla 48. Concentración de metales pesados en abonos orgánicos	90
Tabla 49. Concentración de metales pesados en abonos orgánicos	91
Tabla 50. Concentración de metales pesados en abonos orgánicos	92

LISTA DE CUADROS

	PÁG.
Cuadro 1. Factores para la determinación de metales pesados en abonos	36
Cuadro 2. Parámetros de operación del equipo de absorción atómica por llama .	37
Cuadro 3. Parámetros estadísticos para la implementación del método.	39

LISTA DE FIGURAS

	PÁG
Figura 1. Equipo de absorción atómica thermo Solar ICE 300,	29
Figura 2. Dinámica científica relacionada con el estudio de metales pesados, durante el período 2000-2016. (Elsevier;scopus:2015)	30
Figura 3. Áreas de aplicación del estudio de los metales pesados entre el periodo 2000-2016. (Elsevier;scopus:2015)	31
Figura 4. Analizador de humedad OHAUS MB45	35
Figura 5. Muestras de compost.....	40
Figura 6. Sistema de digestión a reflujo con microondas. Trampa de gases <i>scrubber</i> (A), Presencia de humos blancos (B) y vapores castaños (C)	43
Figura 7. Sistema de digestión a reflujo tradicional (A) y muestra de abono (B) ...	44
Figura 8. Intervalo lineal desde 0,2 a 25 ppm de níquel	49
Figura 9. Rango lineal de trabajo de níquel	49
Figura 10. Repetibilidad – Analista 1	50
Figura 11. Curva de trabajo - Níquel.....	51
Figura 12. Reproducibilidad – Analista 2	52
Figura 13 Contenido de Níquel en abonos orgánicos. Relación con los límites máximos permisibles	55
Figura 14. Intervalo lineal desde 0,2 a 40 ppm de cromo	59
Figura 15. Rango lineal de trabajo de cromo	60
Figura 16. Repetibilidad – Analista 1	61
Figura 17. Curva de trabajo - Cromo	62
Figura 18. Reproducibilidad – Analista 2	63
Figura 19. Contenido de cromo en abonos orgánicos. Relación con los límites máximos permisibles	67
Figura 20. Intervalo lineal desde 0,1 a 40 ppm de cadmio.....	71
Figura 21. Rango lineal de trabajo de cadmio	71
Figura 22. Repetibilidad – Analista 1	72
Figura 23. Curva de trabajo – Cadmio.....	73
Figura 24. Reproducibilidad – Analista 2	74
Figura 25. Contenido de cadmio en abonos orgánicos. Relación con los límites máximos permisibles	77

Figura 26. Intervalo lineal desde 0,1 a 40 ppm de plomo	81
Figura 27. Rango lineal de trabajo de plomo	82
Figura 28. Repetibilidad – Analista 1	83
Figura 29. Curva de trabajo – Plomo	84
Figura 30. Reproducibilidad – Analista 2	84
Figura 31. Contenido de plomo en abonos orgánicos. Relación con los límites máximos permisibles	88

LISTA DE ANEXOS

	PÁG
Anexo A. Valores t para el 95% de rechazo de datos.....	98
Anexo B. Valores t (n-1) para distintos intervalos de confianza.....	98
Anexo C. Curva de calibración de Pb, para calcular concentración de las muestra en sistema de digestión a reflujo con microondas y tradicional.....	99
Anexo D. Concentración de blancos: determinación límite de detección.....	99
Anexo E. Concentración conocida: determinación límite de cuantificación.....	99
Anexo F. Absorbancia del intervalo lineal.....	100
Anexo G. Repetitividad. Curvas de calibración y curva de trabajo – Níquel.....	100
Anexo H. Repetitividad. Curvas de calibración y curva de trabajo – Cromo.....	101
Anexo I. Repetitividad. Curvas de calibración y curva de trabajo – Cadmio.....	101
Anexo J. Repetitividad. Curvas de calibración y curva de trabajo Plomo.....	101
Anexo K. Reproducibilidad de curvas de calibración Ni– Analista 2.....	102
Anexo L. Reproducibilidad de curvas de calibración Cr – Analista 2.....	102
Anexo M. Reproducibilidad de curvas de calibración Cd– Analista 2.....	102
Anexo N. Reproducibilidad de curvas de calibración Plomo– Analista 2.....	102
Anexo O. Determinación del sesgo.....	103
Anexo P. Absorbancia de las muestras blanco y adicionada, para la determinación del % recuperación.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

NTC	Norma Técnica Colombiana
UIS	Universidad Industrial de Santander
AMB	Área Metropolitana de Bucaramanga
ICONTEC	Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación
EPA	<i>Enviromental Protection Agency</i>
Nch	Norma chile
IARC	<i>International Agency for Researchon Cancer</i>
AAS	<i>Atomic Absorption spectroscopy</i>
IDEAM Colombia	Instituto de hidrología, meteorología y estudios ambientales de
LD	Límite de detección
LC	Límite de cuantificación

GLOSARIO

ABONO ORGÁNICO: productos naturales resultantes de la descomposición de materiales de origen vegetal, animal o mixto.

ANALITO: componente de un sistema a analizar.

COMPOST: humos obtenido a partir de la descomposición bioquímica en caliente de residuos orgánicos.

COMPOSTAJE: técnica biológica utilizada para producir de compost.

CURVA DE CALIBRACIÓN: representación gráfica de la señal de medida como una función de la cantidad de analito.

EXACTITUD: el grado de concordancia entre el resultado y el valor de referencia aceptado.

LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN: la menor concentración de un analito que puede determinarse con precisión aceptable (repetitividad) y exactitud en las condiciones antes de la prueba.

LÍMITE DE DETECCIÓN: la menor concentración de analito en una muestra que puede ser detectado, pero no necesariamente cuantificado en las condiciones antes de la prueba.

LINEALIDAD: define la capacidad del método para obtener resultados de la prueba proporcional a la concentración de analito.

PRECISIÓN: es la proximidad de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas.

RANGO LINEAL: intervalo de concentración en que la intensidad de la señal obtenida es directamente proporcional a la concentración de las especies que producen la señal.

REPETITIVIDAD: precisión de los resultados de una prueba que se obtienen con el mismo método, utilizando las mismas condiciones de trabajo.

REPRODUCTIBILIDAD: precisión de los resultados de una prueba que se obtienen con el mismo método, bajo diferentes condiciones de trabajo.

RESIDUOS: material que queda como inservible después de haber realizado un trabajo u operación.

TÓXICO: relativo a un veneno

UMBRAL: valor mínimo de una magnitud a partir del cual se produce un efecto determinado

IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO TOTAL DE CROMO (Cr), CADMIO (Cd), PLOMO (Pb) Y NÍQUEL (Ni) EN MUESTRAS DE COMPOST DE DIFERENTE PROCEDENCIA

Por:
Lizeth Johanna Carrero Rincón

RESUMEN

Se implementó el el método analítico de espectroscopía de absorción atómica acoplado en llama, para la cuantificación de níquel, cromo, cadmio y plomo, en el laboratorio de investigación de la universidad Santo Tomás. Los parámetros evaluados fueron: límite de detección, cuantificación, linealidad, sesgo y porcentaje de recuperación.

La metodología consistió en analizar estándares de diferentes concentraciones, muestras de abonos comerciales, muestras dopadas y patrones certificados, a partir de los cuales se evaluó la precisión, exactitud y porcentaje de error del método analítico.

Igualmente se diseñó un sistema de reflujo asistido al microondas para la digestión de las muestras, comparado con el tradicional se obtuvo un porcentaje de error del 8,69%. Para la determinación de humedad se empleó una balanza analítica marca OHAUS MB45 con porcentaje de error de 0,81% con respecto al método convencional.

En la elaboración del presente proyecto se obtuvo que los niveles de níquel, cromo, cadmio y plomo en abonos orgánicos están por debajo de los valores establecidos por la Norma Técnica Colombiana 5167, Cd (39 ppm), Cr (1200 ppm), Ni (420 ppm) y Pb (300 ppm). Pero por otro lado es preocupante que los metales níquel y cadmio superan los límites máximos permisibles establecido por normas internacionales: Chile, España, Canadá y EPA (Norma Global).

PALABRAS CLAVE: Compost, Metales pesados, Métodos analíticos

ABSTRACT

The Analytical Method of coupled atomic absorption spectroscopy was implemented in flame, for the quantification of nickel, chromium, cadmium and lead, in the Research Laboratory of the University of Santo Tomas. The parameters evaluated were: limit of detection, quantification, linearity, bias and percentage of recovery.

The methodology consisted of analyzing Different Concentrations standards, samples of commercial fertilizers, doped samples, certificados patterns, From whom did evaluate the precision, accuracy and recovery rate of error of the analytical method.

A system of Assisted reflux for microwave digestion of samples , compared with the traditional one Percentage of error of 8.69 % was designed. For the determination of moisture employment An analytical balance with brand OHAUS MB45 error rate of 0.81 % compared to the conventional method

In the preparation of this project it was obtained that the levels of nickel, chromium , cadmium and lead in Organic fertilizers are below the values established by the Colombian Technical Standard 5167 , Cd (39 ppm) , Cr (1200 ppm) , Ni (420 ppm) and Pb (300 ppm) . On the other hand it is worrying metals nickel and cadmium exceed the maximum permissible limits established by the International Standards: Chile, Spain, Canada and the EPA (Global Standard)

KEYWORDS: Compost, heavy metals, Analytical Methods

INTRODUCCIÓN

El cromo (Cr), plomo (Pb), cadmio (Cd) y níquel (Ni), son clasificados como metales pesados y se encuentran presentes en bajas concentraciones en la corteza terrestre. Sin embargo, las actividades industriales han ejercido un efecto considerable en el aumento de la concentración y la movilidad de estos metales en el medio ambiente.¹ Los seres humanos están expuestos a través de diversas vías: riego con el agua residual industrial, eliminación de residuos sólidos, aplicación de lodos, abonos orgánicos, quema de combustibles fósiles, productos agrícolas químicos, actividades industriales, y un aumento de la captación de metales por los cultivos alimenticios.²

La acumulación excesiva de metales pesados en los suelos agrícolas puede llevar a la elevada absorción de estos contaminantes por los cultivos, los cuales son potencialmente tóxicos para las plantas causando fitotoxicidad en la clorosis, crecimiento de las plantas débiles, disminución de la absorción de nutrientes, trastorno en el metabolismo de la planta y el fruto, y disminución de la capacidad para fijar el nitrógeno.³ y por lo tanto afectar la calidad y seguridad alimentaria, siendo una creciente preocupación debido a los riesgos potenciales para la salud humana. La contaminación de la cadena alimenticia es una de las vías importantes para la entrada de estos elementos tóxicos en el cuerpo humano.²

En este estudio se empleó la espectroscopia de absorción atómica en llama para la determinación de metales pesados tales como; Cr, Cd, Pb y Ni, en muestras de abonos orgánicos comercializados en el área metropolitana de Bucaramanga. El método analítico se implementó en el laboratorio de investigación de la universidad Santo Tomás- Bucaramanga.

1. IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO TOTAL DE CROMO (Cr), CADMIO (Cd), PLOMO (Pb) Y NÍQUEL (Ni) EN MUESTRAS DE COMPOST DE DIFERENTE PROCEDENCIA

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La incorrecta disposición de los residuos sólidos generados por grandes asentamientos humanos, se ha convertido en un problema ambiental. Toneladas de basura son generadas diariamente, que debido a su inadecuado manejo y disposición final terminan enterradas en rellenos sanitarios. De ahí surge la necesidad de generar alternativas para el adecuado manejo de los residuos sólidos de tal forma que se pueda aprovechar lo que en muchos casos llamamos "basura".

Un estudio realizado por la Universidad Industrial de Santander (UIS) en el 2012 para el Área Metropolitana de Bucaramanga AMB, reportó que el 53,3% de las basuras que entran al carrasco son residuos orgánicos (residuos de alimento, jardín, madera y plumas), 7,7% plástico bolsa; 6,1 % papel y cartón; 5,2% sanitarios (papel higiénico, pañales, toallas higiénicas); 4,3% pasta; 3,3% materiales textiles; 2,3 % vidrio, 2,1% barrido de calles; 1,3% chatarra y metales; 0,8% cuero y gomas de corcho; 0,2% residuos de construcción, el 0,1% residuos de poda y jardinería y 13,1% otros.⁴

Una alternativa para dar un valor agregado a los residuos orgánicos es hacer *compost*, para el manejo y tratamiento de los residuos provenientes de la agricultura, ganadería, agroindustria, municipales y domésticos.^{5,6} El compostaje ayuda a la disminución de las basuras en los rellenos sanitarios mitigando los problemas ambientales en los vertederos.^{6,7}

El compostaje de residuos orgánicos (material vegetal y bosta) contribuye en la fertilidad, actividad microbiana del suelo, el crecimiento de las plantas y es una fuente importante de nutrientes y oligoelementos.⁸ Sin embargo, la falta de un proceso adecuado de separación de los residuos sólidos permite que la materia orgánica se mezcle con fracciones de residuos no orgánicos, como plásticos, vidrio, poliestireno expandido (icopor), entre otros, que pueden ocasionar efectos negativos en los suelos, cultivos y en los seres vivos.

Los metales se pueden encontrar en diferentes estados de oxidación dependiendo del carácter oxido-reductor de los suelos, facilitando de esta forma el ingreso a la cadena alimenticia.^{1,9-12} Sin embargo, no todos los abonos obtenidos por compostaje cumplen con límites permisibles establecidos en las normas . En Colombia la Norma Técnica Colombiana 5167 del 2011 (Productos orgánicos usados como abonos o fertilizantes y enmiendas de suelo) del ICONTEC da unos criterios de clasificación del producto. Entre los parámetros a considerar están los

límites máximos de los metales pesados como arsénico (41 mg/kg (ppm)), cadmio (39 mg/kg (ppm)), cromo (1200 mg/kg (ppm)), mercurio (17 mg/kg (ppm)), níquel (420 mg/kg (ppm)) y plomo (300 mg/kg (ppm)).

Debido a que concentraciones elevadas de estos metales pueden generar impacto sobre la salud de los seres vivos y los ecosistemas, el laboratorio de investigación de la Universidad Santo Tomás implementó una metodología analítica por espectroscopía de absorción para el análisis de estos elementos en abonos comerciales. Así mismo, llevar el control de los niveles permisibles los cuales se encuentre regulado en la NTC 5167.

1.2 JUSTIFICACIÓN

En Colombia existe un marco jurídico que regula las concentraciones de metales pesados en el medio ambiente, la Norma Técnica Colombiana del INCONTEC NTC 5167 segunda actualización del 23 de marzo de 2011 “*Productos para la industria agrícola. Productos orgánicos usados como abonos o fertilizantes y enmiendas o acondicionadores de suelo*”, establece los contenidos máximos permitidos de metales pesados en compost.¹³

Los metales pesados como cromo, plomo, níquel y cadmio, son elementos que se encuentran en concentraciones bajas en el medio ambiente, su aumento en los ecosistemas se debe a los procesos antropogénicos, volviendo el ambiente tóxico para los seres vivos. .¹⁴⁻¹⁷ siendo un factor de riesgo para la salud humana, causando daños irreversibles, como por ejemplo: El Cr⁺⁶ irrita la piel, los pulmones y el tracto gastrointestinal y puede causar carcinoma de pulmón;⁹ El Ni provoca reacciones de hipersensibilidad que se manifiesta como dermatitis y asma;¹ Los efectos nocivos en la salud por la toxicidad del plomo son: efectos del sistema nervioso y el desarrollo cognitivo, los riñones, reduce la producción de hemoglobina, provoca anemia y afecta el sistema reproductivo;¹⁰ La intoxicación aguda por la ingesta de altas concentraciones de cadmio en bebidas y comidas contaminadas causa irritación severa del epitelio gastrointestinal.¹¹ La inhalación de niveles muy elevados (5 mg/m³ por 8 horas) de cadmio puede ser letal para los humanos. Los efectos tóxicos con niveles más bajos (0,05 mg/m³) por periodos largos de tiempo, puede generar lesión renal, enfermedades pulmonares obstructivas, osteoporosis y enfermedades cardiovasculares.¹¹

Por otro lado, la Agencia Internacional para la Investigación sobre el cáncer (IARC) clasifica el cromo, plomo, cadmio y níquel en grupos tales como: grupo 1, es decir carcinógenos para seres humanos los cuales se encuentran presentes el Cd manifestando efectos en los pulmones, (Cr⁺⁶) y níquel, p efectos en la cavidad nasal - senos paranasales y en los pulmones;¹⁸ en el grupo 2A, los compuestos de plomo inorgánicos como probables carcinógenos ayudando a generar cáncer en el estómago.¹⁸ por último,El plomo elemental y el inorgánico en el grupo 2B, es

decir, posible agente cancerígeno en humanos. Adicionalmente el plomo, arseniato de plomo, cromato de plomo, dióxido de plomo y sulfato de plomo se encuentran en la lista de sustancias químicas peligrosas y tóxicas regulada por la EPA.

Si los metales pesados exceden los umbrales de exposición y absorción logran ser un riesgo potencial para la salud pública.¹⁵ por ejemplo, los límites máximos de metales pesados en compost para libre utilización según la EPA (*Environmental Protection Agency*) son: Cd (3 ppm), Cr (50 ppm), Pb (150 ppm) y Ni (60 ppm); NCh 2880 (*Norma Chilena Oficial 2880*) son: Cd (2 ppm), Cr (120), Pb (100 ppm) y Ni (20 ppm); NTC 5167 (*Norma Técnica Colombiana 5167*) son :Cd (39 ppm), Cr (1200 ppm), Ni (420 ppm) y Pb(300 ppm); en Austria para la agricultura ecológica los umbrales son: Cd (0.7ppm), Cr (70 ppm), Ni (25 ppm) y Pb (45 ppm).¹⁴⁻¹⁷

Una de las limitaciones y el riesgo de uso del *compost* en actividades agrícolas está relacionada con la presencia de metales pesados. Cuya toxicidad es el mayor factor a tener en cuenta debido a los efectos negativos a largo plazo en la cadena trófica.¹⁹

Con el presente trabajo se implementó la metodología analítica en el laboratorio de Investigación de la Universidad Santo Tomás, para determinar el contenido de metales pesados como cadmio (Cd), cromo (Cr), níquel (Ni) y plomo (Pb) en muestras de compost utilizando el método de espectroscopia de absorción atómica en llama para establecer la calidad de los abonos comerciales frente a la norma NTC 5167:2011.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 OBJETIVO GENERAL

Implementar una metodología analítica para evaluar los niveles de cromo (Cr), cadmio (Cd), níquel (Ni) y plomo (Pb) en muestras de abonos comerciales, empleando espectroscopia de absorción atómica en llama.

1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implementar una metodología analítica en el laboratorio de investigación de la universidad Santo Tomás para la determinación de cromo, níquel, plomo y cadmio en muestras de abonos.
- Determinar los niveles de cromo, níquel, plomo y cadmio en las muestras abonos comerciales y comparar los resultados obtenido con los límites permisibles establecidos en Norma Técnica Colombiana NTC 5167:2011, Materiales Orgánicos Utilizados como Fertilizantes o Acondicionadores de Suelos.
- Diseñar un sistema, de digestión reflujo óptimo y eficiente para el análisis de cromo, níquel, plomo y cadmio en abonos orgánicos comerciales.

2. MARCO REFERENCIAL

2.1 MARCO TEÓRICO

Colombia cuenta con el decreto 1045 de 2003 donde hace relación al plan de manejo adecuado de los residuos sólidos para su aprovechamiento y recuperación, su propósito fundamental es racionalizar el uso y consumo de las materias primas provenientes de los recursos naturales, reducir la cantidad de residuos a disponer finalmente en forma adecuada y disminuir los impactos ambientales. Como formas de aprovechamiento se consideran, la reutilización, el reciclaje, compostaje, lombricultura, generación de biogás y la recuperación de energía.²⁰

2.1.1 Aprovechamiento de los residuos sólidos orgánicos

El máximo aprovechamiento de los residuos sólidos orgánicos ayuda a minimizar las basuras, contribuye a conservar y reducir la demanda de los recursos naturales, disminuir el consumo de energía, preservar los sitios de disposición final y así mismo reducir la contaminación ambiental.

El aprovechamiento de los residuos sólidos orgánicos tiene varias alternativas como, por ejemplo, alimentación animal, el compostaje, lombricultivo, generación de biogás, incineración con producción de energía y biofertilizantes.¹⁹

Aproximadamente el 53,3 % de la basura que se depositan en el relleno sanitario el carrasco de Bucaramanga es materia orgánica (residuos de alimentos, jardín, madera, plumas), la cual podría reutilizar como abono o mediante la lombricultura. La técnica de compostar consiste en que las bacterias y microorganismos transforman los vegetales, restos de alimentos, papel y residuos de jardines en unos compuestos enriquecidos para abonar el suelo.

Para una buena producción agropecuaria es fundamental la cantidad y calidad de la materia orgánica en los suelos, debido a que su función es: aportar al suelo los nutrientes necesarios para el crecimiento de la planta, activación biológica, el aporte de alimento para los microorganismos, mejorar su estructura, aumentar la capacidad de retención de agua, aumentar la temperatura, aumentar la fertilidad potencial, disminuir la compactación y reducir las pérdidas de suelo por la erosión causada por el agua y el viento.²¹

La cantidad de metales pesados presentes en el compost puede variar de acuerdo con las características de los residuos, los cuales están relacionados con actividades industriales y con la no separación en la fuente de los residuos

orgánicos y metálicos. Los metales más comunes son el cobre, zinc, cadmio, plomo, cromo, níquel, mercurio y cobalto.¹⁹ Los límites máximos permisibles que deben cumplir estos elementos en los abonos orgánicos, medidos en mg/Kg, son presentados en el Tabla 1.

Tabla 1. Límites máximos permisibles de metales pesados presentes en productos obtenidos a partir de la estabilización de residuos vegetales, animales o residuos sólidos urbanos¹³

Elemento	Límite máximo Permissible mg/Kg
Arsénico	41
Cadmio	39
Cromo	1200
Mercurio	17
Níquel	420
Plomo	300

2.1.2 Toxicidad de los metales pesados

- **Cromo (Cr)**

El Cr es un elemento químico de número atómico 24, se encuentra en el grupo VIB de la tabla periódica y su peso atómico es 51,996. Tiene cuatro isótopos estables: ⁵⁰Cr, ⁵²Cr, ⁵³Cr, ⁵⁴Cr y varios estados de oxidación que van desde ⁻² a ⁺⁶. Sin embargo, solo

El Cr (III) que es un micronutriente importante en la actividad biológica de la insulina y el Cr (VI) que es altamente tóxico, teratogénico y mutágeno.²² son los que predominan en el medio ambiente.²³

El Cr entra al medio ambiente a través de fuentes naturales, se encuentra en rocas ígneas de grano, piedra caliza, arenisca, roca ígnea balsáltica, en los minerales crocoita, como cromato de plomo y en la cromita (FeCr₂O₄).²³ y por vías antropogénicas las cuales que están relacionadas con los lixiviados de los residuos mineros, derrames y fugas de procedimientos de las industrias metalúrgica, de petróleo, curtiembre de tintes, las fábricas textiles, de cromato, de acero, lodos de depuradoras, galvanoplastia, plantas de aleación, preservación de madera, fertilizantes fosfatados, y celulosa,²⁴ plantas eléctricas de carbón, quema de combustibles, producción de cemento, cubiertos, y elementos decorativos. También lo encontramos en la industria aeronáutica y aeroespacial.

En los barcos se utilizan aleaciones de cobre-níquel-cromo por que requieren resistencia a la corrosión.²⁵ Otras fuentes antropogénicas importantes de Cr en el medio ambiente incluye la utilización de cromato de plomo (PbCrO_4), pigmento usado en la pintura de color amarillo en la demarcación de los carriles y el ácido crómico (H_2CrO_4) que se utiliza como fungicida e insecticida, generalmente para tratamientos de protección de la madera.²³ Otras exposiciones al Cr se producen a partir de las emisiones de los automóviles y el humo de cigarrillo²².

Los efectos agudos después de la ingesta de dosis altas de cromo hexavalente son las lesiones renales.²⁶ La exposición dérmica y por inhalación de forma crónica conduce a la ulcera y perforaciones del tabique nasal.²⁶

La IARC relaciona el cromo según el riesgo para los seres humanos como: cromo metálico y los compuestos de cromo (III) en el grupo 3 y se clasifican como compuestos no carcinógenos en seres humanos; el cromo (VI) en el grupo 1 y se considera carcinógeno.^{27,28} Además, se reporta que la exposición al cromo (VI) ocasiona cáncer en la cavidad nasal - senos paranasales y en los pulmones.¹⁸

El exceso de Cr en las plantas provoca la inhibición del crecimiento, clorosis²⁹ en la hojas jóvenes, desequilibrio de nutrientes, marchitamiento de la copa, lesiones en la raíz, alteraciones en el proceso de germinación, así como en el crecimiento de las raíces, los tallos y las hojas.^{11,30,31}

• Plomo (Pb)

El Pb es un elemento químico de número atómico 82, se encuentra en el grupo IVA de la tabla periódica y su peso atómico es 207.19. Es un elemento no esencial que se forma de manera natural en la corteza terrestre.^{32,33}

El plomo se encuentra de forma natural en los desgastes de los depósitos de los minerales de Pb, las erosiones del suelo y las emanaciones volcánicas. Se encuentra en los minerales como la galenas (PbS), siendo la principal fuente de producción de Pb³⁴, la cerusita (PbCO_3) y la anglesita (PbSO_4);. Entre las principales fuentes antropogénicas del Pb tenemos las municiones, cubiertas de cable, piezas de fundición, tuberías de agua, láminas de plomo, aditivos de gasolina, pinturas para la casa, soldaduras de latas de alimentos o bebidas, cerámica vidriada y humo de tabaco.³² Además, también se encuentra como acetato de plomo, que se utiliza en el teñido e impresión de telas de algodón, en barnices, pigmentos de cromo, la fabricación de pesticidas, pinturas antiincrustantes, reactivos analíticos, tintes para el cabello, astringentes e hidrófugos, impresión textil, proceso de grabado, sensibilizador fotográfico, baterías, pintura protectora de hierro o acero, barnices, colorantes de caucho y pigmentos en tintas de impresión. También se utiliza el tetróxido de plomo (Pb_3O_4) en cremas y ungüentos.³⁵

La intoxicación aguda por Pb ocurre después de una exposición respiratoria a altas concentraciones (>40mg/dl). Puede producir síntomas como cólicos, calambres, debilitamiento muscular, depresión, encefalopatía, insuficiencia renal y síntomas gastrointestinales.³⁵⁻³⁷ Por otra parte, los principales síntomas por toxicidad crónica son la anemia, la parálisis de los nervios motores periféricos, daño renal, la esterilidad tanto en hombre y mujeres, el desarrollo anormal del feto, el desarrollo neurológico anormal y efectos adversos sobre el corazón.³⁵ El Pb puede causar neurotoxicidad, nefrotoxicidad y efectos nocivos sobre los sistemas hematológicos y cardiovasculares, además, causa inhibición de las enzimas, alteración del ADN, mutación, aberraciones cromosómicas, cáncer y defectos de nacimiento. Igualmente, se considera que la exposición al Pb ha sido relacionada con mayor incidencia en algunos tipos de cáncer como el cáncer de estómago, pulmón y vejiga.³²

La IARC clasifica en el grupo 2A los compuestos de plomo inorgánicos como probables carcinógenos^{25,31} y el Pb elemental y el inorgánico en el grupo 2B, es decir, posible agente cancerígeno en humanos y sería uno de los factores que ayudaría generar cáncer en el estómago¹⁷. Los El Pb, arseniato de plomo, cromato de plomo, dióxido de plomo y sulfato de plomo se encuentran en la lista de sustancias químicas peligrosas y tóxicas regulada por la EPA.

El Pb ejerce un efecto adverso sobre la morfología, los procesos de crecimiento y de fotosíntesis, en las plantas causa inhibición de la actividad de las enzimas, alteraciones en la permeabilidad de la membrana y altera la nutrición mineral.³⁰

• **Níquel (Ni)**

El Ni es un elemento metálico de número atómico 28, se encuentra ubicado en el grupo VIII B de la tabla periódica y su peso atómico es 58,71. Se conocen cinco isótopos naturales, pero solo ⁵⁸Ni y ⁶⁰Ni son los más abundantes.³⁸

El Ni se produce en la corteza terrestre en aproximadamente 0.01%, se encuentra principalmente combinado con minerales de sulfuro, óxido y silicato. Las erosiones y los volcanes ayudan a la distribución natural del Ni en el ambiente. En Ni también se encuentra en el fondo de los océanos. El centro de la tierra está compuesto de 6% de Ni.³⁹

Es un metal importante en la industria moderna y se utiliza en galvanoplastia, electroformación, producción de baterías de níquel-cadmio y equipos electrónicos. También, las aleaciones de Ni, como el acero inoxidable, se utilizan en la producción de herramientas, maquinaria, armamento, electrodomésticos, monedas, joyas, prótesis médicas,³⁸ catalizadores, fundición y cerámica.⁴⁰ Otra fuente de contaminación de Ni en el ambiente es la producción y procesamiento de este mismo. La quema de combustibles fósiles produce la mayor contribución de compuestos de Ni en el aire.³⁸ también podemos encontrar altas cantidades de

Ni en alimentos como verduras (espinacas), cacao y frutos secos.^{38,40} El tabaco también contribuye a la absorción de 0.023mg de Ni al día (40 cigarrillos al día).⁴⁰

Los efectos más comunes en los seres humanos por toxicidad aguda es la reacción alérgica por contacto y dermatitis. Algunas personas expuestas al Ni por inhalación pueden sufrir ataques de asma. La toxicidad por ingesta en agua puede ocasionar efectos como dolor de estómago, alteraciones en la sangre y efectos en los riñones. Los efectos por toxicidad crónica son la bronquitis crónica, disminución de la función pulmonar, cáncer de los pulmones y senos nasales, sinusitis crónica, rinitis crónica, faringitis crónica, neumoconiosis y fibrosis.^{39,41,17}

La IARC clasifica los compuestos de Ni en el grupo 1, es decir, carcinógenos para los seres humanos; y el Ni metálico y las aleaciones como posiblemente carcinógeno para los seres humanos, grupo 2B.^{27,28}

El exceso de Ni²⁺ en el suelo provoca diversas alteraciones fisiológicas en las plantas y diversos síntomas de toxicidad tales como la clorosis y la necrosis.³⁰

• Cadmio (Cd)

El Cd es un elemento químico del grupo 12 de la tabla periódica, no se degrada y su liberación continua al medio ambiente es una preocupación cada vez mayor por la entrada a la cadena alimentaria.¹⁸

Las principales fuentes de Cd son: las industrias productoras de Cd y Zn, minería, la refinera, galvanoplastia, baterías, plásticos, pigmentos, cerámicas y vidrios.⁴² El Cd se encuentra en las baterías de níquel-cadmio y sus aplicaciones son en los utensilios sin cable de alimentación como por ejemplo, los teléfonos celulares, cámaras de video, computadoras portátiles y juguetes.⁴²

La intoxicación aguda por la ingesta de altas concentraciones de Cd (> 50 mg/Kg) en bebidas y comidas contaminadas causa irritación severa del epitelio gastrointestinal. Los síntomas que se presentan después de una intoxicación aguda son náuseas, vómito y dolor abdominal. La inhalación de vapores de Cd o v por calentamientos de materiales que contienen Cd pueden producir neumonitis aguda con edema pulmonar. La inhalación de niveles muy elevados (5 mg/m³ por 8 horas) de Cd puede ser letal para los humanos. Los efectos tóxicos con niveles más bajos (0,05 mg/m³) por periodos largos de tiempo, puede generar una lesión renal, enfermedades pulmonares obstructivas, osteoporosis y enfermedades cardiovasculares.¹¹ La IARC considera el Cd como carcinógeno para los seres humanos en el grupo 1, produciendo efectos en los pulmones.^{27,28}

El Cd es tóxico para las células de las plantas, incluso a bajas concentraciones. Interfiere con la absorción de nutrientes, transporte y uso del agua. Se acumula en la capa superior del suelo y su disponibilidad en las plantas es mayor en suelos

ácidos.⁴³ El Cd se puede acumular en cualquier parte de la planta, causando disminución en el crecimiento, clorosis y epinastia en las hojas. Este metal pesado también altera la estructura del cloroplasto y reduce la tasa de fotosíntesis, conductancia estomática y transpiración de la hoja.⁴³

2.1.3 Normatividad

El contenido de metales pesados presentes en *compost* es una de las mayores preocupaciones en los países desarrollados. Los niveles máximos permitidos de estos elementos en *compost* varían de un país a otro. En la (Tabla 2) se presentan las legislaciones específicas en los países de Chile, España, Canadá y Colombia.

Tabla 2. Límites máximos (mg/Kg) de metales pesados en *compost* en diferentes países

Metal	Colombia ¹³	Chile ⁴⁴			España ⁴⁵			Canadá ⁴⁶		
		Compost	Compost de lodo	Compost orgánico	Clase			Clase		
					I	II	III	A	AA	B
Cd	39	2	8	1	0,7	2	3	3	3	20
Cr	1200	120	600	60	70	250	300	210	210	1060
Ni	420	20	80	10	25	90	100	62	62	180
Pb	300	100	300	50	45	150	200	150	150	500

2.1.4 Espectroscopía de absorción atómica

La espectroscopía de absorción atómica (AAS) consiste en determinar la concentración de un elemento por medio de la radiación visible o ultravioleta que pueden absorber los átomos en estado gaseoso.⁴⁷

La absorción atómica se fundamenta en la ley de Lambert-Beer, que es principalmente la medida de la absorbancia, siendo esta proporcional a la concentración de la muestra (c), a la absorbancia (b) y al coeficiente de extinción molar (ϵ) como se observa en la ecuación 1.⁴⁸

$$\text{Ec 1: } A = \epsilon \cdot c \cdot b \text{ Ecuación de Lambert-Beer}$$

El equipo de absorción atómica en llama (Figura 1) se caracteriza por utilizar un mechero de premezcla, donde la muestra se nebuliza mediante la mezcla del combustible y el oxidante, luego se pasa por la llama donde ocurre la atomización. En la llama ocurre un conjunto de procesos como son la desolvatación, volatilización, disociación e ionización^{47,48}.

Figura 1. Equipo de absorción atómica Thermo Solar ICE 300, disponible en el laboratorio de investigación de la universidad Santo Tomás, Bucaramanga.



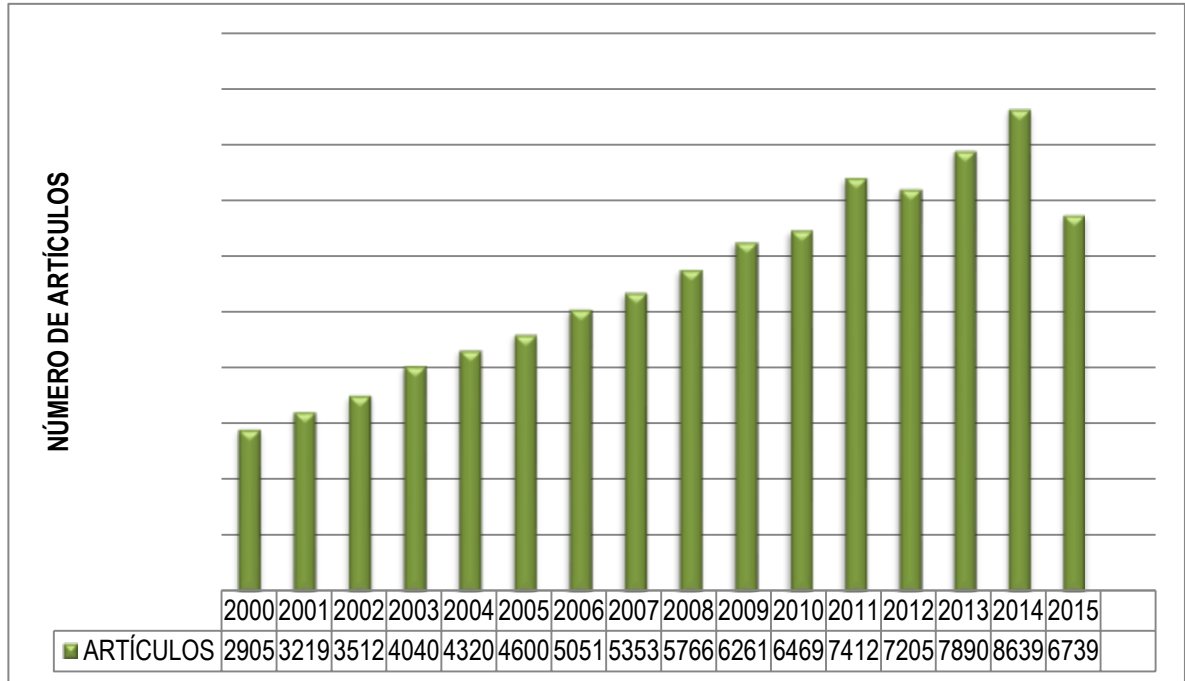
Fuente: Autora

2.1.5 Análisis cuantitativo de los metales pesados

Los metales pesados están siendo estudiados debido a su gran toxicidad, en la Figura 2 se muestra la evaluación de la actividad científica desde el año 2000 hasta el 2015, usando como criterio la palabra “heavy metals” con la ecuación de búsqueda: (TITLE-ABS-KEY (“heavy metals”) AND DOCTYPE (ar) AND PUBYEAR >2000), Se empleando la base de datos scopus y la fecha de búsqueda el 04 de noviembre de 2015.

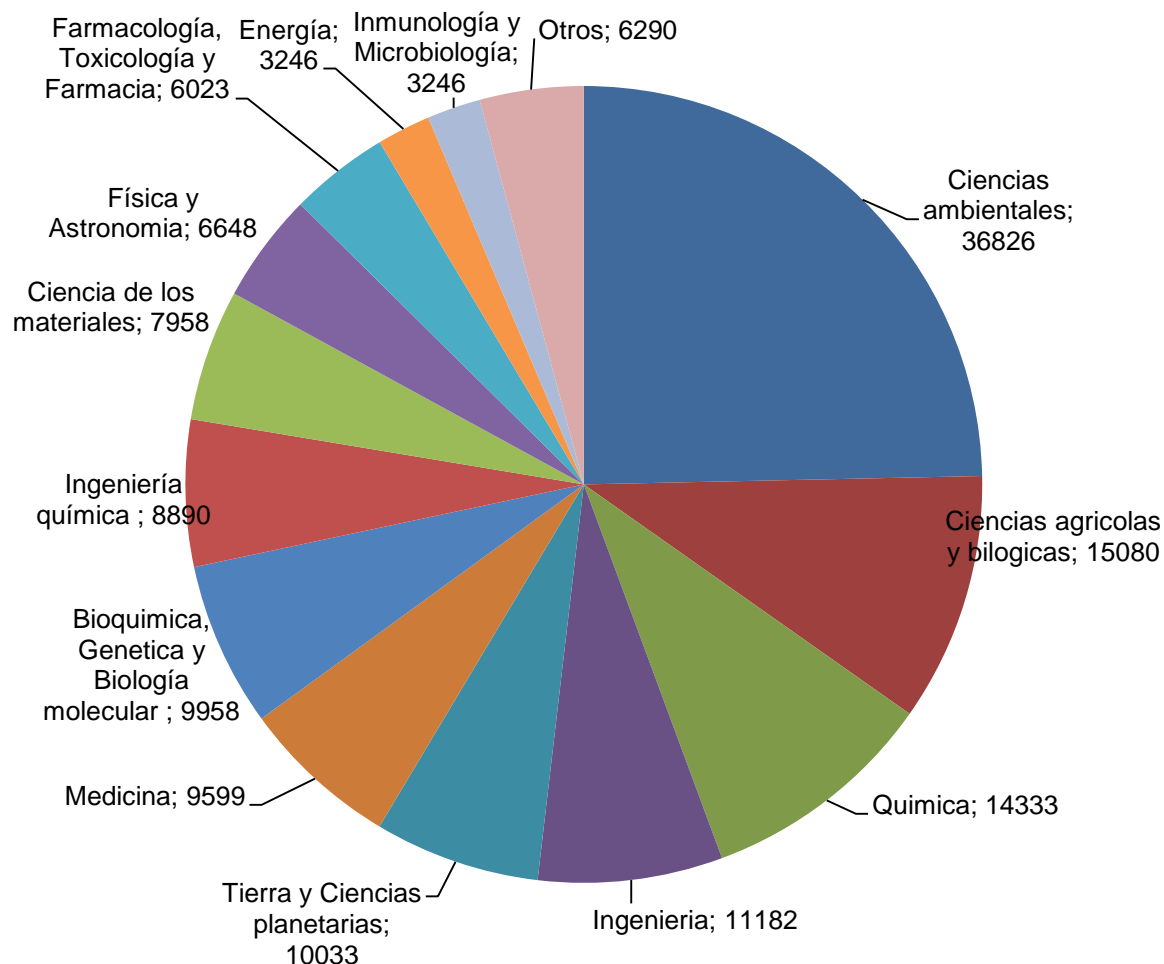
En el transcurso de 2000- 2015 se encontraron 89,381 artículos relacionados con el tema. Se evidencia una tendencia creciente en el número de trabajos sobre metales pesados, el año con mayor productividad fue el 2014 con 8639.

Figura 2. Dinámica científica relacionada con el estudio de metales pesados, durante el período 2000-2015. Scopus (Elsevier,B.V. 2015)



En cuanto al área de interés o de aplicación de los metales pesados, se tiene que en el área de las ciencias ambientales presentan el mayor número de registro (36826), seguida las ciencias agrícolas y biológicas (15080), como se puede apreciar en la figura 3.

Figura 3. Áreas de interés del estudio de los metales pesados durante el periodo 2000-2015. Scopus (Elsevier.B.V. 2015)



2.1.6 Análisis estadístico

La implementación de un método es importante ya que un resultado analítico debe ser lo suficientemente confiable para tomar una decisión, por lo tanto el rendimiento del método y la incertidumbre deben tener un determinado nivel de confianza; para esto se utilizan unos parámetros estadísticos de vital importancia para la verificación de resultados, aplicando los siguientes conceptos:⁴⁹

Precisión: Indica la medida del error aleatorio, es decir el grado de unanimidad entre los datos que se han obtenido de una misma manera. Este parámetro contiene dos niveles importantes para su evaluación que son: la repetitividad que se da en las mismas condiciones del método en un intervalo de tiempo definido y la reproducibilidad expresa la similitud de resultados entre distintos analistas o laboratorios.⁴⁹

Exactitud: Es la aproximación entre el valor obtenido experimentalmente y el valor real obtenido en la literatura.⁴⁹

Coeficiente de variación: Es la desviación estándar dividida por la media, entre más pequeño es el coeficiente de variación, más precisa son las medidas.

Límite de detección: Es la mínima concentración que se detecta a un nivel de confianza otorgado, es decir depende de la relación entre la señal analítica y el valor de las diferentes señales que presenta el blanco.⁴⁹

Límite de cuantificación: Es la menor concentración de analito que se detecta y da una señal mayor que el blanco.⁴⁹

Linealidad: Hace referencia a la proporción entre la concentración y la señal que da el instrumento y se verifica mediante el método que se esté trabajando.⁴⁹

Validación: Verificación de determinados parámetros de un método en la que los requisitos demuestran que el método es verídico y confiable.⁴⁹

Incertidumbre: Parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores en el método; se evalúa a partir de la distribución estadística de la cantidad de valores de una serie de mediciones que se pueden caracterizar a partir de sus desviaciones.⁵⁰

Error aleatorio: Es el error que se produce debido a efectos analíticos durante el proceso de medición, en su mayoría son numerosos y pequeños.⁵⁰

Intervalo de trabajo: Es el intervalo entre el nivel más bajo y más alto de concentración. Ha sido demostrado que puede ser determinado con la precisión y exactitud requeridas para una determinada matriz.⁵⁰

Porcentaje de recuperación: Es la capacidad de un procedimiento analítico para determinar cuantitativamente una especie química que ha sido adicionada a una muestra.⁵⁰

Sensibilidad: Es la medida de la capacidad de diferenciar pequeñas variaciones en la concentración del analito, dependiendo principalmente de dos factores importantes como la pendiente de la curva de trabajo y la reproducibilidad del método.⁵⁰

Grados de libertad: Se refiere al número de desviaciones independientes que se utilizan en un método.⁵⁰

Prueba *t-student*: Esta prueba permite comparar las medias de dos grupo de datos y determinar si entre estos parámetros las diferencias son estadísticamente significativas.⁵⁰

2.2 MARCO DE ANTECEDENTES

Se cree que la contaminación de la cadena trófica con metales pesados a través del compost depende del material base con el que se prepara, y la concentración final de los metales.⁵¹ Grandes cantidades de *compost* se utilizan en la agricultura para satisfacer las necesidades de nitrógeno y materia orgánica en los cultivos.

García, H; Morán, H; Zauahre, M, en el año 2006, evidenciaron diferencias en la concentración de metales pesados tanto a nivel de las técnicas de digestión como a nivel de las soluciones ácidas empleadas. Compararon la técnica de digestión abierta y la cerrada, obtuvieron que las concentraciones más altas de metales fue al utilizar la técnica de digestión cerrada en reactores de alta presión (Bombas tipo parr) y la solución digestora para extraer altos niveles de Cd, Cr y Pb fue HNO₃/HClO₄. El contenido de metales pesados según los sistemas de digestión fueron: digestión abierta: Cd (3,42 mg/kg), Cr (32,02 mg/Kg), Ni (15,53 mg/Kg) y Pb (60,63 mg/Kg), y digestión cerrada: Cd (6,80 mg/kg), Cr (72,81 mg/Kg), Ni (76,46 mg/Kg) y Pb (304,29 mg/Kg),⁵²

Un estudio realizado por Chen,G; Zeng, G, en el año 2008 , reporta que la concentración total de Pb aumentaron en el suelo después de la adición del *compost*. Los niveles de Pb en los tejidos de tomate, calabaza y albahaca también se vieron afectados por la enmienda orgánica. Se encontró el aumento en los niveles de Ni, Cd y Cr en suelos arenoso neutro y las concentraciones de Ni, Cd y Pb en las hojas de tomate y arándano.⁵¹ En el delta del río perla en el sur de China, las concentraciones de Pb en los suelos agrícolas son un 20% superior a los de los suelos naturales.⁵³

Por otra parte, Achiba, W; Gabteni, N, en el año 2009 llevaron acabo un experimento en la granja del instituto nacional agronómico de Túnez en mornag, el cual se realizó por medio de cuatro grupos repetitivos con seis tratamientos diferentes. Los tratamientos fueron: control, el *compost* de residuos sólidos urbanos aplicado con tres cantidades diferentes: 40 t/ha, 80 t/ha y 120 t/ha, y estiércol de granja a 40 t/ha y 120 t/ha. Las enmiendas orgánicas se aplicaron cada año entre 1999 y 2003. El suelo que fue utilizado para la realización del experimento no contaba con presencia de plantas con el fin de evitar cualquier interacción entre suelo y planta (por ejemplo: absorción de metal por la raíz), por lo tanto, las propiedades del suelo solo fueron influenciadas por los factores climáticos y la incorporación de las enmiendas orgánicas. Como resultado se encontró que la adición del estiércol aumenta el contenido de Cu, Zn y Cd en la capa superficial del suelo. Por otra parte, la incorporación de *compost* aumentó significativamente el contenido de metales pesados, en particular el contenido de Cd, Pb, Zn y Cu en la capa superficial del suelo (Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd).⁸ La tasa masiva (120t/ha) causó mayor aumento de metales pesados en relación con el suelo control, es decir el suelo de control presento una concentración de Cd (1.2 mg/Kg), Pb (48.1mg/Kg), Ni (29 mg/Kg) y Cr (58 mg/Kg) y transcurridos los 5 años la concentración de los metales en el suelo aumento después de la aplicación de

compost (120/ha), cd (2.8 mg /kg), Pb (97.1 mg/Kg), Ni (37.5 mg/Kg) y Cr (63.5 mg/Kg).⁸

Igualmente, Illeva, V; Walter, I y Cala, V, en el año 2011 realizaron un estudio sobre los “niveles de metales pesados, el cual se llevó a cabo en un área degradada localizada en San Martín de la Vega de la comunidad de Madrid (España). Los abonos que se emplearon son el biosólido utilizado de la planta depuradora de aguas residuales de la China (Madrid) y residuos sólidos urbanos que corresponden a la fracción orgánica compostada de las basuras domésticas. En el nivel superficial del suelo de control la concentración de metales pesados es Cd (1.70 mg/Kg), Cr (69 Mg/Kg), Ni (24.8 mg/Kg) y Pb (60.4 mg/Kg). Al año de la aplicación de los residuos en la superficie se observó el incremento de los metales pesados con respecto al control, el cual se ve reflejado en aumento en el suelo tratado con residuos sólidos urbanos, Cd (3.94 mg/Kg), Cr (70 mg/Kg), Ni (25.6 mg/Kg) y Pb (124 mg/Kg).¹⁷

En el 2012, Calero, B; Muñiz, O; Rodríguez, M, realizaron una comparación de dos métodos de extracción de metales pesados en abonos orgánicos, sustratos y plantas cultivadas en organopónicos, el primero fue la mineralización con agua regia (HNO_3/HCl), el segundo una mezcla triácida con ácido fluorhídrico (HF) para disolver los silicatos y para oxidar los altos contenidos de materia orgánica utilizaron una mezcla de ácido perclórico y nítrico ($\text{HClO}_4/\text{HNO}_3$). De acuerdo a los resultados el primer método extraer menos cantidad de Pb (18,7mg/Kg) y Ni (97.3 mg/Kg) que el segundo Pb (66.5) y Ni (196,2 mg/Kg).⁵⁴

3. DISEÑO METODOLÓGICO

En el presente trabajo de grado se utilizó el protocolo del IDEAM “Determinación de Metales Pseudototales en Suelos y Bioabonos y Metales Totales en Forrajes, por Espectrofotometría Atómica - Llama Directa, Espectrofotometría Atómica – Horno de Grafito y Emisión por Plasma – (Digestión Abierta a Reflujo) y la NTC 5167 “Productos para la industria agrícola usados como abonos o fertilizantes y enmiendas o acondicionadores del suelo.

3.1 RECOLECCIÓN DE LA MUESTRA, PREPARACIÓN Y DETERMINACIÓN DE HUMEDAD

Las muestras de abonos fueron adquiridas en diferentes viveros ubicados en el área metropolitana de Bucaramanga. Para la selección de las muestras se tuvo en cuenta que la composición del compost sea diferente en cada una (gallinaza, turba, lombrinaza y residuos vegetales). U las muestras de abonos bajo estudio, se maceraron y se tamizaron por separado. Finalmente se almacenaron en bolsas plásticas con cierre hermético. A cada muestra se le determinó el porcentaje de humedad empleando un analizador de humedad MB45 marca OHAUS (Figura 4); se pesó 0.5 g de la muestra de interés y se dejó durante 6 minutos a una temperatura de 70 °C o hasta que el porcentaje de humedad se estabilizo.

Figura 4. Analizador de humedad OHAUS MB45



Fuente: Autora

Los resultados se reportaron en muestra seca (C_{ms}), para eso se determinó utilizando las ecuaciones del cuadro 1.

Cuadro 1. Factores para la determinación de metales pesados en abonos

Factores	Procedimiento
<p>Concentración del metal en la muestra húmeda</p>	<p>Ec 2. $C_{MH} = \frac{C_m * V}{P_{mh}}$ Dónde: C_m: Concentración del metal en la digestión V: Volumen en la que se aforó la muestra del abono después del proceso de digestión P_{mh}: Peso de la muestra con humedad</p>
<p>Porcentaje de humedad</p>	<p>Ec 3. $H = \frac{P_{mh} - P_{ms}}{P_{mh}} * 100$ Dónde: P_{mh}: Peso de la muestra del abono húmeda P_{ms}: Peso de la muestra del abono seca</p>
<p>Concentración del metal en la muestra seca</p>	<p>Ec 4. $C_{ms} = C_{MH} * \left(\frac{100}{100 - H} \right)$ Dónde: C_{MH}: Concentración del metal en la muestra húmeda H: Porcentaje de humedad de la muestra</p>

3.2 DETERMINACIÓN DE Cd, Pb, Cr Y Ni EN MUESTRAS DE COMPOST

Para la digestión de las muestras se tuvo en cuenta la Norma Técnica Colombiana NTC 5167 “*Productos para la industria agrícola. Productos orgánicos usados como abonos o fertilizantes y enmiendas o acondicionadores de suelo*”, el numeral 6.6.3.3.2 .¹³

La mineralización de las muestras se hizo por vía húmeda y se utilizó una mezcla de ácido nítrico (HNO₃) y ácido perclórico (HClO₄). El montaje que se implementó para la digestión fue un sistema de reflujo asistido a microondas y una trampa de gases *scrubber*.

El procedimiento consistió en pesar 0,5 gramos de muestra de abono en un balón fondo redondo de 100 mL, se adicionó 5 mL de HNO₃ y se llevó al horno microondas por 3 minutos. Se dejó enfriar la solución y se adicionaron 3 mL de ácido perclórico, se llevó la solución por 6 minutos en el microondas. Se enfría, se adicionan 10 mL de agua desionizada y se deja en el microondas por 2 minutos. Finalmente se filtra la muestra y se lleva a un volumen final de 25 mL.¹³

De igual forma se realizó una digestión a reflujo tradicional para poder evaluar la confiabilidad del sistema a reflujo con microondas en cual fue implementado en el laboratorio de química ambiental de la Universidad Santo Tomás. Los reactivos utilizados para la digestión tradicional fueron ácido nítrico 65% (Honeywell) y ácido perclórico 65% (Carlo Erba).

3.3 TÉCNICA ANALÍTICA

Para el análisis de cadmio, cromo, plomo y níquel en abonos orgánicos se empleó la técnica de espectroscopía de absorción atómica en llama, utilizando un espectrofotómetro marca *Thermo Solar Ice 3000*, para la cuantificación de los metales en estudio se realizaron curvas de calibración empleando patrones de referencia. Los patrones de referencia se prepararon a partir de un patrón de estándar certificado (Panreac) de 1000 ppm de Cd, Pb, Ni y Cr..

Para la implementación de la técnica analítica se tuvieron en cuenta parámetros estadísticos como: rango lineal, límite de detección, límite de cuantificación, desviación estándar, prueba *t-student* y porcentaje de recuperación.⁵⁵

Los parámetros que se utilizaron para la determinación de los analitos de interés fueron los recomendados en el manual del programa SOLAAR del equipo (cuadro 2).

Cuadro 2. Parámetros de operación del equipo de absorción atómica por llama

Lámpara	Cátodo hueco			
	Cd	Cr	Pb	Ni
Longitud de onda nm	228,8	357,9	283,3	232
Gas combustible (l/min)	Acetileno Flujo= 1,2	Acetileno Flujo=4,4	Acetileno Flujo=1,1	Acetileno Flujo=1,1
Gas oxidante (l/min)	Aire Flujo= 1,6	Oxidó nitroso Flujo= 1,6	Aire Flujo= 1,6	Aire Flujo= 1,6
Mechero (mm)	50	50	50	50

3.4 IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO

Para la implementación de la técnica analítica en el laboratorio de investigación de la Universidad Santo Tomás para el análisis de Cd, Cr, Pb y Ni presentes en abonos orgánicos, se tuvo en cuenta las recomendaciones por el IDEAM en la guía de referencia "*Determinación de metales pseudototales en suelos y bioabonos y metales totales en forrajes por espectrofotometría atómica-llama directa- digestión abierta a reflujo*".⁵⁶

Para la implementación se hizo una evaluación sistemática de los factores que influyen en los resultados a partir de las pruebas de repetitividad y reproductibilidad, así mismo se evaluó la incertidumbre del método a partir la linealidad, precisión, exactitud de los datos y la realización de la prueba *t-Student* para determinar el límite de detección y cuantificación con el fin de garantizar la confianza del método implementado.⁵⁵

El cálculo de los Parámetros límite de detección del método, límite de cuantificación, rango lineal y porcentaje de recuperación se realizó de la siguiente manera:

Límite de detección (LD): se analizaron 10 veces el blanco (agua acidulada al 2%) y se calculó el promedio, desviación estándar, intervalo lineal, coeficiente de variación y el porcentaje de error. Para la prueba *t-student*, se calculó el valor mínimo, valor máximo, T bajo, T alto, y estos datos se compararon con el valor de la distribución t al 99% (Para 10 datos es 2,76) y el valor t para n-1 grados de libertad (para 10 datos es 3,25) (Anexo A y B).^{56,55}

Límite de cuantificación: se añadió a la muestra blanco una concentración conocida del analito de interés y que fuera por encima del límite de detección; se analizaron 10 veces y se calculó el promedio, desviación estándar, coeficiente de variación, porcentaje de error. Para la prueba *t-student*, se calculó el valor mínimo, valor máximo, T bajo, T alto, y estos datos se compararon con el valor de la distribución t al 99% (Para 10 datos es 2,76) y el valor t para n-1 grados de libertad (para 10 datos es 3,25).^{56,55}

Linealidad: se debe tener en cuenta la proporcionalidad entre la concentración del analito y la señal producida por el equipo, se mide con el coeficiente de determinación R^2 .^{56,55}

Adicionalmente a las muestras de suelo se les calculó el porcentaje de recuperación adicionando un patrón conocido y se determinó la concentración en la muestra no adicionada y la concentración adicionada en la muestra y se expresó en porcentaje (Tabla 5)

Cuadro 3. Parámetros estadísticos para la implementación del método.

Parámetros estadísticos	Ecuaciones
Promedio	Ec 5. $\bar{X} = \frac{\sum n X_i}{n}$
Desviación estándar	Ec 6. $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$
Error relativo	Ec 7. $E_r = \frac{(C_T - C_E)}{C_T} \times 100$, Dónde: C_T : Concentración teórica C_E : Concentración experimental
T_{bajo}	Ec 8. $T_{bajo} = \frac{\bar{X} - min}{S}$, Dónde: min es el valor mínimo obtenido en el total de las muestras
T_{alto}	Ec 9. $T_{alto} = \frac{\bar{X} - max}{S}$, Dónde: máx es el valor máximo obtenido en el total de las muestras
Límite de detección del método	Ec 10. $LDM: \bar{X} + 3 \times S$
Porcentaje de recuperación	Ec 11. $\% R = \frac{C_F - C_U}{V_F} \times 100$ Dónde: C_F : Concentración del analito en la muestra adicionada C_U : Concentración del analito en la muestra no adicionada V_f : Volumen de adición $V_F = \frac{C_P * V}{V_A}$ C_P : Concentración patrón V : volumen de adición V_A : volumen aforó muestra
Sesgo	Ec 12. $Sesgo = X - X_a $ Dónde: X = Valor de la concentración obtenida en los patrones preparados. X_a = Valor del patrón certificado

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 RECOLECCIÓN Y PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Las muestras que se utilizaron para desarrollar el presente proyecto fueron adquiridas en diferentes viveros ubicados en el Área Metropolitana de Bucaramanga (Figura 5). El número total de muestras que se analizaron fueron 10, cada muestra con una composición diferente.

La Muestra 1 es humus, sustancia compuesta por ciertos productos orgánicos de la naturaleza, principalmente de hojarasca y restos orgánicos de organismos, el humus es adquirido en un bosque del sector de Floridablanca.

Las muestras 2 es un abono de material vegetal el cual es fabricado en la Finca el Limonal de la Universidad Santo Tomás utilizan los residuos de las plazas de mercado, la muestra 3 también es un *compost* de material vegetal, y es un abono domestico; Las muestras 4, 5 y 6 son productos obtenidos de los desechos de las lombrices y se obtuvieron en el sector de Girón; Las muestra 7 y 8 son composta de gallinaza; la muestra 9 es turba la cual se adquirió en un local de la central de abastos de Bucaramanga; y la muestra 10 es un *compost* comercial que se obtuvo en un almacén de cadena.

Figura 5. Muestras de compost comerciales



Fuente: Autora

4.2 DETERMINACIÓN DE HUMEDAD

El porcentaje de humedad se determinó utilizando un analizador MB45 marca OHAUS (Figura 4); para el análisis se pesó 1.0 g de muestra con temperatura de 70 °C, durante un tiempo prolongado de acuerdo con cada muestra, teniendo en cuenta siempre que la humedad se estabilizara, se observa una línea de tendencia constante, lo que significa que el análisis ha finalizado y que la humedad ya es constante.

En la tabla 3 se puede observar que las muestras con mayor porcentaje de humedad son la 6, 4, 5 y 1, Las muestra 6, 4 y 5, son muestras de lombrinaza y obtuvieron un porcentaje de humedad de 68,15%, 59,89% y 47,11% respectivamente La muestra 1 es una muestra de humus y obtuvo un porcentaje de humedad de 41,58 %;. Por último la muestra 9 es un abono tipo turba presento 43,50% de humedad. Las muestras mencionadas anteriormente presentan un alto contenido de materia orgánica la cual se ve reflejada en el color oscuro.

Tabla 3. Porcentaje de humedad de las muestras.

Muestras	Tiempo (min)	% de Humedad
1	29	41,58
2	39	10,16
3	21	7,29
4	39	59,89
5	26	47,11
6	29	68,15
7	25	5,91
8	71	12,02
9	23	43,50
10	32	28,20

Fuente: Autora

Las muestras 2, 3, 7, 8 y 10 cuentan con un porcentaje de humedad bajo. Las muestras 2 y 3 obtuvieron un porcentaje de humedad de 10,16% y 7,29%, son abonos a base de materia vegetal; las muestras 7 y 8 obtuvieron un porcentaje de humedad de 5,91 % y 12,02% y son abonos orgánico-minerales. Por último la muestra 10 el abono comercial obtuvo un porcentaje de humedad de 28,20%.

Las muestras 7 y 8 son de origen animal por su contenido gallinaza. La muestra 7 obtuvo un porcentaje de humedad de 5,91% y la muestra 8 un porcentaje del 12,02% (Tabla 3). Se puede notar que estos abonos cumplen con uno de los requisitos establecido en la norma.

Las muestras restantes son de origen vegetal. Los abonos 2, 3 y 10 cumplen con lo establecido en la NTC 5167 con un porcentaje de humedad del 10,16%; 7,29%, 28,20% respectivamente. Cabe resaltar que la muestra 2 es abono elaborado en la finca el Limonal de la Universidad santo Tomás y cuenta con un porcentaje de humedad óptimo.

Por otro lado, las muestras 1, 4, 5, 6 y 9 superan el límite permisible (máximo 30%) obtuvieron un porcentaje de 41,58%, 59,89%; 47,11%; 68,15 %, 43,50%, no cumplen con la norma.

Para corroborar los resultados , se realizó una prueba por el método convencional el cual consiste en el secado de la muestra en la estufa, se dejó durante 24 horas a una temperatura de 70°C, la muestra que se utilizó para este análisis fue la 10 (Tabla 4).

Tabla 4. Determinación de humedad por el método convencional de la muestra 10.

	gramos (g)
Bandeja	7,7
muestra humedad	30,1
muestra seca + bandeja	29,24
muestra seca	21,54
Porcentaje de humedad	28,43
Porcentaje de error, %	0,81

Los resultados obtenidos en la balanza de humedad y por el método convencional para la muestra 10 tienen mucha cercanía, con un porcentaje de error aceptable 0,81% (< 10%) (Tabla 4), lo que significa que los resultados obtenidos por el método de la balanza son confiables.

Teniendo en cuenta que la humedad es un factor importante para el óptimo desarrollo de cualquier tipo de cultivo. Se verifica que las muestras de abonos contarán con un porcentaje de humedad aceptable, según la norma NTC 5167. Contenido de humedad para materiales de origen animal máximo 20%, contenido de humedad para materiales de origen vegetal máximo 30%.

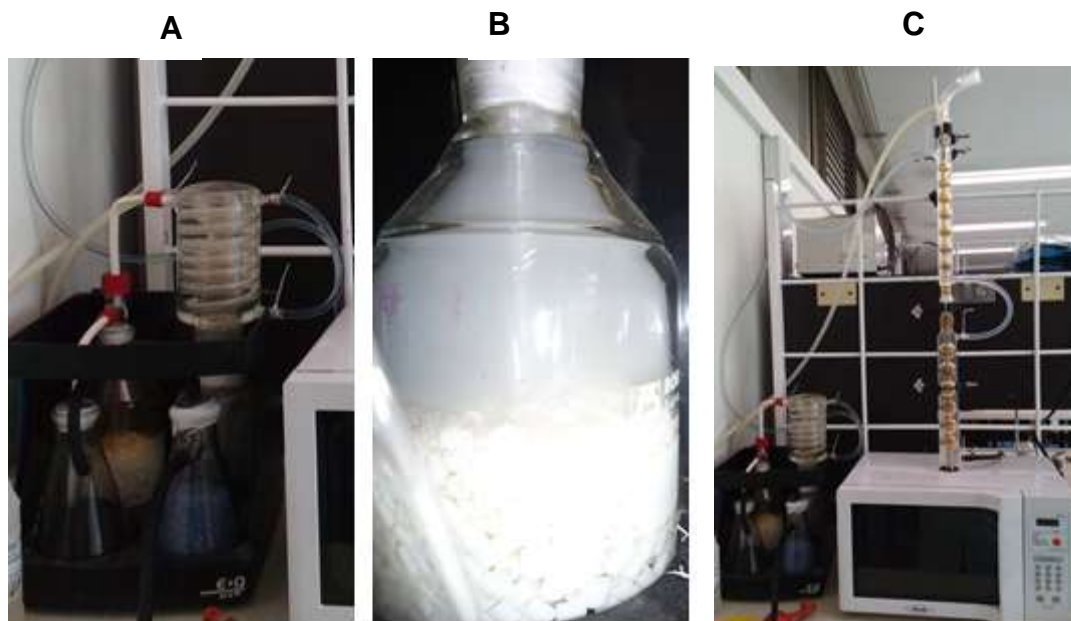
4.3 DETERMINACIÓN DE Cd, Pb, Cr Y Ni EN MUESTRAS DE COMPOST

La mineralización de las muestras se hizo por vía húmeda y se utilizó una mezcla de ácido nítrico (HNO₃) y ácido perclórico (HClO₄). Se seleccionó la mezcla de HNO₃/HClO₄ para la extracción de metales pesados en abonos, debido a que un estudio realizado por el Instituto Nacional de Ciencias Agrícolas en Cuba comparó la mineralización con agua regia (HNO₃/HCl) y la mineralización con una mezcla triácida (HF, HClO₄, HNO₃) y concluyeron que la utilización de agua regia en las

muestras de abono orgánico no es capaz de extraer totalmente aquellos metales asociados a los silicatos y a la materia orgánica.⁵⁴

En la realización de este proyecto no se utilizó ácido fluorhídrico (HF) por ser un compuesto químico altamente peligroso, irritante, corrosivo y tóxico. El $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ se utilizó por que ayuda a oxidar el alto contenido de materia orgánica que poseen las muestras y permite extraer mejor los metales pesados. El montaje que se utilizó para la digestión fue un sistema de reflujo acoplado a microondas y una trampa de gases *scrubber* (A). (Figura 6)

Figura 6. Sistema de digestión a reflujo asistido a microondas. Trampa de gases *scrubber* (A), Presencia de humos blancos (B) y vapores castaños (C)



Fuente: Autora

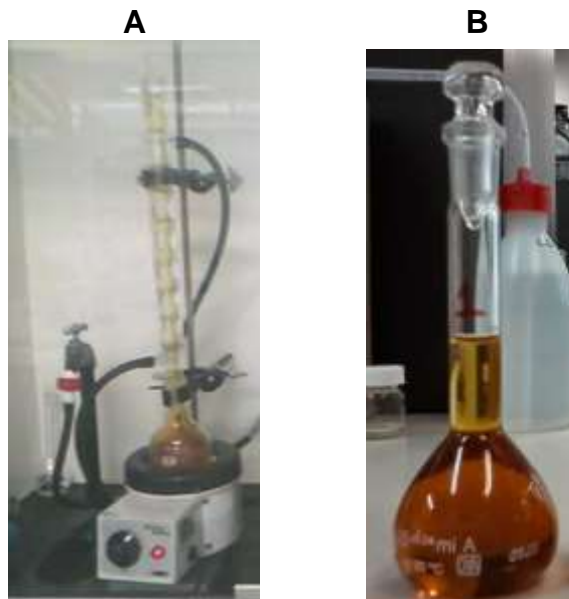
El procedimiento consistió en pesar 0,5 gramos de muestra de abono en un balón fondo redondo de 100 mL, se adicionó 5 mL de HNO_3 y se llevó al horno microondas por 3 minutos, notando la presencia de vapores castaños, lo que indica que la materia orgánica se oxidó. Se dejó enfriar la solución y se adicionaron 3 mL de ácido perclórico, se llevó la solución por 6 minutos más en el microondas, notando la presencia de humos blancos y densos. Se dejó enfriar y se adicionó 10 mL de agua desionizada y se dejó en el microondas por 2 minutos. Finalmente se filtró la muestra y se llevó a un volumen final de 25 mL.¹³

Una vez se realizó la digestión con $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$, se midió la concentración de los metales de interés en la matriz (C_m) por la técnica de absorción atómica en llama;

los resultados se reportaron en muestra seca (C_{ms}), para eso se determinó el porcentaje de humedad de los abonos (Tabla 3).

Por otra parte, para verificar los resultados de las concentraciones de los analitos en las muestras por la digestión a microondas, se realizó una comparación de la digestión asistida por microondas y digestión mediantereflujo tradicional (figura 7). La digestión asistida con microondas se realizó como se menciona anteriormente. El procedimiento para la digestión tradicional consistió en pesar 0,5042 g de muestra de abono en un balón de 100 mL, se adicionó 5 mL de HNO_3 y se llevó a ebullición por 2 horas aprox., luego se dejó enfriar la solución y se adicionaron 3 mL de $HClO_4$, se dejó en calentamiento la solución por 30 minutos, finalmente se dejó enfriar la solución y se adicionaron 10 mL de agua desionizada y dejando en ebullición 30 minutos más. La muestra que se utilizó para realizar el presente ensayo fue de *compost* de la universidad Santo Tomás..

Figura 7. Sistema de digestión a reflujo tradicional (A) y muestra de abono (B)



Fuente: Autora

Los resultados de la dos muestras de abono por digestión a reflujo acoplada a microondas y digestión a reflujo tradicional se observan en la tabla 5. El analito que se analizó para realizar la comparación de los dos sistemas de reflujo fue plomo (Anexo C).

Tabla 5. Comparación sistemas de digestión para la detección de metales pesados en abonos

	Digestión microondas	Digestión tradicional
Concentración (mg/L)	0,180	0,163
Peso muestra (gr)	0,511	0,504
Vol. Aforo (mL)	25	25
Concentración (mg/kg)	8,800	8,100
Porcentaje de error (%)	8,69	

Los resultados obtenidos en la lectura de las dos muestras de abono, demuestra que las mediciones realizadas son cercanas a la digestión tradicional de la muestra obtuvo una concentración de plomo (8,10 mg/Kg) y la digestión de la muestra en microondas (8,80 mg/Kg). En la tabla 8, se observa un porcentaje de error del 8,64 %, el cual se encuentra en un rango aceptable.

4.4 IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO Y DETERMINACIÓN DE Ni, Cr, Cd Y Pb EN MUESTRAS DE *COMPOST*

4.4.1 NÍQUEL (Ni)

La implementación de la técnica de espectroscopía de absorción atómica con llama para el análisis de níquel en el laboratorio de investigación de la Universidad Santo Tomás se hizo siguiendo la metodología 3.4 y se obtuvieron los siguientes resultados:

- **Límite de detección y cuantificación**

El primer paso para la implementación del método de análisis de níquel por absorción atómica con llama, fue determinar el límite de detección que se define como la mínima concentración detectable en el equipo y el límite de cuantificación. Para la determinación del límite de detección se analizaron diez veces la lectura del blanco (H₂O + HNO₃ 2%), para poder evaluar la repetitividad (Anexo D). En la tabla 6 se presentan los resultados para la cuantificación del límite de detección, su promedio, desviación estándar y coeficiente de variación.

En el Tabla 6, se observa que el promedio de los datos es -0,002 el cual es cercano al cero de absorbancia. La desviación estándar y el coeficiente de variación demuestra que los datos obtenidos son precisos y confiables, ya que se encuentra dentro del rango menor al 10% para el coeficiente de variación y < a 1 para la desviación estándar. El número de datos que se utilizó para el análisis estadístico fueron 10.

Tabla 6. Parámetros estadísticos para la determinación del límite de detección de níquel

	ENSAYO
Promedio	-0,002
Desviación estándar	0,0004
Coefficiente de variación, %	-19,2
Número de datos	10

Se observa precisión en los resultados obtenidos por las réplicas de la muestra blanco (Anexo D), lo cual se ve reflejado por el grado de concordancia de los datos, expresado en términos de desviación estándar y coeficiente de variación. En la tabla 7, se puede observar que el valor mínimo de los datos es -0,003 y el valor máximo es -0,002. El intervalo de confianza es bueno ya que el valor mínimo y máximo se encuentra dentro de las lecturas realizadas en la absorbancia (Anexo D).

Tabla 7. Valor mínimo y valor máximo. Datos estadísticos LD de níquel

	ENSAYO
Valor mínimo	-0,003
Valor máximo	-0,002
Intervalo de confianza (95%)	(-0,003) – (-0,002)

Adicionalmente, se realizó el análisis de *t-student*, el cual nos ayuda a evaluar la estimación de la incertidumbre de medición del equipo y poder garantizar la efectividad del método que se implementó, y la efectividad del límite de detección a través de esta prueba .

En la tabla 8, se comparan los resultados de las muestras blanco (Anexo D) y se determinó la diferencia significativa entre ellos; para esto se calculó el T_{bajo} y el T_{alto} ; se comparó con el $T_{teórico}$ ($T_{95\%}$) (Anexo A). Se puede observar con claridad que los valores T_{bajo} y T_{alto} no superan el valor $T_{teórico}$ correspondiente a 10 datos (2,18) (Anexo A), lo que significa que tienen buena repetitividad en las mediciones, demostrando así que existen diferencias significativas entre ellos, igualmente no es necesario rechazar datos en el análisis.

Tabla 8. Prueba t – Student. Datos estadísticos LD de níquel

	ENSAYO
T_{bajo}	1,90
T_{alto}	0,47
$T_{Teórico 95\%}$	2,18

De acuerdo con los resultados se puede dar confiabilidad en el cálculo del límite de detección. La veracidad de los resultados reflejado en el análisis estadístico, se determina que el límite de detección del método para Ni es de 0,001 ppm (tabla 9).

Tabla 9. Determinación del límite de detección de níquel

	ENSAYO
t(n-1) 99%	3,25
LD (Cpr+tn-1*S) (mg/L)	0,001

Para el límite de cuantificación, se realizaron las lecturas de diez veces el patrón de referencia de concentración 0,2 ppm (Anexo E) y para dar veracidad se calculó promedio, desviación estándar. Coeficiente de variación, % de error. (Tabla 10)

Tabla 10. Determinación de límite de cuantificación de níquel

	ENSAYO
Promedio (mg/L)	0,193
Desviación estándar	0,015
Coeficiente de variación, %	7,7
Porcentaje de Error, %	3,6
Número de datos	10

Los resultados obtenidos en la lectura del patrón de 0,2 mg/L de Ni (Anexo E) muestran que las mediciones realizadas no varían significativamente entre sí. En el tabla 10 se observa que el valor promedio es 0,193 mg/L, siendo un resultado cercano al valor teórico o esperado, también se obtuvo un porcentaje de error del 3,6 %, una desviación estándar < a 1 (0,015) y un coeficiente de variación menor al 10% (7,7%), lo cual representa mediciones con precisión y exactitud estadísticamente aceptables.

En la tabla 11, se puede observar que el valor mínimo de los datos es 0,172 mg/L níquel y el valor máximo es 0,204 mg/L. Por lo tanto el intervalo de concentración es de 0,172 – 0,204 mg/L. Si la concentración del patrón de 0,2 ppm reportada esta fuera de este rango no puede ser asumida con precisión.

Tabla 11. Valor mínimo y valor máximo. Datos estadísticos LC de níquel

	ENSAYO (mg/L)
Valor mínimo	0,172
Valor máximo	0,204
Intervalo de confianza (95%)	0,172 – 0,204

Tabla 12. Prueba t – Student. Datos estadísticos LC de níquel

	ENSAYO (Mg/L)
T _{bajo}	1,36
T _{alto}	0,79
T _{teórico 95%}	2,18

- **Intervalo lineal.**

El intervalo línea se evaluó a partir del límite de cuantificación 0,2 ppm hasta 25 ppm, los resultados obtenidos se representan en la figura 8 y el anexo F.

En la figura 8, se puede observar que el coeficiente de correlación es de 0,9507 un valor no aceptable ya que la curva de calibración es poco cuantificable. Además se puede apreciar que la linealidad se pierde a partir de 3,0 ppm. Con los resultados de la figura 8, es posible asegurar la conservación de la linealidad en el método y la relación directamente proporción entre absorbancias y concentración desde 0,2 a 3,0 ppm (Figura 9).

Figura 8. Intervalo lineal desde 0,2 a 25 ppm de níquel

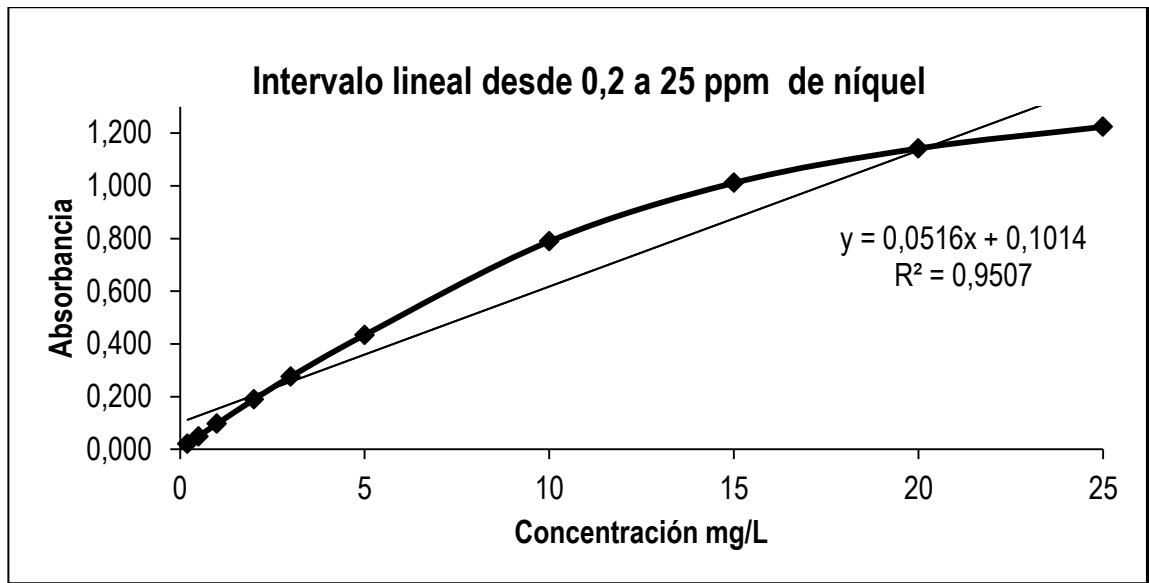
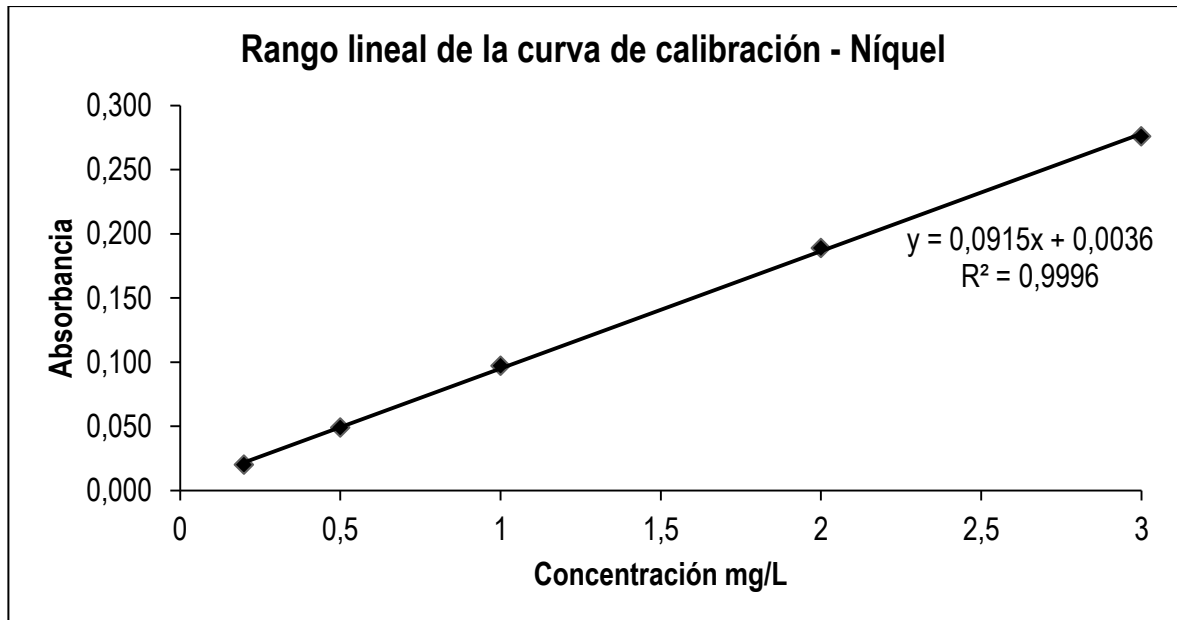


Figura 9. Rango lineal de la curva de calibración - Níquel

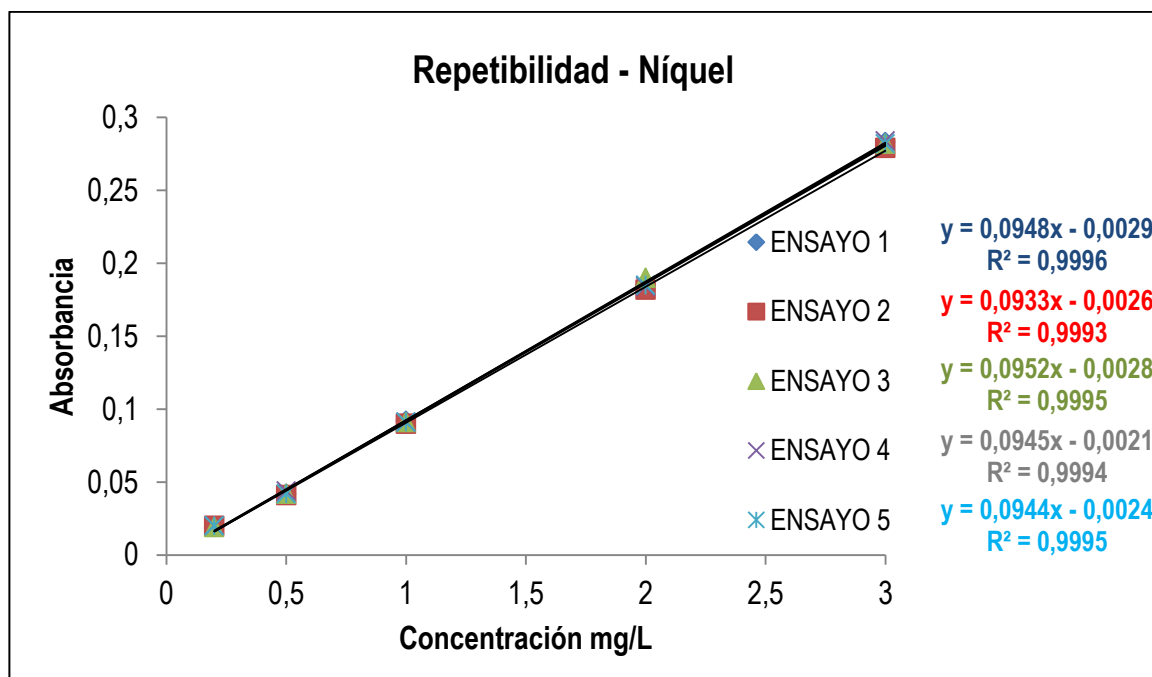


- **Repetibilidad y reproducibilidad del método**

En el tercer paso para la implementación del método analítico para la determinación de metales pesados en abonos por absorción atómica con llama, se evaluó la repetitividad y reproducibilidad del método. La repetitividad se evaluó

elaborando cinco curvas de calibración en un intervalo de tiempo de una semana (Anexo G) los resultados se muestran en la figura 10. Los estándares utilizados para la elaboración de las curvas de calibración fueron preparados a partir de patrones certificados de Merck® de 1000 mg/L de níquel.

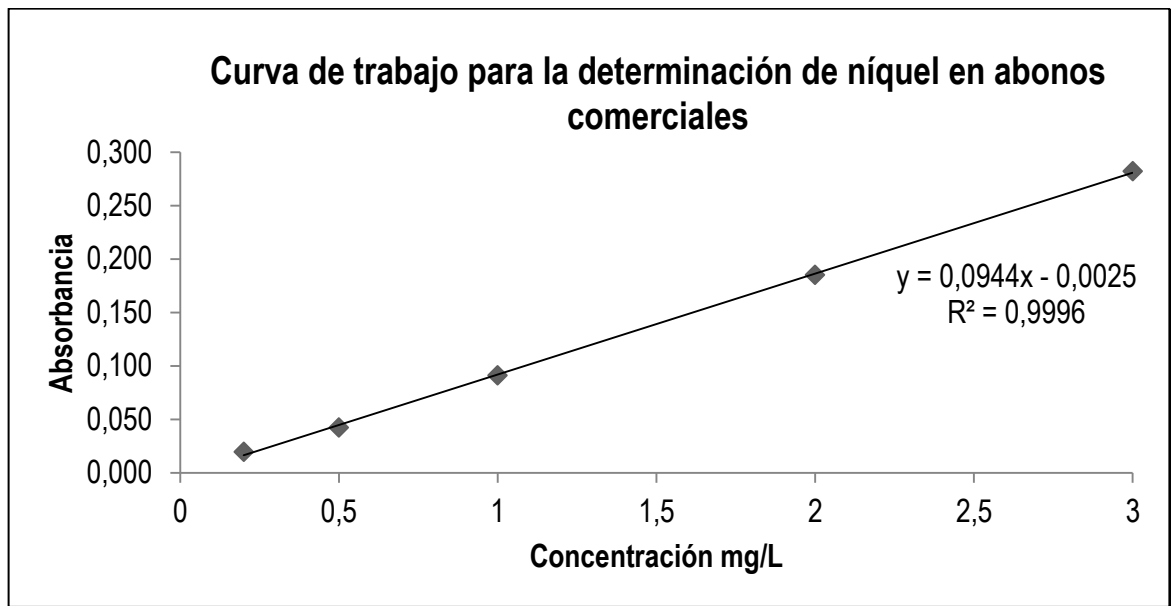
Figura 10. Repetibilidad – Analista 1



Las curvas de calibración muestran que el método analítico de Ni es repetible, además todas las curvas cuentan con un coeficiente de correlación (R²) bueno, cercano a 1, es decir existe una relación directamente proporcional entre la absorbancia de los estándares y la concentración de las mismas. Lo cual indica que los estándares empleados fueron preparados correctamente y que toda muestra analizada que se encuentre dentro del intervalo de dichas curvas, obtendrá resultados confiables.

La curva de calibración de trabajo se realizó con el promedio de las cinco curvas de calibración (Anexo G) y la curva de trabajo resultante para Ni se presenta en la figura 11.

Figura 11. Curva de trabajo para la determinación de níquel en abonos comerciales



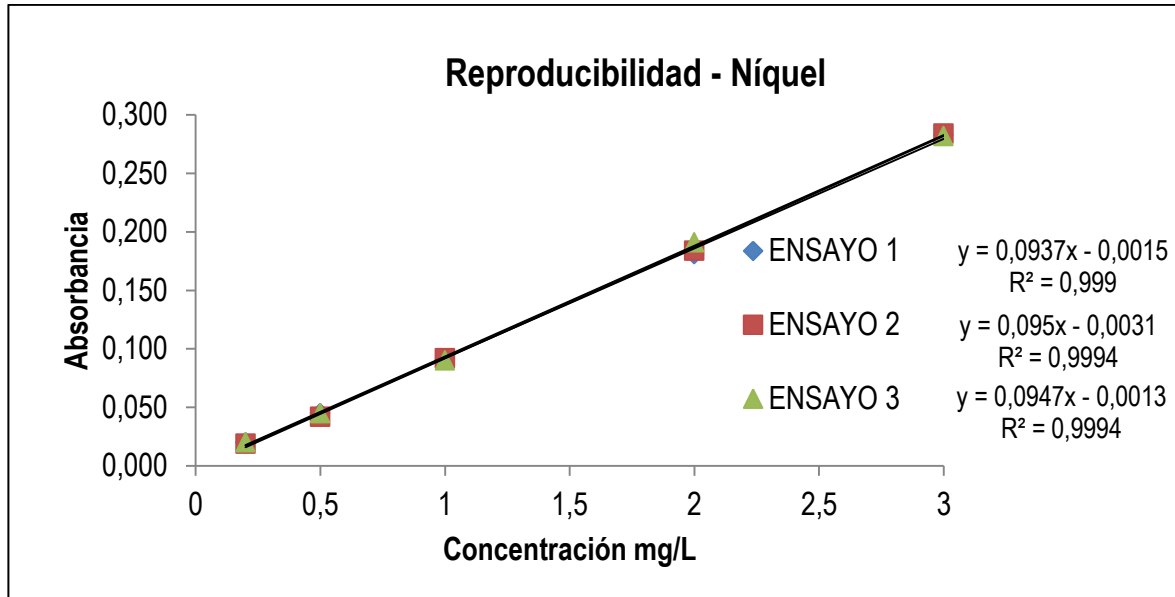
La ecuación que se utilizó para calcular la concentración de níquel en las muestras de abono orgánico fue:

$$\text{Absorbancia} = 0,0944 [\text{Concentración}] - 0,0025 \quad \text{Ecuación 13}$$

Con el fin de evaluar cada una de las curvas realizadas y la promedio se preparó un patrón de concentración de 0,4 mg/L y se le calculó la concentración (Anexo G), los resultados son cercanos (0,468 mg/L) al valor teórico, lo que indica que la curva promedio de trabajo es confiable.

Para evaluar la reproducibilidad se contó con la ayuda de otro analista el cual realizó el mismo procedimiento. Los resultados se muestran en la figura 12. Se demostró que el método es reproducible por otro analista, las absorbancias obtenidas en las curvas del analista 2 son similares a las obtenidas por el analista 1 y los coeficientes de correlación (R^2) son buenos, es decir cercanos a 1. (Anexo K). Se evidenció la buena reproducibilidad del método analítico.

Figura 12. Reproducibilidad – Analista 2



Con estos ensayos se demostró que la técnica analítica para determinar níquel en abonos orgánicos además de ser repetitiva es reproducible ya que los datos fueron similares para ambos analistas.

- **Sesgo**

Para determinar la veracidad y confiabilidad de los datos, se realizó la verificación del método pasando un patrón certificado de concentración de 0,496 mg/L de níquel aportado por el Instituto de Hidrología, Meteorología y estudios Ambientales-IDEAM y un patrón preparado. Para la verificación se calculó el sesgo para comprobar si existe una diferencia significativa entre las concentraciones del patrón preparado y el patrón de referencia. Se calculó la concentración empleando la ecuación 12 (Tabla 13 y Anexo O).

Tabla 13. Sesgo. Verificación del método analítico de níquel.

Muestra	Concentración Obtenida (mg/L)	sesgo
patrón certificado (IDEAM)	0,496	0,000
Patrón 1	0,493	0,003
Patrón 2	0,493	0,003

El sesgo en el cálculo de la concentración del patrón certificado y los patrones preparados fueron buenos ya que los valores fueron muy cercanos a la concentración real, el sesgo fue 0,000 y 0,003 mg/L respectivamente. Igualmente

se evidenció que la ecuación 12, es aceptable y que tiene buena capacidad para determinar concentraciones y que el método efectivamente es confiable a la hora de analizar Ni en muestras de abonos comerciales.

- **Porcentaje de recuperación en abonos orgánicos.**

El porcentaje de recuperación se realizó para determinar si durante el proceso de digestión de la matriz hay pérdidas en la concentración de níquel, para hacer el cálculo del porcentaje de recuperación se utilizó la ecuación 11 que se encuentra en el cuadro 3 de la metodología 3.4.

Para el procedimiento de porcentaje de recuperación se realizó cuadruplicado empleando la misma muestra de abono en todos los ensayos, la muestra que se utilizó fue la muestra 9.

En cada ensayo se utilizó una muestra blanco, sin un patrón conocido, y una muestra adicionada, a la cual se le agregó 0,05 mL del patrón de 1000 Ppm de Ni, para una concentración final de 2,0 mg/L.

Seguido de esto se calculó la concentración a cada muestra utilizando la ecuación 1 y se determinó el porcentaje de recuperación como se menciona en el cuadro 3, metodología 3.4.

En el Tabla 14, la repetibilidad de los ensayos es aceptable, debido a que las absorbancias son similares en las mediciones (Anexo P); el resultado de las concentraciones adicionadas en las muestras, es cercano al valor de la adición (2 mg/L). El porcentaje de recuperación para los cuatro ensayos es similar (87%), y se encuentran dentro del rango establecido para la extracción de metales pesados entre 80%–120%.

Tabla 14. Análisis de las muestras blanco del abono, muestras dopadas y porcentaje de Recuperación de Níquel.

Ensayos	Muestra Blanco (mg/L)	Muestra adicionada (2,0 mg/L)	Porcentaje de recuperación,%
1	0,100	1,827	86
2	0,090	1,827	87
3	0,100	1,816	86
4	0,100	1,827	87

Teniendo en cuenta los resultados del porcentaje de recuperación se comprueba que el proceso de digestión cuenta con un buen rendimiento, por lo tanto los datos obtenidos en esta investigación son exactos y confiables.

- **Determinación de níquel en abonos.**

La determinación de la concentración de níquel en los abonos orgánicos que se comercializan en el Área Metropolitana de Bucaramanga, se llevó a cabo en el laboratorio de investigación de la Universidad Santo Tomás, empleando la técnica de absorción atómica.

Para calcular la concentración de níquel en los abonos se utilizó la ecuación 4 disponible en el cuadro 1. Metodología 3.1 y la ecuación 13. En la tabla 15 se encuentran las concentraciones de níquel presentes en las muestras de abonos, los resultados están dados en base seca y se representan en unidades de mg/Kg (ppm).

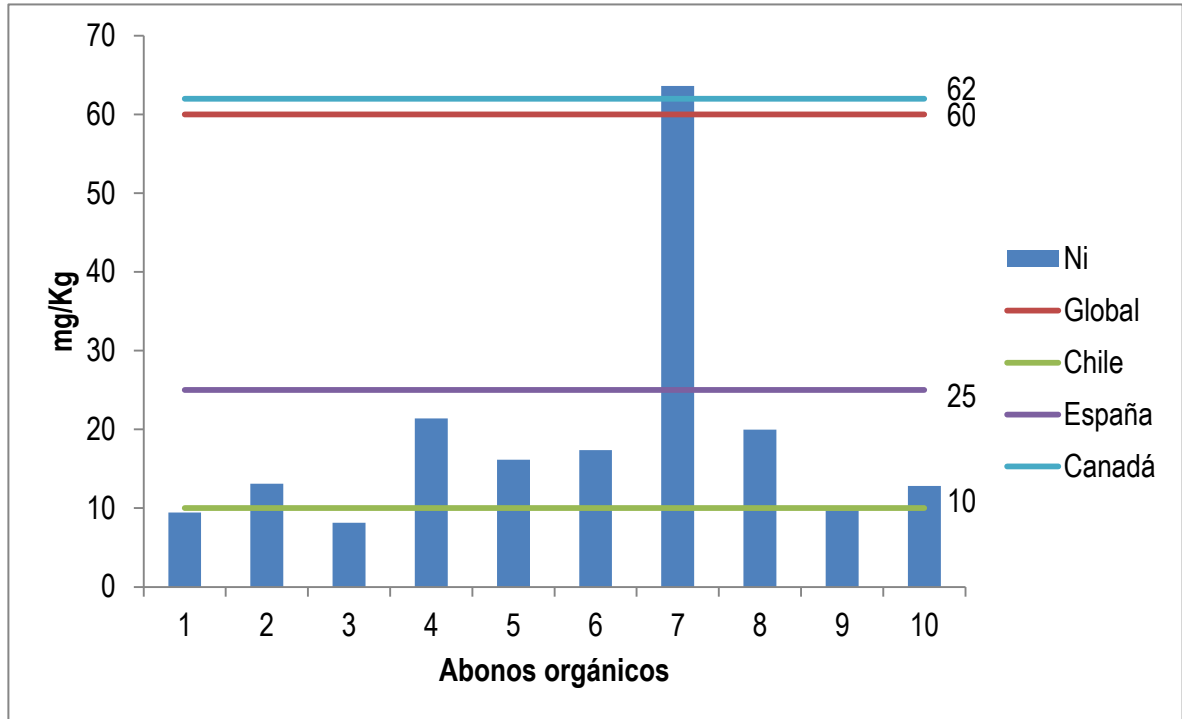
En la tabla 15 se presentan las concentraciones de Ni en abonos orgánicos y se puede observar que la muestra 7, presentó altos niveles de Ni (63,64 mg/Kg) con respecto a las otras muestras. La muestra 7 es un abono orgánico-mineral, cuya composición es la siguiente: 60% de gallinaza y 40% de coloide mineral. Se cree que la concentración de Ni en esta muestra es por la presencia de minerales. El límite permisible de níquel en abonos orgánicos según la Norma Técnica Colombiana NTC 5167 es 420 mg/Kg, teniendo en cuenta los resultados en la tabla 18, ninguna muestra supera el límite establecido por la norma.

Tabla 15. Concentración de níquel en abonos orgánicos comerciales

MUESTRAS		Níquel (mg/Kg)
1	Abono Floridablanca	9,45
2	Material vegetal USTA	13,09
3	Material vegetal Doméstico	8,14
4	Lombrinaza anillo vial 1	21,40
5	Lombrinaza anillo vial 2	16,16
6	Lombrinaza centroabastos	17,39
7	Gallinaza Abingra	63,64
8	Gallinaza I.S Kikes	19,97
9	Turba Centroabastos	9,74
10	Tierra biológica	12,82

En la figura 13 se puede observar las concentraciones de níquel en las muestras y su relación con los límites máximos permisibles establecidos por normas internacionales: Chile, España, Canadá, EPA (Norma Global).

Figura 13 Contenido de Níquel en abonos orgánicos. Relación con los límites máximos permisibles en otros países



Al comparar los contenidos de Ni con el máximo permisible según las normas internacionales, se observa que las muestras 1, 3 y 9 no superan los límites establecidos y cumplen con las normas internacionales. La muestra 1 es un abono completamente natural compuesto 100% de residuos de poda y jardín, la muestra 3 es un abono doméstico fabricado con base en residuos vegetales, la muestra 9 es un abono de turba rubia y se produce por la fosilización de residuos vegetales en tierras húmedas. La turba se compone en su mayor parte de agua y ceniza (entre 80 y 90%) y de materia orgánica descompuesta.

Por otra parte, se observa que la concentración de Ni en las muestras 2, 4, 5, 6, 8 y 10 están por encima los límites permisibles por la Norma de Chile, por lo tanto es un compost que representa algunas restricciones. Para ser aplicado a jardines, requiere ser mezclado con otros elementos adecuado.

La muestra 7 es un abono orgánico-minerales, el contenido de coloides minerales incide en los altos niveles de níquel. La concentración de níquel supera la tolerancia para metales pesados presente en un compost orgánico establecidos por Chile, España, Canadá y la EPA (Norma Global)

4.4.2 CROMO (Cr)

La implementación de la técnica de espectroscopía de absorción atómica con llama para el análisis de Cr en el laboratorio de investigación de la Universidad Santo Tomás se hizo siguiendo la metodología 3.4 y se obtuvieron los siguientes resultados:

- **Límite de detección y cuantificación**

El primer paso para la implementación del método de análisis de Cr por absorción atómica con llama en muestras de abonos comerciales, fue determinar el límite de detección y el límite de cuantificación

Para la determinación del límite de detección se analizaron diez veces el blanco (HNO_3 2%), para poder evaluar la repetitividad (Anexo D).

En la tabla 16, se observa que el promedio de los datos es -0,002. La desviación estándar y el coeficiente de variación demuestra que los datos obtenidos son precisos y confiables, ya que se encuentra dentro del rango < al 10% para el coeficiente de variación (- 28%) y < a 1 para la desviación estándar (0,0005).

Tabla 16. Parámetros estadísticos para la determinación del límite de detección de cromo

	ENSAYO
Promedio	-0,002
Desviación estándar	0,0005
Coeficiente de variación, %	-28
Número de datos	10

Se observa buena precisión en los datos de la muestra blanco (Anexo D), el cual se ve reflejado por el grado de concordancia de los resultados, expresado en términos de desviación estándar y coeficiente de variación.

En la tabla 17, se puede observar que el valor mínimo de los datos es -0,002 y el valor máximo es -0,001. El intervalo de confianza es bueno ya que el valor mínimo y máximo se encuentra dentro de las lecturas realizadas en la absorbancia (Anexo D).

Tabla 17. Valor mínimo y máximo. Datos estadísticos LD de cromo

	ENSAYO
Valor mínimo	-0,002
Valor máximo	-0,001
Intervalo de confianza (95%)	(-0,002) – (-0,001)

Así mismo, se realizó el análisis de *t-student*, el cual nos ayuda a evaluar la estimación de la incertidumbre de medición del equipo y poder garantizar la efectividad del método que se implementó, y la efectividad del límite de detección a través de esta prueba (Tabla 18).

En la tabla 18, se compararon las concentraciones de las muestras blanco (Anexo C) y se determinó si las diferencias son significativas entre ellos; para esto se procedió a calcular el T_{bajo} y el T_{alto} ; se comparó con el $T_{teórico}$ (T95%) (Anexo A). Se puede observar con claridad que los valores T_{bajo} y T_{alto} no superan el valor $T_{teórico}$ correspondiente a 10 datos (2,18) (Anexo A), lo que significa que tienen buena repetibilidad en las mediciones, demostrando así que existen diferencias significativas entre ellos, igualmente no es necesario rechazar datos en el análisis.

Tabla 18. Prueba *t – Student*. Datos estadísticos LD de Cromo

	ENSAYO
T_{bajo}	0,62
T_{alto}	1,45
$T_{teórico}$ 95%	2,18

De acuerdo con los resultados se puede dar confiabilidad en el cálculo del límite de detección. De acuerdo con la veracidad de los resultados, el cual se ve reflejado en el análisis estadístico, se determina que el límite de detección para Cr es de -0,0001 ppm (tabla 19).

Tabla 19. Determinación del límite de detección de Cromo

	ENSAYO
t(n-1) 99%	3,25
LDM ($C_{pr} + t_{n-1} * S$) (mg/L)	-0,0001

Para el límite de cuantificación, se realizaron las lecturas de diez veces el patrón de referencia de concentración 0,2 ppm (Anexo E), se calculó promedio, desviación estándar. Coeficiente de variación y porcentaje de error. (Tabla 20)

Tabla 20. Determinación de límite de cuantificación de cromo

	ENSAYO
Promedio (mg/L)	0,211
Desviación estándar	0,0064
Coefficiente de variación, %	3,0
Porcentaje de Error, %	5,4
Número de datos	10

Los resultados obtenidos en la lectura del patrón de 0,2 mg/L de Cr (Anexo E) demuestra que las mediciones realizadas son similares a la concentración teórica (0,2 mg/L), en la tabla 20, se observa que el valor promedio es igual al valor teórico (0,211 mg/L), con un error del 5,4 %, una desviación estándar < a 1 y un coeficiente de variación menor al 10%, lo cual representa mediciones con precisión y exactitud.

En la tabla 21, se puede observar que el valor mínimo de los datos es 0,204 mg/L cromo y el valor máximo es 0,223 mg/L. Por lo tanto el intervalo de trabajo es de 0,204 - 0,223 mg/L.

Tabla 21. Valor mínimo y máximo. Datos estadísticos LC de cromo

	ENSAYO
Valor mínimo (mg/L)	0,204
Valor máximo (mg/L)	0,223
Intervalo de confianza (95%)	0,204 – 0,223

De acuerdo al análisis de $T_{teórico}$ para rechazo de datos, en ninguna de los patrones analizados el valor del T_{bajo} o T_{alto} fue superior al $T_{teórico}$ que corresponde a 2,18 para diez datos, por consiguiente no hubo rechazo de datos, verificando que el límite de cuantificación efectivamente es 0,2 ppm.

Tabla 22. Prueba t – Student. Datos estadísticos LC de cromo

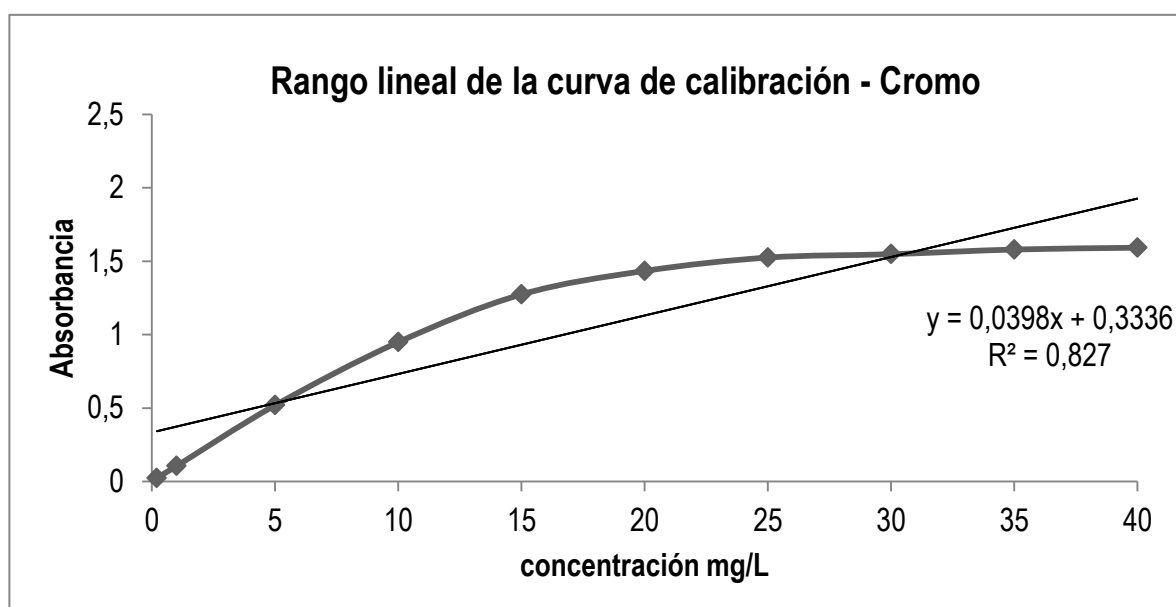
	ENSAYO
T_{bajo}	1,05
T_{alto}	1,95
$T_{teórico}$ 99%	2,18

- **Intervalo lineal**

La linealidad evaluada para calcular el intervalo de trabajo corresponde a la curva de calibración desde el límite de cuantificación 0,2 ppm hasta 40 ppm. Los resultados obtenidos se representan en la figura 14 y el anexo F.

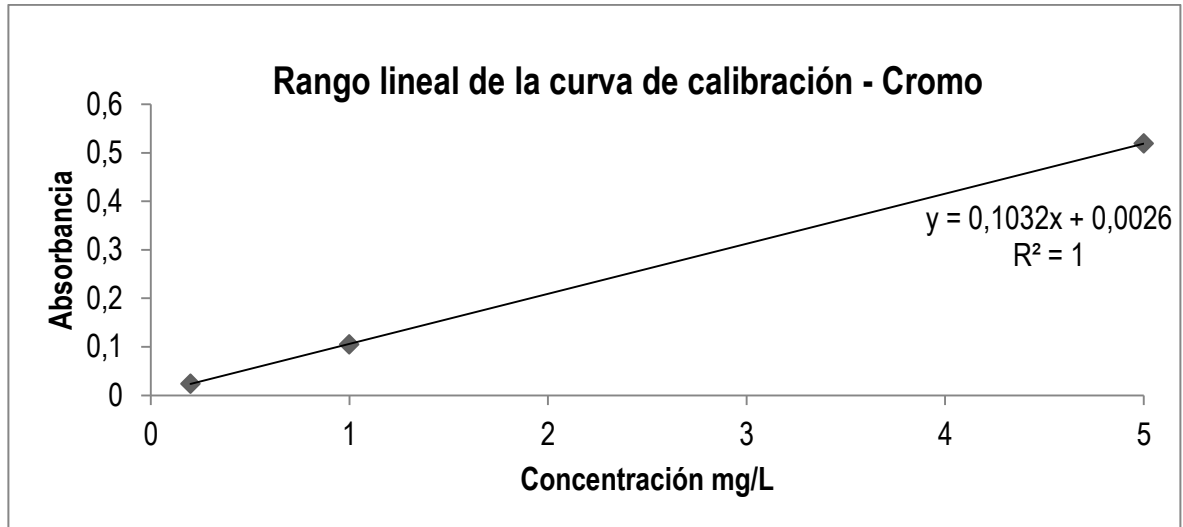
En la figura 14, se puede observar que el coeficiente de correlación es $R^2 = 0,827$ un valor menor no aceptable y muy lejos de estar cercano a uno, por lo tanto no es cuantificable. Además se puede apreciar con claridad que la linealidad se pierde a partir de 5,0 ppm. Con los resultados ilustrados en gráfica 9, es posible asegurar la conservación de la linealidad en el método y la relación directamente proporción entre absorbancias y concentración desde 0,2 a 5,0 ppm (Figura 15).

Figura 14. Rango lineal de la curva de calibración - Cromo



En la figura 15, se observa la relación directamente proporcional entre absorbancias y concentración, obtiene un coeficiente de correlación de $R^2=1$ el cual es aceptable. Por tanto la linealidad del método analítico para el análisis de cromo es hasta 5,0 mg/L de Cr.

Figura 15. Rango lineal de la curva de calibración - cromo

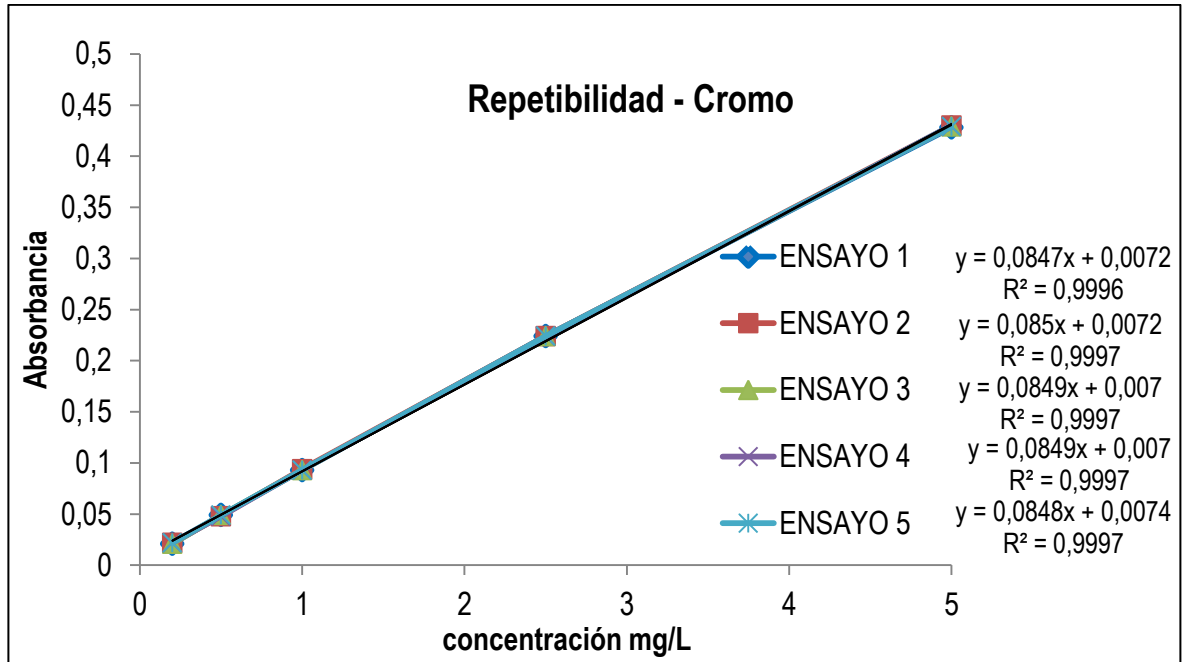


- **Repetibilidad y reproducibilidad del método**

En el tercer paso para la implementación del método analítico para la determinación de cromo en abonos por absorción atómica con llama, se evaluó la repetibilidad y reproducibilidad del método. La repetibilidad se evaluó elaborando cinco curvas de calibración, y se analizaron en un intervalo de tiempo de una semana, así mismo se determinó la curva de trabajo del método (Anexo H). Para la reproducibilidad se contó con la ayuda de otro analista el cual realizó el análisis procedimiento. Los resultados se muestran en las figuras 16 y 17.

Los estándares utilizados para la elaboración de las curvas de calibración fueron preparados a partir de patrones certificados de Merck® de 1000 mg/L de cromo.

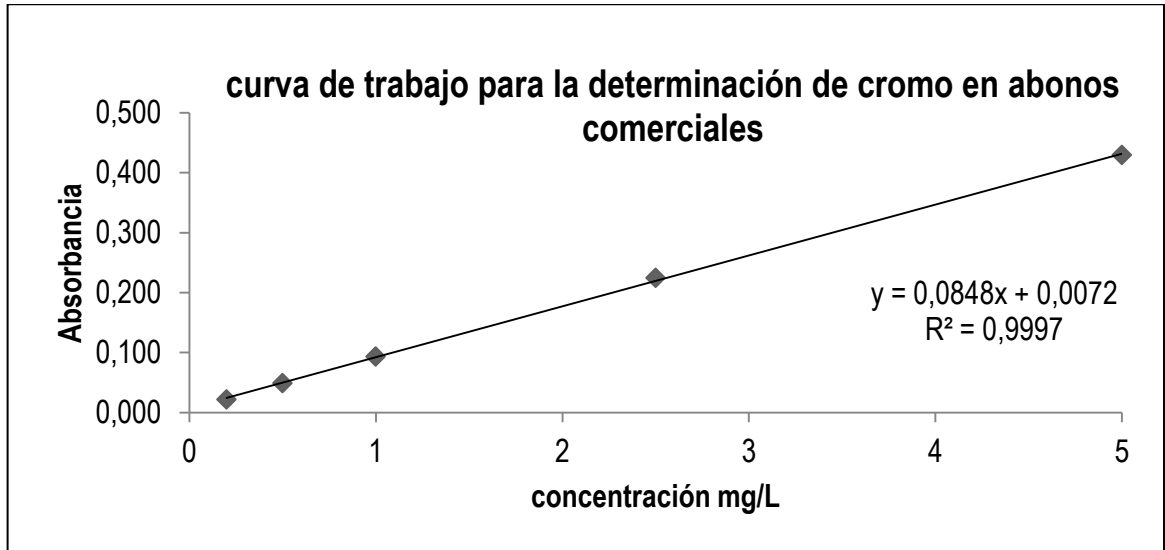
Figura 16. Repetibilidad – Analista 1



Las curvas de calibración muestran que el método analítico de Cr es repetible, todas las curvas cuentan con un coeficiente de correlación (R^2) bueno, cercano a 1, es decir existe una relación directamente proporcional entre la absorbancia de los estándares y la concentración de las mismas. Igualmente indica que los estándares empleados fueron preparados correctamente, y que toda muestra analizada que se encuentre dentro del intervalo de dichas curvas, obtendrá resultados confiables. Se determina la curva de trabajo utilizando el promedio de las cinco curvas de calibración (Anexo H). La curva de trabajo seleccionada para Cr se presenta en la figura 17.

Con el fin de evaluar cada una de las curvas realizadas se analizó un patrón de concentración conocida; 4 mg/L y se obtuvo resultados exactos al valor verdadero, lo que indica que la curva promedio de trabajo es confiable. (Anexo H)

Figura 17. Curva de trabajo para la determinación de cromo en bonos comerciales

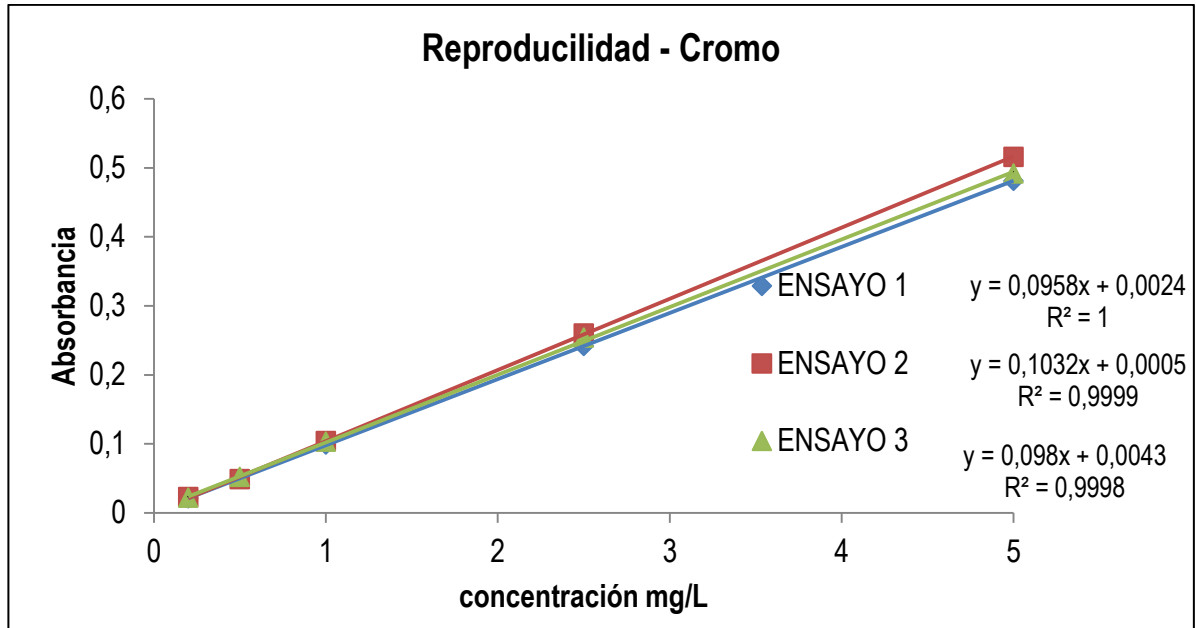


La ecuación que se utilizó para calcular la concentración de cromo en las muestras de abono orgánico fue:

$$Absorbancia = 0,0848 [Concentración] + 0,0072 \quad \text{Ecuación 14}$$

En la figura 18, se demostró que el método es reproducible por otro analista, las absorbancias obtenidas en las curvas del analista 2 son similares a las obtenidas por el analista 1 y los coeficientes de correlación (R^2) son buenos, es decir cercano a 1. (Anexo L). Se evidencio la buena reproducibilidad del método analítico.

Figura 18. Reproducibilidad – Analista 2



Con estos ensayos se demostró que la técnica analítica para determinar cromo en abonos orgánicos además de ser repetitiva es reproducible ya que los datos fueron similares para ambos analistas.

- **Sesgo**

Para determinar la veracidad y confiabilidad de los resultados, se realizó la verificación del método, que consiste en determinar el grado de coincidencia que hay entre el valor obtenido por un patrón preparado por un analista y un patrón certificado de referencia. Para la verificación de método analito, se calculó el sesgo para comprobar si existe una diferencia significativa entre el patrón preparado y el patrón de referencia.

Se determinaron las lecturas de las absorbancias de los patrones preparados y el certificado aportado por el Instituto de Hidrología, Meteorología y estudios Ambientales-IDEAM. Se calculó la concentración empleando la ecuación 12 (Tabla 23) (Anexo O) y así se determinó el mismo el sesgo para cada medida como se demuestra en el cuadro 3, metodología 3.4.

Tabla 23. Sesgo. Verificación del método analítico de cromo.

Muestra	Concentración Obtenida (mg/L)	sesgo
patrón certificado (IDEAM)	0,434	0,002
Patrón 1	0,422	0,010
Patrón 2	0,422	0,010

El valor real del patrón de chequeo del IDEAM es de 0,436 mg/L, por lo tanto se observa que las variaciones en el cálculo experimental fueron buenas ya que los valores fueron muy cercanos a la concentración real. Para el patrón certificado se observa que el sesgo es muy pequeño, debido a que el valor experimental es muy cercano al valor teórico. Para los patrones preparados se observa un sesgo mayor, pero igualmente no supera lo establecido ($\leq 0,1$), por lo tanto es un sesgo válido. Igualmente se evidenció que la ecuación 14, es aceptable y que tiene buena capacidad al momento de determinar concentraciones y que el método efectivamente es confiable a la hora de realizar análisis de cromo en muestras de abono comerciales.

- **Porcentaje de recuperación en abonos orgánicos**

El porcentaje de recuperación se realizó para determinar si durante el proceso de digestión de la matriz hay pérdidas en la concentración de cromo, Para hacer el cálculo del porcentaje de recuperación se utilizó la ecuación 11 que se encuentra en el cuadro, metodología 3.4

Para el procedimiento de porcentaje de recuperación se realizó cuadruplicado empleando la misma muestra de abono en todos los ensayos, la muestra que se utilizó fue la muestra 9.

En cada ensayo se utilizó una muestra blanco, sin un patrón conocido, y una muestra adicionada, a la cual se les agregó 0,1 mL del patrón de 1000 Ppm de Cr, para una concentración final de 4,0 mg/L.

Seguido de esto se calculó la concentración a cada muestra utilizando la ecuación 14 y se determinó el porcentaje de recuperación como se menciona en el cuadro 3, metodología 3.4.

En el tabla 24, la repetibilidad de los ensayos es aceptable, debido a que se presencia que las absorbancias son similares en las mediciones (Anexo P); el resultado de las concentraciones adicionadas en las muestras, es cercano al valor de la adición (4 mg/L). El porcentaje de recuperación para los cuatro ensayos es similar (104,92 %) y se encuentran dentro del rango establecido, para la extracción de metales pesados está entre 80 – 120 %.

Tabla 24. Análisis de las muestras blanco y muestras dopadas para determinar porcentaje de Recuperación de cromo.

Ensayos	Muestra Blanco (mg/L)	Muestra adicionada (mg/L)	Porcentaje de recuperación,%
1	-0,037	4,16	104,92
2	-0,050	4,10	103,75
3	-0,037	4,16	104,92
4	-0,037	4,14	104,42

Teniendo en cuenta los resultados del porcentaje de recuperación se comprueba que el proceso de digestión para la extracción de cromo en abono cuenta con un buen rendimiento, por lo tanto los datos en esta investigación son exactos y confiables.

- **Determinación de cromo en abonos**

La determinación de la concentración de cromo en los abonos orgánicos que se comercializan en el Área Metropolitana de Bucaramanga, se llevó a cabo en el laboratorio de investigación de la Universidad Santo Tomás, empleando la técnica de absorción atómica.

En la tabla 25 se encuentran las concentraciones de cromo presentes en las muestras de abonos, los resultados están dados en base seca y se representan en unidades de mg/Kg (ppm).

Las muestras 4, 5, 6 y 9 presentaron concentraciones por debajo del límite de detección y son muestras de lombrinaza, este hecho se infiere a la acción de la lombriz roja californiana sobre el sustrato.

La tabla 25 indica las concentraciones de Cr en abonos orgánicos y se puede observar que la muestra 10, presentó mayor nivel de Cr (16,97mg/Kg) con respecto a las otras muestras. La muestra 10, es una muestra comercial, conocida como tierra biológica compost, y está hecha a partir de compostaje de residuos orgánicos según las indicaciones, pero se presume que no es 100% natural por la presencia de cromo.

Tabla 25. Concentración de Cromo en abonos orgánicos comerciales

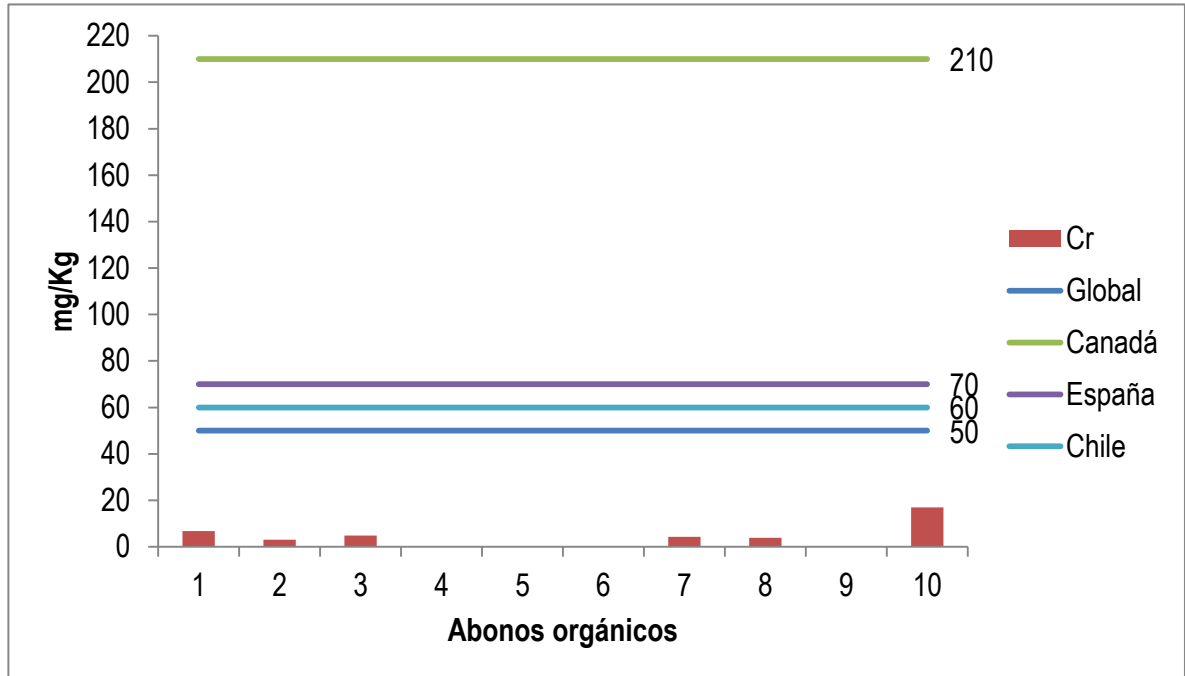
MUESTRAS		Cromo (mg/Kg)
1	Abono Floridablanca	6,81
2	Material vegetal USTA	3,11
3	Material vegetal Doméstico	4,87
4	Lombrinaza anillo vial 1	< L.D
5	Lombrinaza anillo vial 2	< L.D
6	Lombrinaza Centroabastos	< L.D
7	Gallinaza Abimgra	4,24
8	Gallinaza I.S Kikes	3,85
9	Turba centroabastos	< L.D
10	Tierra biológica	16,97

El límite permisible de Cr en abonos orgánicos según la NTC 5167 es 1200 mg/Kg, teniendo en cuenta los resultados en la tabla 25, ninguna muestra supera el límite establecido por la norma NTC.

En la figura 19 se puede observar las concentraciones de Cr en las muestras y su relación con los límites máximos permisibles establecidos por normas internacionales: Chile, Canadá, España y EPA (Norma Global).

En la figura 19, se evidencia que las muestras de estudio para el análisis de Cromo, ninguna supera los límites establecidos por las normas internacionales. Los productos analizados cuentan con el nivel de cromo aceptable.

Figura 19. Contenido de cromo en abonos orgánicos. Relación con los límites máximos permisibles en otros países



4.4.3 CADMIO (Cd)

A continuación, se pueden observar los resultados que se obtuvieron para la implementación de la técnica analítica en el laboratorio de investigación de la Universidad Santo Tomás para el análisis de cadmio en abonos orgánicos comerciales:

- **Límite de detección y cuantificación**

El primer paso para la implementación del método para análisis de Cd por absorción atómica con llama en muestras de abonos comerciales, fue determinar el límite de detección y el límite de cuantificación.

Para la determinación del límite de detección se analizaron diez veces la lectura del blanco (HNO_3 2%), para poder evaluar la repetitividad (Anexo D). adicionalmente se calcularon los parámetros estadísticos como: promedio, desviación estándar e intervalo que se da entre el valor mínimo y el valor máximo.

En la tabla 26, se observa que el promedio de los datos es -0,001. La desviación estándar y el coeficiente de variación de muestra que los datos obtenidos son

precisos y confiables, ya que se encuentra dentro del rango \leq al 10% para el coeficiente de variación y \leq a 1 para la desviación estándar.

Tabla 26. Parámetros estadísticos para la determinación del límite de detección de cadmio

	ENSAYO
Promedio	-0,001
Desviación estándar	0,0005
Coefficiente de variación, %	-47,1
Número de datos	10

Se observa buena precisión en los datos obtenidos de las muestras blanco (Anexo D), el cual se ve reflejado por el grado de concordancia de los resultados, expresado en términos de desviación estándar y coeficiente de variación.

Luego de determinar los parámetros estadísticos de la tabla 26, se calcula el valor mínimo y el valor máximo de los datos (tabla 27).

En la tabla 27, se puede observar que el valor mínimo de los datos es -0,002 y el valor máximo es 0,000. El intervalo de confianza es bueno ya que el valor mínimo y máximo se encuentra dentro de las lecturas realizadas en la absorbancia (Anexo D).

Tabla 27. Valor mínimo y máximo. Datos estadísticos LD de cadmio

	ENSAYO
Valor mínimo	-0,002
Valor máximo	0,000
Intervalo de confianza (95%)	-0,002 – 0,000

Así mismo, se realizó el análisis de *t-student*, el cual nos ayuda a evaluar la estimación de la incertidumbre de medición del equipo y poder garantizar la efectividad del método que se implementó, y la efectividad del límite de detección a través de esta prueba (Tabla 28).

En la tabla 28, se compararon las concentración de las muestras blanco (Anexo D) y se determinó si la diferencia son significativas entre ellos; para esto se precedió a calcular el T_{bajo} y el T_{alto} ; se comparó con el $T_{teórico}$ (T95%) (Anexo A). Se puede observar con claridad que los valores T_{bajo} y T_{alto} no superan el valor $T_{teórico}$ correspondiente a 10 datos (2,18) (Anexo A), significa q tienen buena repetibilidad en las mediciones, demostrando así que existen diferencias significativas entre ellos, igualmente no es necesario rechazar datos en el análisis.

Tabla 28. Prueba t – Student. Datos estadísticos LD de cadmio

	ENSAYO
T _{bajo}	2,12
T _{alto}	2,12
T _{Teórico} 95%	2,18

La veracidad y confiabilidad de los resultados se determina que el límite de detección del método para Cd es de 0,001 Ppm (Tabla 29).

Tabla 29. Determinación del límite de detección de cadmio

	ENSAYO
t(n-1) 99%	3,25
LD(C _{pr} +t _{n-1} *S) (mg/L)	0,001

Para el límite de cuantificación, se realizaron las lecturas de diez veces el patrón de referencia de concentración 0,1 ppm Cd (anexo E). para dar veracidad se calculó promedio, desviación estándar. Coeficiente de variación y % de error. (Tabla 30)

Tabla 30. Determinación de límite de cuantificación de cadmio

	ENSAYO
Promedio (mg/L)	0,100
Desviación estándar	0,0021
Coeficiente de variación, %	2,1
Porcentaje de Error, %	0,4
Número de datos	10

Los resultados obtenidos en la lectura del patrón de 0,1 mg/L de Cd (Anexo E) demuestra que las mediciones realizadas son similares a la concentración teórica (0,1 mg/L), en la tabla 33 se observa que el valor promedio es igual al valor teórico (0,1 mg/L), con un porcentaje de error del 0,4 %, una desviación estándar de 0,0021, < a 1 y un coeficiente de variación de 2,1 %, menor al 10% , lo cual refleja que los resultados obtenidos por las mediciones cuentan con buena precisión y exactitud.

En la tabla 31, se observa el valor mínimo y el valor máximos de los datos obtenidos en la medición para la determinación del límite de cuantificación son: El

valor mínimo es 0,097 mg/L y el valor máximo es 0,102 mg/L cd. Por lo tanto el intervalo de los datos para el límite de cuantificación es de 0,097 - 0,102 mg/L.

Tabla 31. Valor mínimo y máximo. Datos estadísticos LC de cadmio

	ENSAYO
Valor mínimo (mg/L)	0,097
Valor máximo (mg/L)	0,102
Intervalo de confianza (95%)	0,097 – 0,102

De acuerdo al análisis de $T_{teórico}$ para rechazo de datos, en ninguna de los patrones analizados el valor del T_{bajo} o T_{alto} fue superior al $T_{teórico}$ que corresponde a 2,18 para diez datos, por consiguiente no hubo rechazo de datos, verificando que el límite de cuantificación efectivamente es 0,1 ppm (tabla 32).

Tabla 32. Prueba *t – Student*. Datos estadísticos LC de cadmio

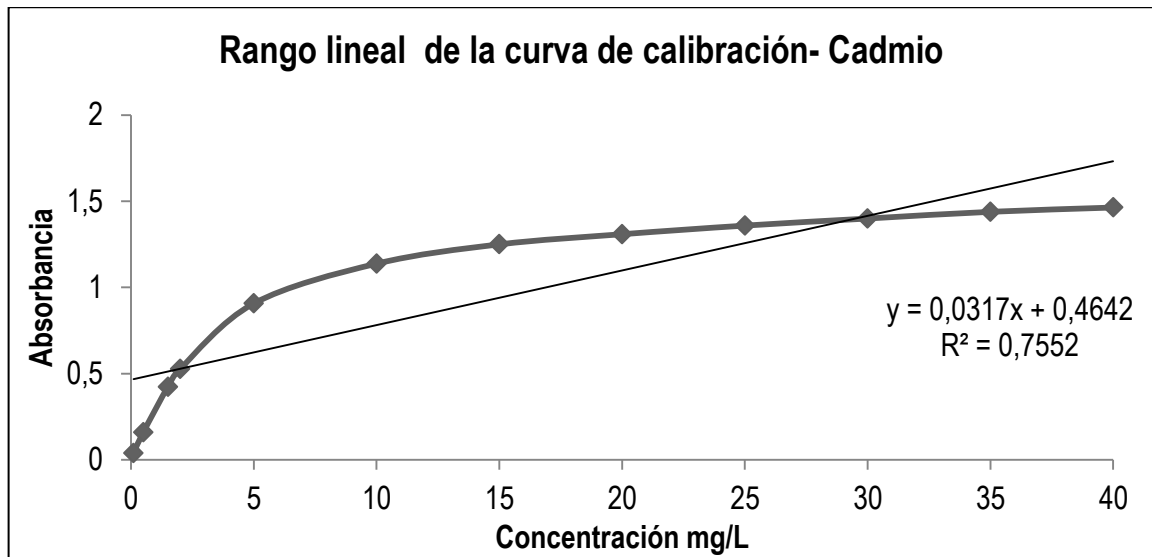
	ENSAYO
T_{bajo}	1,40
T_{alto}	0,60
$T_{teórico}$ 99%	2,18

- **Intervalo lineal**

La linealidad evaluada para calcular el intervalo de trabajo corresponde a la curva de calibración desde el límite de cuantificación 0,1 ppm hasta 40 ppm. Los resultados obtenidos se representan en la figura 20 y el anexo F.

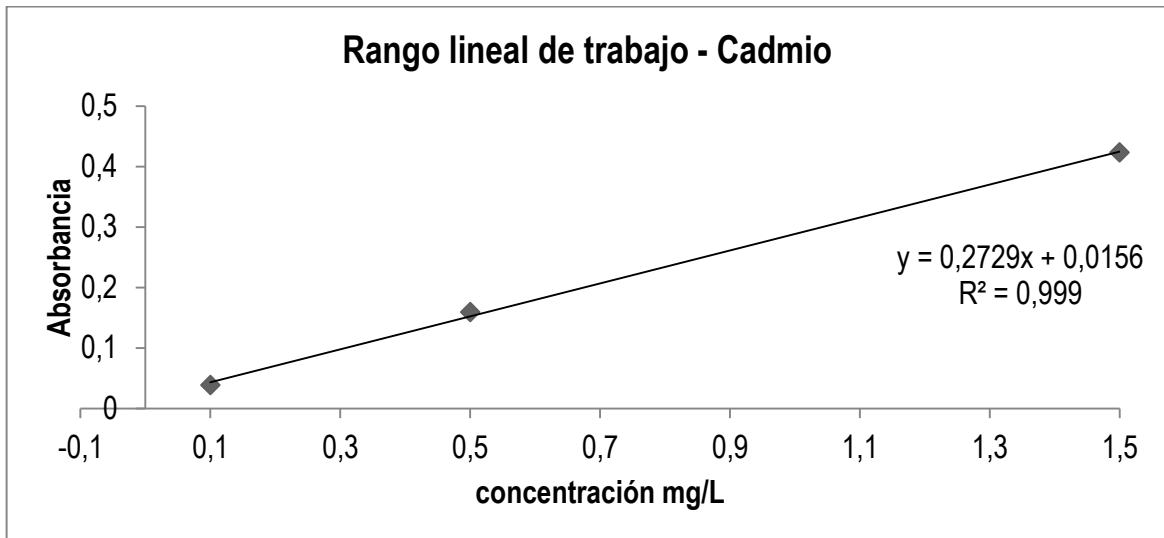
En la figura 20, se puede observar que el coeficiente de correlación es $R^2 = 0,7552$, Es un valor no aceptable y muy lejos de uno, por lo tanto no es cuantificable. Además se puede apreciar con claridad que la linealidad se pierde a partir de 1,0 ppm. Con los resultados ilustrados en figura 20, es posible asegurar la conservación de la linealidad en el método y la relación directamente proporción entre absorbancias y concentración desde 0,1 a 1,5 ppm (Figura 21).

Figura 20. Rango lineal de la curva de calibración de cadmio



En la Figura 21, se observa la relación directamente proporcional entre absorbancias y concentración, obteniendo un coeficiente de correlación de $R^2=0,999$ el cual es aceptable. Por tanto la linealidad del método analítico para el análisis de cromo es hasta 1,0 mg/L de Cd.

Figura 21. Rango lineal de trabajo de cadmio

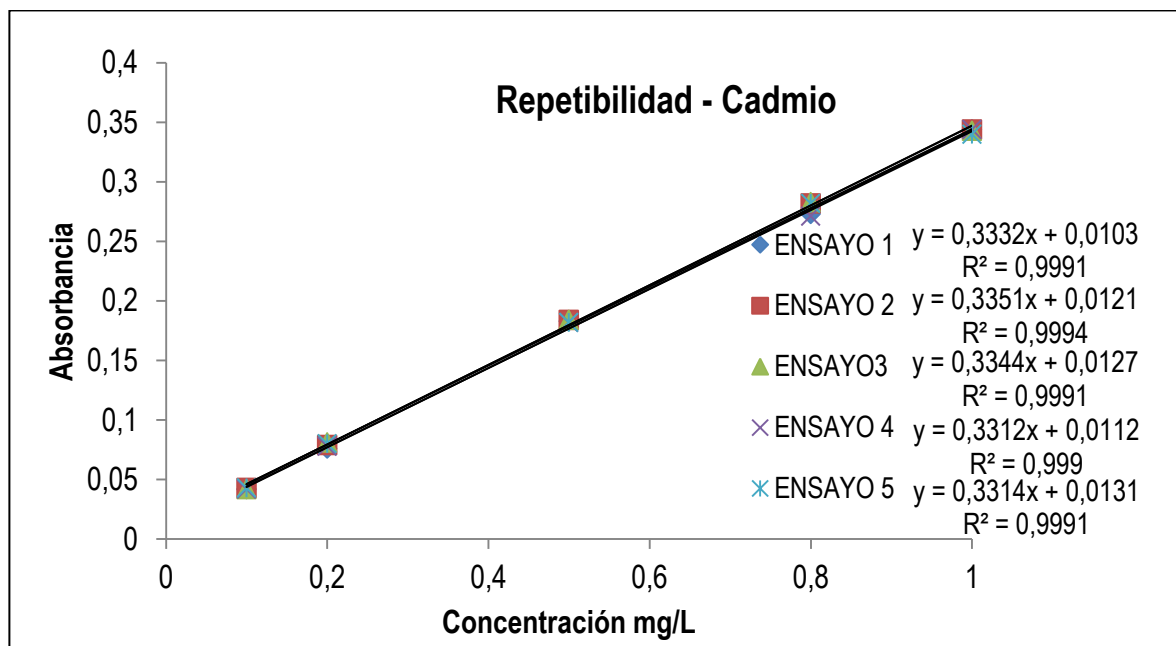


- **Repetibilidad y reproducibilidad del método**

El tercer paso para la implementación del método analítico para la determinación de cadmio en abonos por absorción atómica con llama, se evaluó la repetibilidad y reproducibilidad del método. La repetibilidad se evaluó elaborando cinco curvas de calibración, y se analizaron en un intervalo de tiempo de una semana, así mismo se determinó la curva de trabajo del método (Anexo I). Para la reproducibilidad se contó con la ayuda de otro analista el cual realizó el mismo procedimiento. Los resultados se muestran en las figuras 22 y 23.

Los estándares utilizados para la elaboración de las curvas de calibración fueron preparados a partir de patrones certificados de Merck® de 1000 mg/L de cadmio.

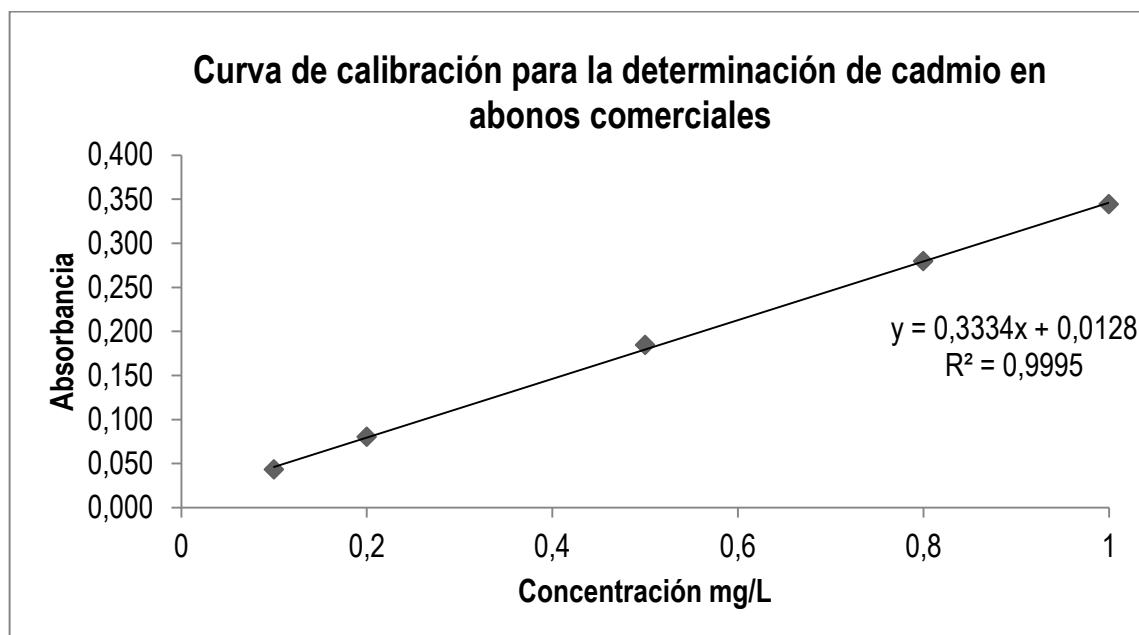
Figura 22. Repetibilidad – Analista 1



Las cinco curvas de calibración muestran que el método analítico de Cd es repetible, todas las curvas cuentan con un coeficiente de correlación (R^2) bueno, cercano a 1, es decir existe una relación directamente proporcional entre la absorbancia de los estándares y la concentración de las mismas. Igualmente indica que los estándares empleados fueron preparados correctamente, y que toda muestra analizada que se encuentre dentro del intervalo de dichas curvas, obtendrá resultados confiables. Se determina la curva de trabajo utilizando el promedio de las cinco curvas de calibración (Anexo I). La curva de trabajo seleccionada para Cd se presenta en la figura 23.

Con el fin de evaluar cada una de las curvas realizadas se analizó un patrón de concentración conocida; 0,3 mg/L y se obtuvo resultados exactos al valor verdadero, lo que indica que la curva promedio de trabajo es confiable. (Anexo I)

Figura 23. Curva de trabajo para la determinación de Cadmio en abonos comerciales

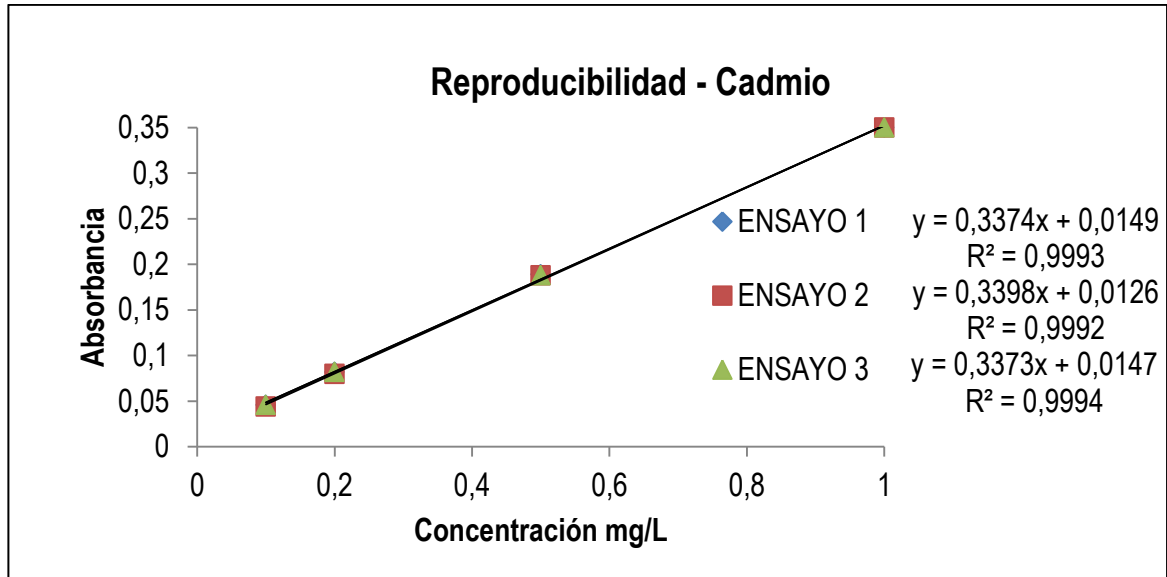


La ecuación que se utilizó para calcular la concentración de cadmio en las muestras de abono orgánico fue::

$$\text{Absorbancia} = 0,3331 [\text{Concentración}] + 0,0119 \quad \text{Ecuación 15}$$

En la figura 24, se demostró que el método es reproducible por otro analista, las absorbancias obtenidas en las curvas del analista 2 son similares a las obtenidas por el analista 1 y los coeficientes de correlación (R^2) son buenos, es decir cercano a 1. (Anexo M). Se evidenció la buena reproducibilidad del método analítico.

Figura 24. Reproducibilidad – Analista 2



Con estos ensayos se demostró que la técnica analítica para determinar cromo en abonos orgánicos además de ser repetitiva es reproducible ya que los datos fueron similares para ambos analistas.

- **Sesgo**

Para determinar la veracidad y confiabilidad de los resultados, se realizó la verificación del método, que consiste en determinar el grado de coincidencia que hay entre el valor obtenido por un patrón preparado por un analista y un patrón certificado de referencia. Para la verificación de método analítico, se calculó el sesgo para comprobar si existe una diferencia significativa entre el patrón preparado y el patrón de referencia.

Se determinó las lecturas de las absorbancias de los patrones preparados y el certificado aportado por el Instituto de Hidrología, Meteorología y estudios Ambientales-IDEAM. Se calculó la concentración empleando la ecuación 12 (Tabla 33) (Anexo O) y así se determinó el mismo el sesgo para cada medida como se demuestra en la ecuación 12 del cuadro 3, metodología 3.4

Tabla 33. Sesgo. Verificación del método analítico de cadmio.

Muestra	Concentración Obtenida (Ppm)	Sesgo
patrón certificado (IDEAM)	0,639	0,010
Patrón 1	0,636	0,013
Patrón 2	0,636	0,013

El valor real del patrón de chequeo del IDEAM es de 0,649 mg/L, por lo tanto se puede observar que las variaciones en el cálculo experimental fueron buenas ya que los valores fueron muy cercanos a la concentración real, el sesgo varía entre 0,01 y 0,013, los resultados son aceptables ya que no superan el rango establecido ($\leq 0,1$). Igualmente se evidenció que la ecuación 15, es aceptable y que tiene buena capacidad al momento de determinar concentraciones y que el método efectivamente es confiable para realizar análisis de cadmio en muestras de abonos comerciales.

• **Porcentaje de recuperación**

El porcentaje de recuperación se realizó para determinar si durante el proceso de digestión de la matriz hay pérdidas en la concentración de cadmio, Para hacer el cálculo del porcentaje de recuperación se utilizó la ecuación 11 que se encuentra en el cuadro 3, metodología 3.4

Para el procedimiento de porcentaje de recuperación se realizó cuadruplicado empleando la misma muestra de abono en todos los ensayos, la muestra que se utilizó fue la muestra 9.

En cada ensayo se utilizó una muestra blanco, sin un patrón conocido, y una muestra adicionada, a la cual se les agregó 0,02 mL del patrón de 1000 Ppm de Cd, para una concentración final de 8,0 mg/L.

Seguido de esto se calculó la concentración a cada muestra utilizando la ecuación 15 y se determinó el porcentaje de recuperación como se menciona en el cuadro 3, metodología 3.4.

En el tabla 34, la repetibilidad de los ensayos es aceptable, debido a que se presencia que las absorbancias son similares en las mediciones (Anexo P); el resultado de las concentraciones adicionadas en las muestras, es cercano al valor de la adición (0,8 mg/L). El porcentaje de recuperación para los cuatro ensayos es similar (86 %) y se encuentran dentro del rango establecido, para la extracción de metales pesados está entre 80 – 120 %.

Tabla 34. Análisis de las muestras blanco y muestras dopadas para determinar porcentaje de Recuperación de cadmio.

Ensayos	Muestra Blanco (mg/L)	Muestra adicionada (mg/L)	Porcentaje de recuperación, %
1	0,041	0,726	85,62
2	0,041	0,729	86,00
3	0,041	0,729	86,00
4	0,041	0,729	85,62

Teniendo en cuenta los resultados del porcentaje de recuperación se comprueba que el proceso de digestión para la extracción de cadmio en abono cuenta con un buen rendimiento, por lo tanto los datos en esta investigación son exactos y confiables.

- **Determinación de cadmio en abonos**

La determinación de la concentración de cadmio en los abonos orgánicos que se comercializan en el Área Metropolitana de Bucaramanga, se llevó a cabo en el laboratorio de investigación de la Universidad Santo Tomás, empleando la técnica de absorción atómica.

En la tabla 35 se encuentran las concentraciones de cadmio presente en las muestras de abonos, los resultados están dados en base seca y se representan en unidades de mg/Kg (ppm).

En la tabla 35 se presentan las concentraciones de cd en abonos orgánicos comerciales. Las muestras 7 y 10 presentaron nivel de Cd. La muestra 7, es un abono orgánico- mineral y se obtuvo una concentración de 0,28 mg/Kg, la muestra 10 es una muestra comercial conocida como tierra biológica y presenta una concentración de 13,37 mg/Kg. El resto de muestras en estudio presentaron concentraciones por debajo del límite de detección.

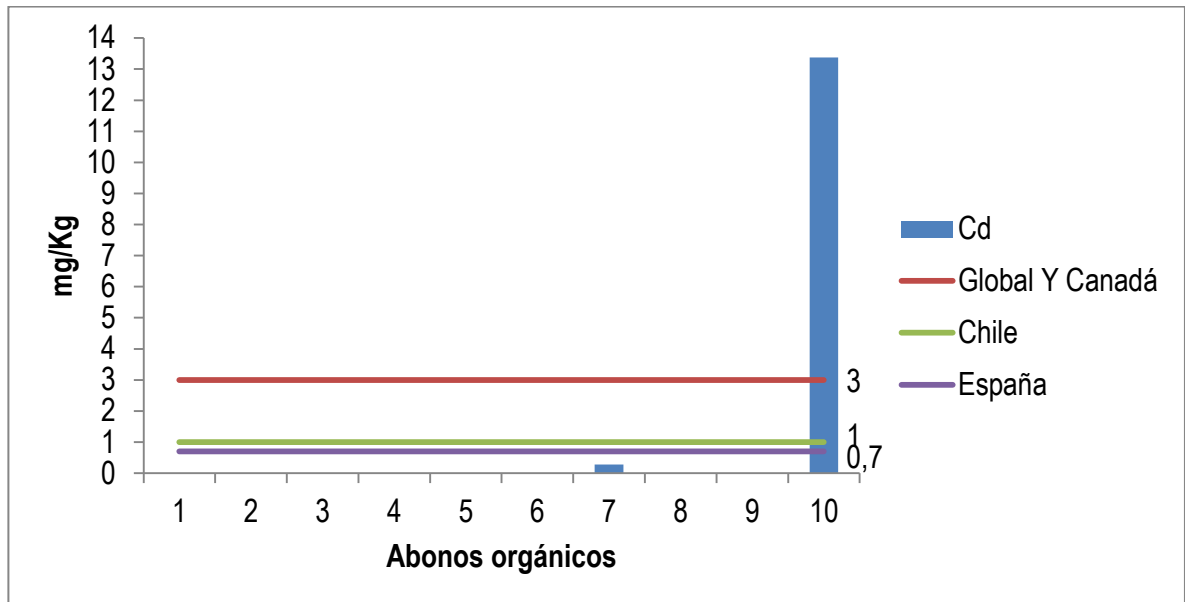
Tabla 35. Concentración de cadmio en abonos orgánicos comerciales

MUESTRAS		Cadmio (mg/Kg)
1	Abono Floridablanca	< L.D
2	Material vegetal USTA	< L.D
3	Material vegetal Doméstico	< L.D
4	Lombrinaza anillo vial 1	< L.D
5	Lombrinaza anillo vial 2	< L.D
6	Lombrinaza Centroabastos	< L.D
7	Gallinaza Abimgra	0,28
8	Gallinaza I.S Kikes	< L.D
9	Turba Centroabastos	< L.D
10	Tierra biológica	13,37

El límite permisible de Cd en abonos orgánicos según la Norma de Colombia NTC 5167 es 39 mg/Kg, teniendo en cuenta los resultados en la tabla 38, ninguna muestra supera el límite establecido por la norma NTC.

En la figura 25 se puede observar las concentraciones de Cd en las muestras y su relación con los límites máximos permisibles establecidos por normas internacionales: Chile, Canadá, España y EPA (Norma Global)

Figura 25. Contenido de cadmio en abonos orgánicos. Relación con los límites máximos permisibles en otros países



En la figura 25, se evidencia niveles de Cd en la muestra 7, pero aun así cumple con las normas internacionales y la muestra 10 supera los límites permisibles para Cd en abonos según las normas de Chile, España, Canadá y Global.

4.4.4 PLOMO (Pb)

A continuación, se pueden observar los resultados que se obtuvieron para la implementación de la técnica de plomo para la determinación de Pb en abonos comerciales:

- **Límite de detección y cuantificación**

El primer paso para la implementación del método analítico por espectroscopía de absorción atómica en llama, fue calcular el límite de detección y el límite de cuantificación.

Para la determinación del límite de detección se analizaron diez veces el l blanco (HNO₃ 2%), para poder evaluar la repetitividad (Anexo D)

En la tabla 36, se observa que el promedio de los datos es 0,002. La precisión de los datos presentó una desviación estándar de 0,0004 que es ≤ 1 rango en el cual se considera aceptable.

Tabla 36. Parámetros estadísticos para la determinación del límite de detección de plomo

	ENSAYO
Promedio	0,002
Desviación estándar	0,0004
Coefficiente de variación, %	19,2
Número de datos	10

Se observa que existe una precisión aceptable en los datos de la muestra blanco (Anexo D), el cual se ve reflejado en los resultados..

En la tabla 37, se puede observar que el valor mínimo de los datos es 0,002 y el valor máximo es 0,003. El intervalo de confianza es bueno ya que el valor mínimo y máximo se encuentra dentro de las lecturas realizadas en la absorbancia (Anexo D).

Tabla 37. Valor mínimo y máximo. Datos estadísticos LD de plomo

	ENSAYO
Valor mínimo	0,002
Valor máximo	0,003
Intervalo	0,002 – 0,003

Así mismo, se realizó el análisis de *t-student*, el cual nos ayuda a evaluar la estimación de la incertidumbre de medición del equipo y poder garantizar la efectividad del método que se implementó, y la efectividad del límite de detección a través de esta prueba (Tabla 38).

En la tabla 38, se comparan las concentraciones de las muestras blanco (Anexo D) y se determinó si la diferencia es significativa entre ellos; para esto se procedió a calcular el T_{bajo} y el T_{alto} ; se comparó con el $T_{teórico}$ (T95%) (Anexo A). Se puede observar con claridad que los valores T_{bajo} y T_{alto} no superan el valor $T_{teórico}$ correspondiente a 10 datos (2,18) (Anexo A), lo que significa que tienen buena repetibilidad en las mediciones, demostrando así que existen diferencias significativas entre ellos, igualmente no es necesario rechazar datos en el análisis.

Tabla 38. Prueba *t-Student*. Datos estadísticos LD de plomo

	ENSAYO
T_{bajo}	0,47
T_{alto}	1,90
$T_{teórico}$ 95%	2,18

La veracidad y confiabilidad de los resultados se determina que el límite de detección del método para Pb es de 0,004 Ppm (Tabla 39).

Tabla 39. Determinación del límite de detección de plomo

	ENSAYO
$t(n-1)$ 99%	3,25
LD ($C_{pr} + t_{n-1} * S$) (mg/L)	0,004

Para calcular el límite de cuantificación se realizaron lecturas de diez veces el patrón de referencia de la concentración 0,1 mg/L (Anexo E), se calculó promedio, desviación estándar. Coeficiente de variación y % de error. (Tabla 40)

Tabla 40. Determinación de límite de cuantificación de plomo

	ENSAYO
Promedio (mg/L)	0,106
Desviación estándar	0,0073
Coefficiente de variación, %	6,9
Porcentaje de Error, %	6,0
Número de datos	10

Los resultados obtenidos en la lectura del patrón de 0,1 mg/L de Pb (Anexo E) demuestra que las mediciones realizadas son similares a la concentración teórica (0,1 mg/L), en la tabla 40 se observa que el valor promedio es cercano al valor teórico, con un error del 6,0 %, una desviación estándar $< a$ 1 y un coeficiente de variación menor al 10%, lo cual representa mediciones con precisión y exactitud aceptables.

El valor mínimo y el valor máximos de los datos obtenidos en la medición para la determinación del límite de cuantificación son: El valor mínimo es 0,103 mg/L y el valor máximo es 0,119 mg/L Pb. Por lo tanto el intervalo de los datos para el límite de detección es de 0,103 - 0,119 mg/L (tabla 41)

Tabla 41. Valor mínimo y máximo. Datos estadísticos LC de plomo

	ENSAYO
Valor mínimo (mg/L)	0,103
Valor máximo (mg/L)	0,119
Intervalo de confianza (95%)	0,103 – 0,119

De acuerdo al análisis de $T_{teórico}$ para rechazo de datos, en ninguna de los patrones analizados el valor del T_{bajo} o T_{alto} fue superior al $T_{teórico}$ que corresponde a 2,18 para diez datos, por consiguiente no hubo rechazo de datos, verificando que el límite de cuantificación efectivamente es 0,1 ppm (tabla42).

Tabla 42. Prueba $t - Student$. Datos estadísticos LC de plomo

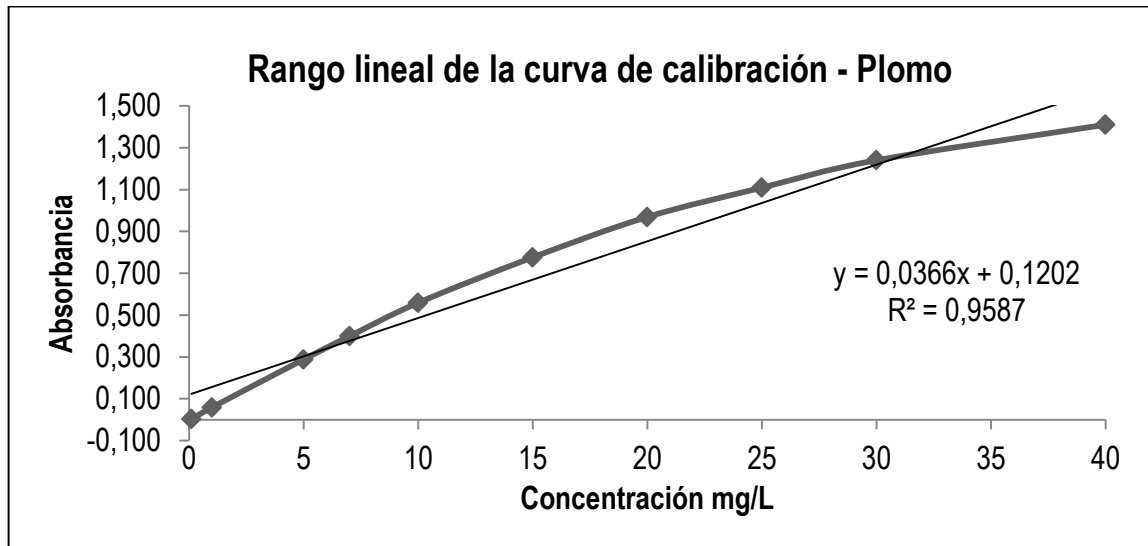
	ENSAYO
T_{bajo}	0,45
T_{alto}	1,81
$T_{teórico}$ 99%	2,18

- **Intervalo lineal**

La linealidad evaluada para calcular el intervalo de trabajo corresponde a la curva de calibración desde el límite de cuantificación 0,1 ppm hasta 40 ppm. Los resultados obtenidos se representan en la figura 26 y el anexo F

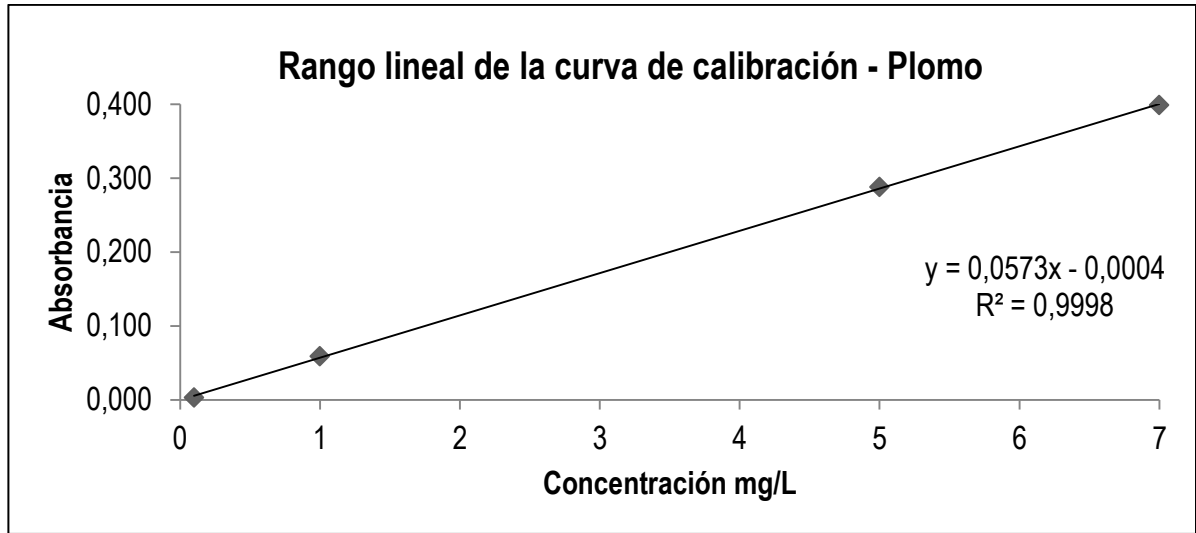
En la figura 26, se puede observar que el coeficiente de correlación es $R^2 = 0,9587$, es un valor no aceptable y muy lejos de uno, por lo tanto no es cuantificable. Además se puede apreciar con claridad que la linealidad se pierde a partir de 7,0 ppm. Con los resultados ilustrados en la figura 26, es posible asegurar la conservación de la linealidad en el método y la relación directamente proporción entre absorbancias y concentración desde 0,1 a 7,0 ppm (Figura 27).

Figura 26. Rango lineal de la curva de calibración de plomo desde 0,1 a 40 ppm



En la figura 27, se observa la relación directamente proporcional entre absorbancias y concentración, obteniendo un coeficiente de correlación de $R^2=0,9998$ el cual es bueno. Por tanto la linealidad del método analítico para el análisis de plomo es hasta 7,0 mg/L.

Figura 27. Rango lineal de trabajo de plomo

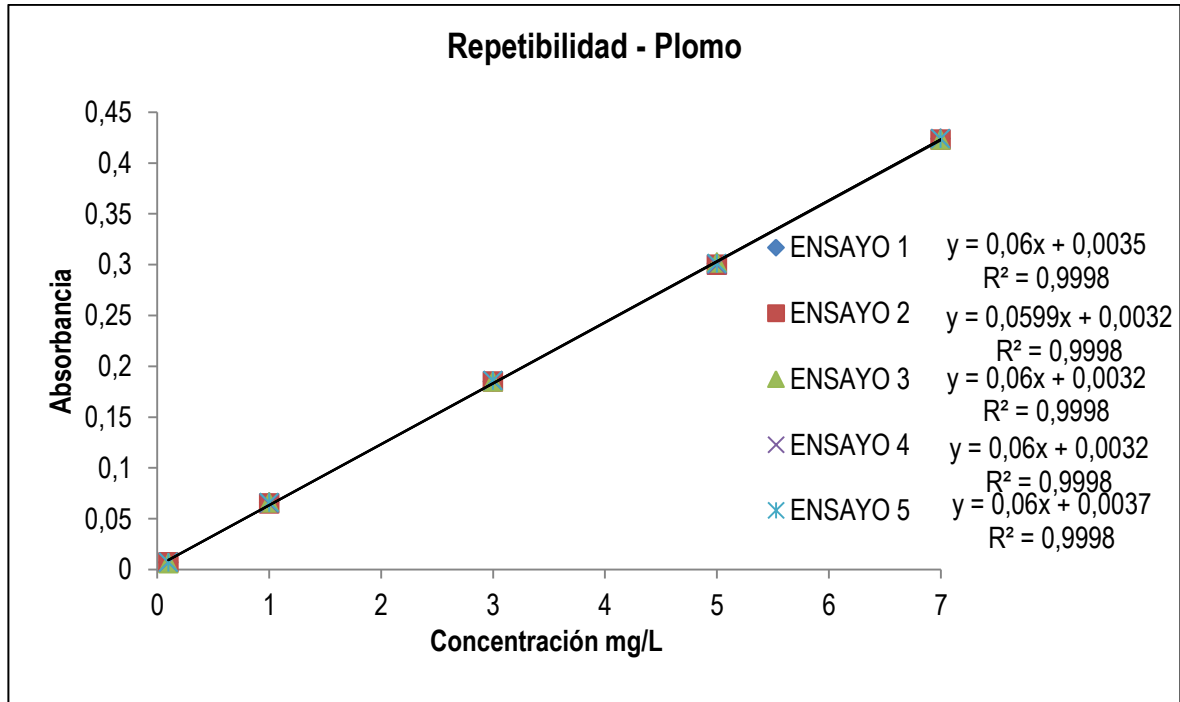


- **Repetibilidad y reproducibilidad del método**

El tercer paso para la implementación del método analítico para la determinación de plomo en abonos por absorción atómica con llama, se evaluó la repetibilidad y reproducibilidad del método. La repetitividad se evaluó elaborando cinco curvas de calibración, y se analizaron en un intervalo de tiempo de una semana, así mismo se determinó la curva de trabajo del método (Anexo J). Para la reproducibilidad se contó con la ayuda de otro analista el cual realizó el mismo procedimiento. Los resultados se muestran en las figuras 28 y 29.

Los estándares utilizados para la elaboración de las curvas de calibración fueron preparados a partir de patrones certificados de Merck® de 1000 mg/L de cadmio.

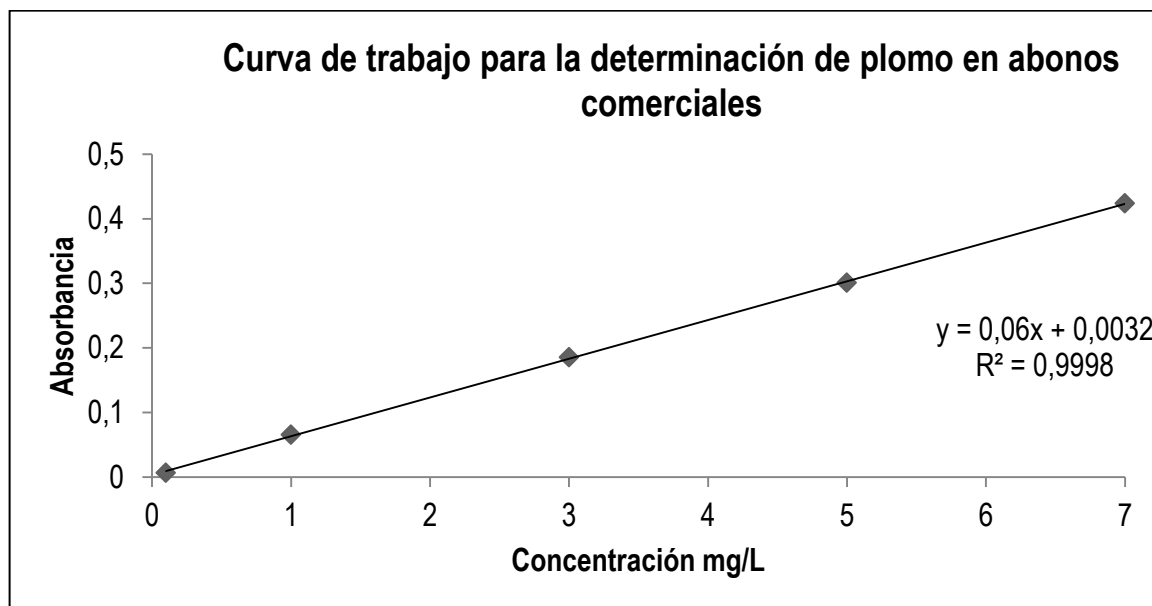
Figura 28. Repetibilidad – Analista 1



Las cinco curvas de calibración muestran que el método analítico de Pb es repetible, todas las curvas cuentan con un alto coeficiente de correlación (R^2), cercano a 1, es decir existe una relación directamente proporcional entre la absorbancia de los estándares y la concentración de las mismas. Igualmente indica que los estándares empleados fueron preparados correctamente, y que toda muestra analizada que se encuentre dentro del intervalo de dichas curvas, obtendrá resultados confiables. Se determina la curva de trabajo utilizando el promedio de las cinco curvas de calibración (Anexo J). La curva de trabajo seleccionada para Pb se presenta en la figura 29.

Con el fin de evaluar cada una de las curvas realizadas se analizó un patrón de concentración conocida; 4 mg/L y se obtuvo resultados exactos al valor verdadero, lo que indica que la curva promedio de trabajo es confiable. (Anexo J)

Figura 29. Curva de trabajo para la determinación de Plomo en abonos comerciales

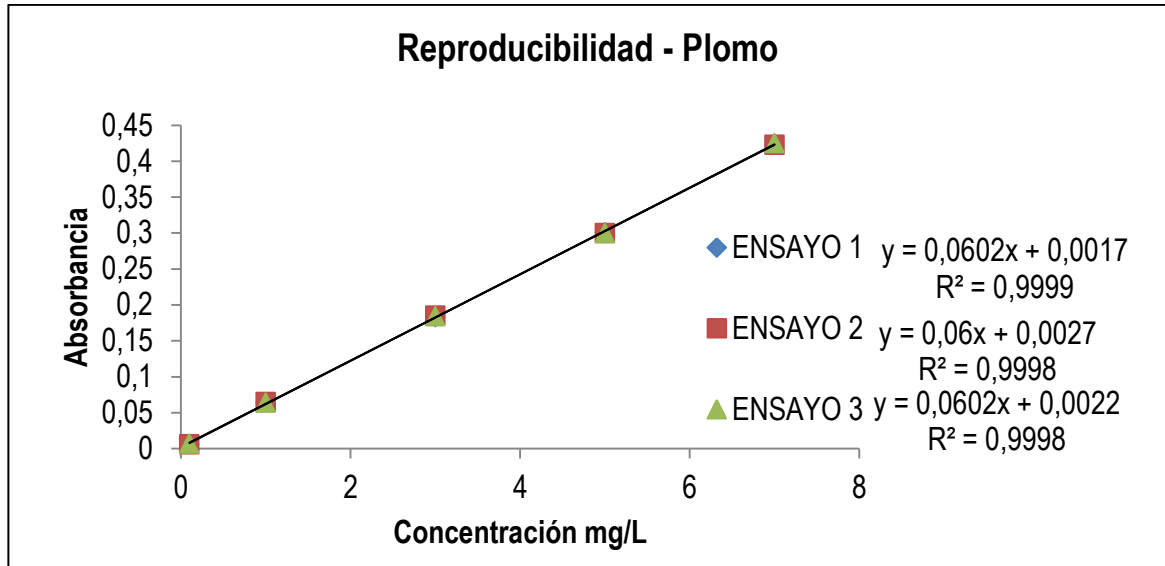


La ecuación que se utilizó para calcular la concentración de cadmio en las muestras de abonos orgánicos fue:

$$\text{Absorbancia} = 0,06 [\text{Concentración}] + 0,0032 \quad \text{Ecuación 16}$$

En la figura 30, se demostró que el método es reproducible por otro analista, las absorbancias obtenidas en las curvas del analista 2 son similares a las obtenidas por el analista 1 y los coeficientes de correlación (R^2) son aceptables, es decir cercano a 1. (Anexo N). Se evidencio la buena reproducibilidad del método analítico.

Figura 30. Reproducibilidad – Analista 2



Con estos ensayos se demostró que la técnica analítica para determinar cromo en abonos orgánicos además de ser repetitiva es reproducible ya que los datos fueron similares para ambos analistas.

- **Sesgo**

Para determinar la veracidad y confiabilidad de los resultados, se llevó a cabo la verificación del método, que consiste en determinar el grado de coincidencia que hay entre el valor obtenido por un patrón preparado por un analista y un patrón certificado. Para la verificación de método analito, se calculó el sesgo para comprobar si existe una diferencia significativa entre el patrón preparado y el patrón de referencia.

Se determinó las lecturas de las absorbancias de los patrones preparados y el certificado aportado por el Instituto de Hidrología, Meteorología y estudios Ambientales-IDEAM. Se calculó la concentración empleando la ecuación 12 (Tabla 43) (Anexo O).

Tabla 43. Sesgo. Verificación del método analítico de plomo.

Muestra	Concentración Obtenida (Ppm)	sesgo
patrón certificado (IDEAM)	0,363	0,022
Patrón 1	0,380	0,005
Patrón 2	0,363	0,022

El valor real del patrón de chequeo del IDEAM es de 0,385 mg/L, por lo tanto se puede observar que las variaciones en el cálculo experimental fueron buenas ya

que los valores fueron muy cercanos a la concentración real, el sesgo varía entre 0,005 y 0,022, los resultados son aceptables ya que no superan el rango establecido ($\leq 0,1$). Igualmente se evidenció que la ecuación 16, es aceptable y que tiene buena capacidad al momento de determinar concentraciones y que el método efectivamente es confiable para realizar análisis de plomo en muestras de abonos comerciales.

- **Porcentaje de recuperación**

El porcentaje de recuperación se realizó para determinar si durante el proceso de digestión de la matriz hay pérdidas en la concentración de plomo, Para hacer el cálculo del porcentaje de recuperación se utilizó la ecuación 11 que se encuentra en el cuadro 3, metodología 3.4

Para el procedimiento de porcentaje de recuperación se realizó cuadruplicado empleando la misma muestra de abono en todos los ensayos, la muestra que se utilizó fue la muestra 9.

En cada ensayo se utilizó una muestra blanco, sin un patrón conocido, y una muestra adicionada, a la cual se les agregó 0,1 mL del patrón de 1000 Ppm de Pb, para una concentración final de 4,0 mg/L.

Seguido de esto se calculó la concentración a cada muestra utilizando la ecuación 16 y se determinó el porcentaje de recuperación como se menciona en el cuadro 3, metodología 3.4.

En el tabla 44, la repetibilidad de los ensayos es aceptable, debido a que se presencia que las absorbancias son similares en las mediciones (Anexo P); el resultado de las concentraciones adicionadas en las muestras, es cercano al valor de la adición (4 mg/L). El porcentaje de recuperación para los cuatro ensayos es similar (93,33 %) y se encuentran dentro del rango establecido, para la extracción de metales pesados está entre 80 – 120 %.

Tabla 44. Análisis de las muestras blanco y muestras dopadas para determinar porcentaje de Recuperación de plomo.

Ensayos	Muestra Blanco (mg/L)	Muestra adicionada (mg/L)	Porcentaje de recuperación,%
1	0,047	3,780	93,33
2	0,047	3,813	94,15
3	0,047	3,780	93,33
4	0,063	3,797	93,40

Teniendo en cuenta los resultados del porcentaje de recuperación se comprueba que el proceso de digestión para la extracción de plomo en abono cuenta con un buen rendimiento, por lo tanto los datos en esta investigación son exactos y confiables.

- **Determinación de plomo en abonos**

La determinación de la concentración de plomo en los abonos orgánicos que se comercializan en el Área Metropolitana de Bucaramanga, se llevó a cabo en el laboratorio de investigación de la Universidad Santo Tomás, empleando la técnica de absorción atómica.

En la tabla 45 se encuentran las concentraciones de plomo presentes en las muestras de abonos, los resultados están dados en base seca y se representan en unidades de mg/Kg (ppm).

Tabla 45. Concentración de plomo en abonos orgánicos comerciales

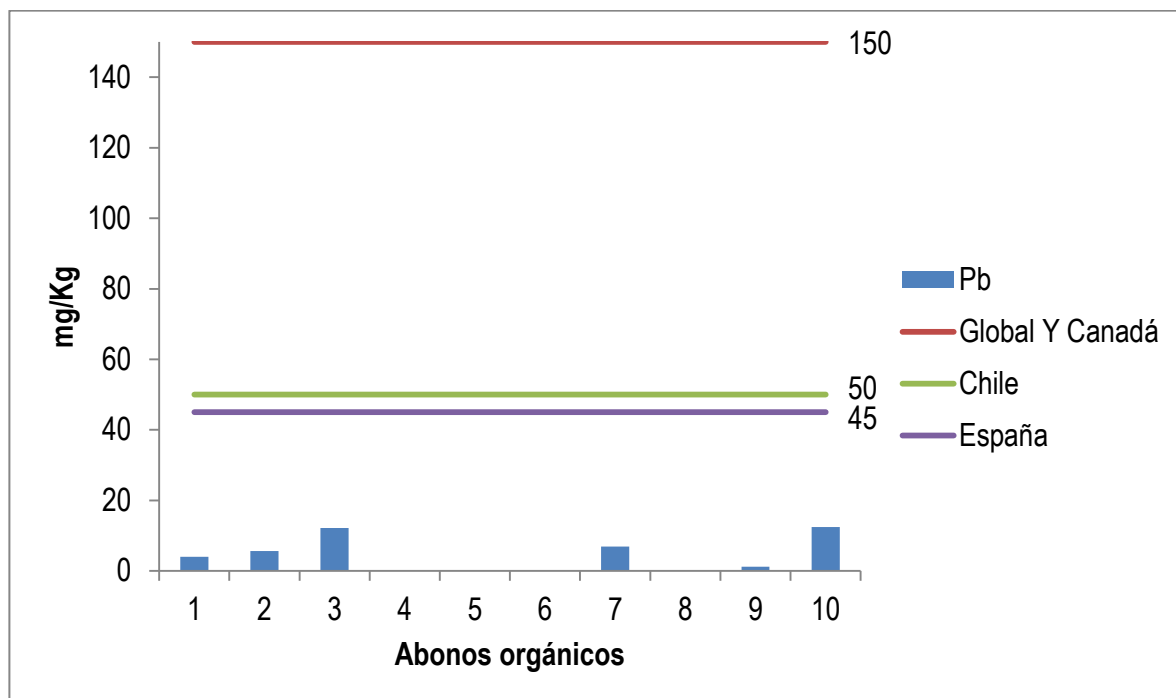
MUESTRAS		Plomo (mg/Kg)
1	Abono Floridablanca	3,96
2	Material vegetal USTA	5,60
3	Material vegetal Doméstico	12,18
4	Lombrinaza anillo vial 1	< L.D
5	Lombrinaza anillo vial 2	< L.D
6	Lombrinaza Centroabastos	< L.D
7	Gallinaza Abingra	6,88
8	Gallinaza I.S Kikes	< L.D
9	Turba Centroabastos	1,17
10	Tierra biológica	12,45

Las muestras 4, 5, 6 y 8 presentaron concentraciones de Pb por debajo del límite de detección. La muestra 3 y 10 obtuvo mayor nivel de Pb en comparación con las muestras. La muestra 3 (12,18 mg/Kg) y la muestra 10 (12,45 mg/Kg).

El límite permisible de Pb en abonos orgánicos según la NTC 5167 es 300 mg/Kg, teniendo en cuenta los resultados en la tabla 45, ninguna muestra supera el límite establecido por la norma NTC. Todas las muestras cumplen con la norma NTC

En la figura 31 se puede observar las concentraciones de Pb en las muestras y su relación con los límites máximos permisibles establecidos por normas internacionales. ninguna muestra supera los límites máximo permisibles de Pb para abonos orgánicos.

Figura 31. Contenido de plomo en abonos orgánicos. Relación con los límites máximos permisibles en otros países



4.4.5 Comparación de las concentraciones obtenidas de las muestras problemas con la Norma de Colombia; NTC 5167

Los resultados obtenidos en el análisis de metales pesados (Ni, Cr, Cd y Pb) en las muestras de abonos orgánicos comerciales se observan a continuación (tabla 46), adicionalmente se comparan las concentraciones con los límites permisibles establecidos por la NTC 5167.

Tabla 46. Concentración de metales pesados en abonos orgánicos

muestra	Abono	Metal (mg/Kg)			
		Ni	Cr	Cd	Pb
	NTC 5167	420	1200	39	300
1	Abono Floridablanca	9,45	6,81	< L.D	3,96
2	Material vegetal USTA	13,09	3,11	< L.D	5,6
3	Material vegetal Doméstico	8,14	4,87	< L.D	12,18
4	Lombrinaza anillo vial 1	21,4	< L.D	< L.D	< L.D
5	Lombrinaza anillo vial 2	16,16	< L.D	< L.D	< L.D
6	Lombrinaza centroabastos	17,39	< L.D	< L.D	< L.D

7	Gallinaza Abimgra	63,64	4,24	0,28	6,88
8	Gallinaza I.S Kikes	19,97	3,85	< L.D	< L.D
9	Turba centroabastos	9,74	< L.D	< L.D	1,17
10	Tierra biológica	12,82	16,97	13,37	12,45

Al comparar las concentraciones obtenidas de las muestras de abono orgánico (Tabla 46) con la normatividad que regula los productos orgánicos utilizados como abonos en Colombia, Se puede determinar que los abonos de interés, en la actualidad cumplen con los criterios mínimos establecidos de metales pesados (Ni, Cr, Cd, Pb) para la calidad según la NTC 5167.

4.4.6 Comparación de las concentraciones obtenidas de las muestras problemas con la Norma Global“EPA”

Los resultados obtenidos en el análisis de metales pesados (Ni, Cr, Cd y Pb) en las muestras de abonos orgánicos comerciales se observan a continuación (tabla 47), adicionalmente se comparan las concentraciones con los límites permisibles establecidos por la Norma Global.

Tabla 47. Concentración de metales pesados en abonos orgánicos

muestra	Abono	Metal (mg/Kg)			
		Ni	Cr	Cd	Pb
	EPA	60	50	3	150
1	Abono Floridablanca	9,45	6,81	< L.D	3,96
2	Material vegetal USTA	13,09	3,11	< L.D	5,6
3	Material vegetal Doméstico	8,14	4,87	< L.D	12,18
4	Lombrinaza anillo vial 1	21,4	< L.D	< L.D	< L.D
5	Lombrinaza anillo vial 2	16,16	< L.D	< L.D	< L.D
6	Lombrinaza centroabastos	17,39	< L.D	< L.D	< L.D
7	Gallinaza Abimgra	63,64	4,24	0,28	6,88
8	Gallinaza I.S Kikes	19,97	3,85	< L.D	< L.D
9	Turba centroabastos	9,74	< L.D	< L.D	1,17
10	Tierra biológica	12,82	16,97	13,37	12,45

Se observa en la tabla 47, los resultados de los nivel de Cd, Cr, Pb y Ni en cada muestra de interés. Teniendo en cuenta los niveles permisibles para cada analito según la norma internacional EPA se determina que los abonos de gallinaza

Abimgra y la tierra biológica, no cumplen con los niveles establecidos por la norma para su libre utilización, donde los metales pesados Ni y Cd exceden los niveles para que sea un producto de uso libre sin restricciones. El nivel establecido por la EPA para Ni en compost de libre utilización es 60 mg/Kg, la concentración del abono “gallinaza Abimgra” es de 63,64 mg/Kg. El nivel establecido para Cd según la norma es de 3 mg/Kg.

Teniendo en cuenta la norma todos los abonos excepto el #7 se clasifican como abonos de clase I, que pueden ser utilizados en la agricultura orgánica

4.4.7 Comparación de las concentraciones obtenidas de las muestras problemas con la Norma de Chile; Nch 2439/99

Los resultados obtenidos en el análisis de metales pesados (Ni, Cr, Cd y Pb) en las muestras de abonos orgánicos comerciales se observan a continuación (tabla 48), adicionalmente se comparan las concentraciones con los límites permisibles establecidos en la Norma de Chile.

Tabla 48. Concentración de metales pesados en abonos orgánicos

muestra	Abono	Metal (mg/Kg)			
		Ni	Cr	Cd	Pb
	NCh	10	60	1	50
1	Abono Floridablanca	9,45	6,81	< L.D	3,96
2	Material vegetal USTA	13,09	3,11	< L.D	5,6
3	Material vegetal Doméstico	8,14	4,87	< L.D	12,18
4	Lombrinaza anillo vial 1	21,4	< L.D	< L.D	< L.D
5	Lombrinaza anillo vial 2	16,16	< L.D	< L.D	< L.D
6	Lombrinaza centroabastos	17,39	< L.D	< L.D	< L.D
7	Gallinaza Abimgra	63,64	4,24	0,28	6,88
8	Gallinaza I.S Kikes	19,97	3,85	< L.D	< L.D
9	Turba centroabastos	9,74	< L.D	< L.D	1,17
10	Tierra biológica	12,82	16,97	13,37	12,45

Teniendo en cuenta la norma la norma de Chile NCh 2439 donde establece los límites máximos permisibles de metales pesados en compost producido para la agricultura orgánica, los abonos de interés presentan un exceso de níquel superando el nivel permisible (10 mg/Kg) (tabla 48). Los abonos que se pueden utilizar como acondicionadores del suelo en una agricultura orgánica son el abono de Floridablanca, abono Cristian el cual está compuesto por material vegetal y la

turba. Además del exceso de níquel en el abono de Tierra Biológica también incide con un exceso de Cd, la norma establece que el límite permisible de Cd es de 1 mg/Kg y presenta una concentración de 13,37 mg/Kg.

Teniendo en cuenta la norma NCh 2439 los abonos 1, 3 y 9 se clasifican como compost orgánicos y pueden ser utilizados en la agricultura ecológica.

4.4.8 Comparación de las concentraciones obtenidas de las muestras problemas con la Norma de Canadá.

Los resultados obtenidos en el análisis de metales pesados (Ni, Cr, Cd y Pb) en las muestras de abonos orgánicos comerciales se observan a continuación (tabla 49), adicionalmente se comparan las concentraciones con los límites permisibles establecidos en la Norma de Canadá.

Tabla 49. Concentración de metales pesados en abonos orgánicos

muestra	Abono	Metal (mg/Kg)			
		Ni	Cr	Cd	Pb
	Canadá	62	210	3	150
1	Abono Floridablanca	9,45	6,81	< L.D	3,96
2	Material vegetal USTA	13,09	3,11	< L.D	5,6
3	Material vegetal Doméstico	8,14	4,87	< L.D	12,18
4	Lombrinaza anillo vial 1	21,4	< L.D	< L.D	< L.D
5	Lombrinaza anillo vial 2	16,16	< L.D	< L.D	< L.D
6	Lombrinaza centroabastos	17,39	< L.D	< L.D	< L.D
7	Gallinaza Abimgra	63,64	4,24	0,28	6,88
8	Gallinaza I.S Kikes	19,97	3,85	< L.D	< L.D
9	Turba centroabastos	9,74	< L.D	< L.D	1,17
10	Tierra biológica	12,82	16,97	13,37	12,45

La mayoría de los productos analizados en el presente proyecto actualmente cumplen como los niveles establecidos para metales pesados por la norma canadiense y pueden ser utilizados sin ninguna restricción en la industria agrícola. La muestra de gallinaza Abimgra supera el nivel permisible de níquel (62 mg/Kg) con una concentración de 63,64 mg/Kg, como se puede observar en la tabla 49.

Teniendo en cuenta la norma todos los abonos excepto el 7 se clasifican como abonos de clase I y II y que pueden ser utilizados en la agricultura orgánica.

4.4.9 Comparación de las concentraciones obtenidas de las muestras problemas con la Norma de España; Real Decreto 824/2005

Los resultados obtenidos en el análisis de metales pesados (Ni, Cr, Cd y Pb) en las muestras de abonos orgánicos comerciales se observan a continuación (tabla 50), adicionalmente se comparan las concentraciones con los límites permisibles establecidos por la Norma de España.

Tabla 50. Concentración de metales pesados en abonos orgánicos

muestra	Abono	Metal (mg/Kg)			
		Ni	Cr	Cd	Pb
	España	25	70	0,7	45
1	Abono Floridablanca	9,45	6,81	< L.D	3,96
2	Material vegetal USTA	13,09	3,11	< L.D	5,6
3	Material vegetal Doméstico	8,14	4,87	< L.D	12,18
4	Lombrinaza anillo vial 1	21,4	< L.D	< L.D	< L.D
5	Lombrinaza anillo vial 2	16,16	< L.D	< L.D	< L.D
6	Lombrinaza centroabastos	17,39	< L.D	< L.D	< L.D
7	Gallinaza Abimgra	63,64	4,24	0,28	6,88
8	Gallinaza I.S Kikes	19,97	3,85	< L.D	< L.D
9	Turba centroabastos	9,74	< L.D	< L.D	1,17
10	Tierra biológica	12,82	16,97	13,37	12,45

En la tabla 50 se puede observar que la mayoría de las muestras analizadas no superan los niveles permisibles de Cd, Cr, Pb y Ni como lo establece la norma de España. Todos los abonos analizados pueden ser utilizados sin ninguna restricción en suelos agrícola, excepto la muestra de gallinaza Abimgra que excede el nivel permisible de níquel (25 mg/Kg) con una concentración de 63,64 mg/Kg, como se puede observar en la tabla 53.

Teniendo en cuenta la norma todos los abonos excepto el 7 se clasifican como abonos de clase I, que pueden ser utilizados en la agricultura orgánica

5. CONCLUSIONES

El método analítico implementado en el laboratorio de investigación de la Universidad Santo Tomás de Bucaramanga para la evaluación del contenido de Cd, Cr, Pb y Ni por espectrometría de absorción atómica con llama en abonos orgánicos presentó los siguientes parámetros de estandarización:

- Níquel (Ni): Límite de detección (0,001 mg/L), límite de cuantificación (0,2 mg/L), intervalo lineal entre (0,2 – 3,0 mg/L), ecuación de trabajo ($Absorbancia = 0,0944 [Concentración] - 0,0025$) y coeficiente de correlación ($R^2:0,9996$)
- Cromo (Cr): Límite de detección (0,0001 mg/L), límite de cuantificación (0,2 mg/L), intervalo lineal entre (0,2 – 5,0 mg/L), ecuación de trabajo ($Absorbancia = 0,0848 [Concentración] + 0,0072$) y coeficiente de correlación ($R^2:0,9997$)
- Cadmio (Cd): Límite de detección (0,001 mg/L), límite de cuantificación (0,1 mg/L), intervalo lineal entre (0,1 – 1,0 mg/L), ecuación de trabajo ($Absorbancia = 0,3331 [Concentración] + 0,0119$) y coeficiente de correlación ($R^2:0,9995$)
- Plomo (Pb): Límite de detección (0,004 mg/L), límite de cuantificación (0,1 mg/L), intervalo lineal entre (0,1 – 7,0 mg/L), ecuación de trabajo ($Absorbancia = 0,06 [Concentración] + 0,0032$) y coeficiente de correlación ($R^2:0,9998$)

La evaluación estadística utilizada para el análisis de la reproducibilidad y repetibilidad de la técnica analítica es buena, debido a que presentaron altos coeficientes de correlación, los cuales se encuentran dentro de los rangos establecidos, cercano a 1. Por lo tanto los resultados obtenidos en la presente investigación son confiables.

El sistema de digestión de refluo asistido al microondas, implementado en el laboratorio de química ambiental de la universidad Santo Tomás para el análisis de los metales pesados en abonos comerciales es confiable ya que las concentraciones de los metales no variaron respecto a la metodología de digestión clásica. El porcentaje de error q se obtuvo al comparar los dos sistemas de digestión fue 8,64%.

Las concentraciones de metales pesados obtenidos en las muestras fueron:

- Níquel (Ni): gallinaza Abimgra (63,64 mg/Kg), lombrinaza anillo vial 1 (21,40 mg/Kg), gallinaza I.S Kikes (19,97 mg/Kg), lombrinaza Centroabastos (17,39 mg/Kg), Tierra biológica compost (12,82 mg/Kg), lombrinaza anillo vial 2 (16,16 mg/Kg), material vegetal USTA (13,09 mg/Kg), turba Centroabastos (9,74 mg/Kg),

abono Floridablanca (9,45 mg/Kg), material vegetal doméstico (8,14 mg/Kg). , , , ,
,) y

- Cromo (Cr): Tierra biológica compost (16,97 mg/Kg), abono Floridablanca (6,81 mg/Kg), material vegetal doméstico (4,89 mg/Kg), gallinaza Abimgra (4,24 mg/Kg), gallinaza I.S kikes (3,85 mg/Kg), material vegetal USTA (3,11 mg/Kg), y los abonos como: lombrinaza anillo vial 1 , lombrinaza anillo vial 2 , lombrinaza centroabastos , , y turba centroabastos presentaron concentración por debajo del límite de detección

- Cadmio (Cd): Tierra biológica compost (13,37 mg/Kg) y gallinaza Abimgra (0,28 mg/Kg). Las muestras restantes como: abono Floridablanca , material vegetal USTA , material vegetal doméstico , lombrinaza anillo vial 1 , lombrinaza anillo vial 2 , lombrinaza centroabastos , gallinaza I.S kikes y turba centroabastos se reportaron niveles de cadmio por debajo del límite de detección

- Plomo (Pb): Tierra biológica compost (12,45 mg/Kg), (,), material vegetal doméstico (12,18 mg/Kg), gallinaza Abimgra (6,88 mg/Kg), material vegetal USTA (5,60 mg/kg); abono Floridablanca (3,96 mg/Kg) y turba centroabastos (1,17 mg/Kg). La lombrinaza anillo vial 1, lombrinaza anillo vial 2 , lombrinaza centroabastos , gallinaza I.S kikes no contienen concentraciones de plomo. y

El contenido de metales pesados Ni, Cr, Cd y Pb en las muestras de abono analizadas se encuentran dentro de lo establecido por la norma de Colombia NTC 5167; cadmio (39 mg/kg), cromo (1200 mg/kg), níquel (420 mg/kg) y plomo (300 mg/kg)

Teniendo en cuenta las normas de España, Canadá, Norma Global (EPA) y la de Colombia (NTC 5167) los abonos analizados; abono Floridablanca, material vegetal USTA, material vegetal doméstico, lombrinaza anillo vial 1, lombrinaza anillo vial 2, lombrinaza Centroabastos, gallinaza I.S kikes y turba Centroabastos, pueden ser utilizados como enmiendas orgánicas en suelos agrícolas ecológicos, los cuales son bastantes restrictivos en bien de la seguridad alimentaria, y el medio ambiente. Mientras el abono de gallinaza Abimgra y el abono de tierra biológica no se pueden utilizar.

Las concentraciones obtenidas en la investigación no superaron los niveles permitidos para Cd, Cr, Pb y Ni establecidos por el marco jurídico colombiano (NTC 5167 de 2011) , es importante la realización de un monitoreo constante del contenido de metales pesados en los abonos que se comercializan en las diferentes ciudades del país.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Sarkar, B. *HEAVY METALS IN THE ENVIRONMENT*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 2002.
- (2) Khan, S.; Cao, Q.; Zheng, Y. M.; Huang, Y. Z.; Zhu, Y. G. Health Risks of Heavy Metals in Contaminated Soils and Food Crops Irrigated with Wastewater in Beijing, China. *Environ. Pollut.* **2008**, *152*, 686–692.
- (3) Guala, S. D.; Vega, F. a.; Covelo, E. F. The Dynamics of Heavy Metals in Plant–soil Interactions. *Ecol. Modell.* **2010**, *221*, 1148–1152.
- (4) Ordoñez de Rincón, C. Respuesta Proposición N° 43 de Fecha 03-07-2013, 2013, 1–2.
- (5) Ministerio de medio ambiente, vivienda y desarrollo territorial. *DECRETO NÚMERO 1713*; Colombia; p. 16.
- (6) Velasco, J. Compostaje Y Lombricompostaje: Alternativas Para El Manejo de Residuos Orgánicos. *Agroentorno* **2004**, *012*, 9–11.
- (7) Noguera, K. M.; Olivero, J. T. LOS RELLENOS SANITARIOS EN LATINOAMÉRICA : CASO COLOMBIANO. *Rev. la Acad. Colomb. Cienc.* **2012**, *34*, 348–354.
- (8) Achiba, W. Ben; Gabteni, N.; Lakhdar, A.; Laing, G. Du; Verloo, M.; Jedidi, N.; Gallali, T. Effects of 5-Year Application of Municipal Solid Waste Compost on the Distribution and Mobility of Heavy Metals in a Tunisian Calcareous Soil. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2009**, *130*, 156–163.
- (9) Johnson, L. Chromium Deficiency and Toxicity: Minerals: Merck Manual Home Edition http://www.merckmanuals.com/home/disorders_of_nutrition/minerals/chromium_deficiency_and_toxicity.html (accessed Jan 27, 2014).
- (10) Carvalho, S. productos químicos y género [http://www.undp.org/content/dam/undp/library/Environment and Energy/chemicals_management/ChemicalGender_Spanish_WEB.pdf](http://www.undp.org/content/dam/undp/library/Environment_and_Energy/chemicals_management/ChemicalGender_Spanish_WEB.pdf) (accessed Jan 27, 2014).
- (11) Casarett, L.; Klaassen, C. *Toxicology: The Basic Science of Poisons*; Klaassen, C. D., Ed.; séptima ed.; McGraw Hill Companies, 2008; Vol. 2007.
- (12) Baird, C. *Química Ambiental*; Reverte: barcelona, 2001.
- (13) Norma técnica Colombiana. *Productos Para La Industria Agrícola. Productos Orgánicos Usados Como Abono O Fertilizantes Y Enmiendas O Acondicionadores de Suelo*; 2011; pp. 3, 17.
- (14) Callender, E. Heavy Metals in the Environment — Historical Trends. In; USA; Vol. 5, pp. 67–68.
- (15) Zhao, Q.; Wang, Y.; Cao, Y.; Chen, A.; Ren, M.; Ge, Y.; Yu, Z.; Wan, S.; Hu, A.; Bo, Q.; et al. Potential Health Risks of Heavy Metals in Cultivated Topsoil and Grain, Including Correlations with Human Primary Liver, Lung and Gastric Cancer, in Anhui Province, Eastern China. *Sci. Total Environ.* **2014**, *470-471*, 340–347.
- (16) Hermelo, H.; Paloma. *Especiación de Metales Pesados Mediante La Formación de Quelatos. Distribución de Las Especies Inorgánicas de As Y Cr En La Ría de Arousa.*; Universida.; Univ Santiago de Compostela: España, 2007.
- (17) Illera, V.; Walter, I.; Cala, V. NIVELES DE METALES PESADOS EN THYMUS ZYGIS DESARROLLADO EN SUELOS ENMENDADOS CON RESIDUOS ORGÁNICOS URBANOS. *Rev. Int. Contam. Ambient.* **2001**, *17*, 179–186.

- (18) IARC. List of classifications by cancer sites with sufficient or limited evidence in humans <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/Table4.pdf> (accessed Jan 29, 2014).
- (19) María, S.; Echeverri, P. Los Residuos Sólidos Municipales Como Acondicionadores de Suelos. *Rev. la sallista Investig.* 1.
- (20) Ambiente, M. D. E.; Territorial, V. Y. D.; Ambiente, E. L. M. D. E. RESOLUCION 1045 DE 2003. **2003**.
- (21) Los Abonos Organicos En La Producción Agrícola.pdf, 2008.
- (22) O'Brien, T. Complexities of Chromium Carcinogenesis: Role of Cellular Response, Repair and Recovery Mechanisms. *Mutat. Res. Mol. Mech. Mutagen.* **2003**, 533, 3–36.
- (23) Sparks, D. L.; Choppala, G.; Bolan, N.; Park, J. H. Chromium Contamination and Its Risk Management in Complex Environmental Settings. In *Advances in Agronomy*; Sparks, D., Ed.; Elsevier: Australia, 2013; Vol. 120, pp. 129–172.
- (24) EPA. Cromo (VI) en el agua potable http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/upload/Cromo-VI-enelaguapotable_QAs.pdf (accessed Jan 27, 2014).
- (25) Reid, S. D. Molybdenum and Chromium. In *Fish Physiology*; Elsevier, 2011; Vol. 31, p. 378.
- (26) María Dolores, M. G. *TOXICOLOGIA AMBIENTAL: EVALUACION DE RIESGO PARA LA SALUD HUMANA*; Antonio, G., Ed.; McGraw-Hill/Interamericana de españa: Madrid, España, 2003.
- (27) IARC. Agents classified by the IARC monographs <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/> (accessed Jan 27, 2014).
- (28) IARC. Agents classified by the IARC monographs <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf> (accessed Jan 27, 2014).
- (29) inter-organization programme for the sound management of chemicals. *Inorganic Chromium(III) Compounds*; World Health Organization, 2009.
- (30) Yadav, S. K. Heavy Metals Toxicity in Plants: An Overview on the Role of Glutathione and Phytochelatins in Heavy Metal Stress Tolerance of Plants. *South African J. Bot.* **2010**, 76, 167–179.
- (31) Shanker, a; Cervantes, C.; Lozavera, H.; Avudainayagam, S. Chromium Toxicity in Plants. *Environ. Int.* **2005**, 31, 739–753.
- (32) García-lestón, J.; Pásaro, E.; Laffon, B. Genotoxic Effects of Lead : An Updated Review. *Environ. Int.* **2010**, 36, 623–636.
- (33) ALAY, G. F.; LOMAS, M. N.; MALLAFRÉ, J. M. L.; ROIG, J. L. D. *Riesgo Tóxico Por Metales Presentes En Los Alimentos: Toxicología Alimentaria*; Ediciones Díaz de Santos: Madrid, España, 2012.
- (34) Agency for toxic substances and disease registry. Plomo (lead) http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts13.pdf (accessed Feb 13, 2014).
- (35) Johnson, F. M. The Genetic Effects of Environmental Lead. *Mutat. Res.* **1998**, 410, 123–140.
- (36) Infantas, M. M. V. Intoxicación Por Plomo. *Soc. Peru. Med. Interna* **2005**, 18, 27.
- (37) Atilio, M.; Juliana, G. Intoxicación Por Plomo : Diagnóstico Diferencial de Dolor Abdominal Crónico . Reporte de Caso Y Revisión de Tema *. *Univ. médica Bogotá* **2012**, 53, 199–207.
- (38) Denkhaus, E.; Salnikow, K. Nickel Essentiality, Toxicity, and Carcinogenicity. *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* **2002**, 42, 35–56.

- (39) ATSDR. Resumen de la salud pública níQUEL http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs15.pdf (accessed Jan 28, 2014).
- (40) Schaumlöffel, D. Nickel Species: Analysis and Toxic Effects. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2012**, 26, 1–6.
- (41) Sivulka, D. J.; Conard, B. R.; Hall, G. W.; Vincent, J. H. Species-Specific Inhalable Exposures in the Nickel Industry: A New Approach for Deriving Inhalation Occupational Exposure Limits. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **2007**, 48, 19–34.
- (42) Choong, G.; Liu, Y.; Templeton, D. M. Interplay of Calcium and Cadmium in Mediating Cadmium Toxicity. *Chem. Biol. Interact.* **2014**, 211, 54–65.
- (43) Gallego, S. M.; Pena, L. B.; Barcia, R. a.; Azpilicueta, C. E.; Iannone, M. F.; Rosales, E. P.; Zawoznik, M. S.; Groppa, M. D.; Benavides, M. P. Unravelling Cadmium Toxicity and Tolerance in Plants: Insight into Regulatory Mechanisms. *Environ. Exp. Bot.* **2012**, 83, 33–46.
- (44) División de Normas del Instituto Nacional de Normalización. Compost- clasificación y requisitos <http://www.ingeachile.cl/descargas/normativa/agricola/NCH2880.pdf> (accessed Feb 10, 2014).
- (45) Ministerio de la presidencia. Real decreto 824/2005 <http://www.boe.es/boe/dias/2005/07/19/pdfs/A25592-25669.pdf> (accessed Feb 10, 2014).
- (46) Ontario Ministry of the Environment. Ontario Compost Quality Standards http://www.ene.gov.on.ca/stdprodconsume/groups/lr/@ene/@resources/documents/resource/stdprod_099819.pdf (accessed Feb 10, 2014).
- (47) Harris, D. C. *Análisis Químico Cuantitativo*; tercera ed.; Reverte: Barcelona, España, 2007.
- (48) Skoog, D. A.; Crouch, S. R.; Holler, F. J. *Principios de Analisis Instrumental*; Sergio, C., Ed.; sexta edic.; Cengage Learning Latin America: México, D.F, 2008.
- (49) Guía Técnica: Validación de Métodos Y Determinación de La Incertidumbre de La Medición. *Departameto Salud Ambient. Sección Metrol. Ambient. y Aliment.* **2010**, 70.
- (50) Eurachem. The Fitness for Purpose of Analytical Methods <http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/valid.pdf>.
- (51) Hargreaves, J.; Adl, M.; Warman, P. A Review of the Use of Composted Municipal Solid Waste in Agriculture. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2008**, 123, 1–14.
- (52) García, H.; Zauahre, M. El; Morán, H.; Acosta, Y.; Senior, A. Comparative Analysis of Two Techniques of Digestion for the Determination of Heavy Metals in Sewage Sludge. **2006**, 6, 234–243.
- (53) Chen, G.; Zeng, G.; Du, C.; Huang, D.; Tang, L.; Wang, L.; Shen, G. Transfer of Heavy Metals from Compost to Red Soil and Groundwater under Simulated Rainfall Conditions. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 181, 211–216.
- (54) Alfaro, M. R.; Ugarte, O. M.; Martín, B. C.; Álvarez, A. M.; Orphee, M.; Aguilar, A. M. De. Heavy Metals Content in Organic Manures , Substrates and Plants Cultivated in Organoponics. **2012**, 33, 5–12.
- (55) Eurachem. *Métodos Analíticos Adecuados a Su Propósito: Guía de Laboratorio Para La Validación de Métodos Y Temas Relacionados*; México, D.F, 2005.
- (56) Cobalto Ltda. Determinación de Metales Pseudototales En Suelos Y Bioabonos Y Metaes Totales En Forrajes, Por Espectrofotometría Atómica-Llama Directa. *IDEAM* **2008**.

ANEXOS

Anexo A. Valores t para el 95% de rechazo de datos

n	95%	n	95%	n	95%	n	95%
3	1,15	11	2,24	19	2,53	27	2,69
4	1,46	12	2,29	20	2,56	28	2,71
5	1,67	13	2,33	21	2,58	29	2,72
6	1,82	14	2,37	22	2,60	30	2,74
7	1,94	15	2,41	23	2,62	31	2,87
8	2,03	16	2,44	24	2,64	32	2,96
9	2,11	17	2,47	25	2,66	33	3,03
10	2,18	18	2,50	26	2,67	34	3,21

Anexo B. Valores t (n-1) para distintos intervalos de confianza

grados de libertad	90%	95%	98%	99%
1	6,31	12,71	31,82	63,66
2	2,92	4,3	6,96	9,92
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,02	2,57	3,36	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,81	2,23	2,76	3,17
12	1,78	2,18	2,68	3,05
14	1,76	2,14	2,62	2,98
16	1,75	2,12	2,58	2,92
18	1,73	2,10	2,55	2,88
20	1,72	2,09	2,53	2,85
30	1,70	2,04	2,46	2,75
50	1,68	2,01	2,40	2,68

Anexo C. Curva de calibración de Pb, para calcular concentración de las muestra en sistema de digestión a reflujo con microondas y tradicional

Estándar (mg/L)	Absorbancia
0,1	0,0066
1,0	0,0656
3,0	0,1854
5,0	0,3008
7,0	0,4236
R²	0,9998
Muestra microondas	0,014
Muestra tradicional	0,013

Anexo D. Absorbancias de blancos: determinación límite de detección

Blanco	Absorbancia Ni	Absorbancia Cr	Absorbancia Cd	Absorbancia Pb
1	-0,002	-0,001	-0,001	0,003
2	-0,002	-0,001	-0,001	0,003
3	-0,002	-0,001	-0,001	0,002
4	-0,002	-0,002	-0,001	0,002
5	-0,002	-0,002	-0,001	0,002
6	-0,002	-0,002	-0,001	0,002
7	-0,002	-0,002	-0,002	0,002
8	-0,003	-0,002	-0,001	0,002
9	-0,003	-0,002	-0,001	0,002
10	-0,002	-0,002	-0,001	0,002

Anexo E. Concentración conocida: determinación límite de cuantificación

Ensayos	Absorbancia Ni	0,2 mg/L Ni	Absorbancia Cr	0,2 mg/L Cr	Absorbancia Cd	0,1 mg/L Cd	Absorbancia Pb	0,1 mg/L Pb
1	0,023	0,204	0,025	0,204	0,038	0,102	0,007	0,103
2	0,023	0,204	0,025	0,204	0,037	0,097	0,007	0,103
3	0,020	0,172	0,025	0,204	0,038	0,102	0,008	0,119
4	0,023	0,204	0,025	0,204	0,038	0,102	0,008	0,119
5	0,023	0,204	0,026	0,214	0,038	0,102	0,007	0,103
6	0,022	0,194	0,026	0,214	0,037	0,097	0,007	0,103

7	0,020	0,172	0,026	0,214	0,038	0,102	0,007	0,103
8	0,022	0,194	0,026	0,214	0,038	0,102	0,007	0,103
9	0,023	0,204	0,026	0,214	0,038	0,102	0,007	0,103
10	0,020	0,172	0,027	0,223	0,037	0,097	0,007	0,103

Anexo F. Absorbancia del intervalo lineal

Concentración (Ppm) Ni	Absorbancia	Concentración (Ppm) Cr	Absorbancia	Concentración (Ppm) Cd	Absorbancia	Concentración (Ppm) Pb	Absorbancia
0,2	0,020	0,2	0,024	0,1	0,038	0,1	0,003
0,5	0,049	1,0	0,105	0,5	0,159	1,0	0,059
1,0	0,097	5,0	0,519	1,5	0,423	5,0	0,288
2,0	0,189	10	0,949	2,0	0,527	7,0	0,399
3,0	0,276	15	1,274	5,0	0,907	10	0,559
5,0	0,434	20	1,434	10	1,138	15	0,776
10	0,789	25	1,525	15	1,250	20	0,969
15	1,011	30	1,548	20	1,309	25	1,109
20	1,142	35	1,580	25	1,359	30	1,240
25	1,224	40	1,592	30	1,40	40	1,410
				35	1,439		
				40	1,464		

Anexo G. Repetibilidad. Curvas de calibración y curva de trabajo – Níquel

Estándar (mg/L)	curva 1	curva 2	curva 3	curva 4	curva 5	curva de trabajo
0,2	0,019	0,020	0,019	0,020	0,020	0,020
0,5	0,042	0,041	0,042	0,044	0,042	0,042
1,0	0,092	0,090	0,091	0,091	0,091	0,091
2,0	0,185	0,182	0,190	0,184	0,185	0,185
3,0	0,283	0,279	0,282	0,284	0,282	0,282
R²	0,9996	0,9993	0,9995	0,9994	0,9995	0,9996
patrón 0,4 mg/L	0,484	0,456	0,481	0,466	0,455	0,468

Anexo H. Repetibilidad. Curvas de calibración y curva de trabajo – Cromo

Estándar (mg/L)	curva 1	curva 2	curva 3	curva 4	curva 5	curva de trabajo
0,2	0,021	0,022	0,021	0,022	0,022	0,022
0,5	0,049	0,048	0,049	0,048	0,049	0,049
1,0	0,093	0,094	0,093	0,093	0,093	0,093
2,5	0,224	0,224	0,224	0,224	0,224	0,224
5,0	0,428	0,430	0,429	0,429	0,429	0,429
R²	0,9996	0,9997	0,9997	0,9997	0,9997	0,9997
patrón 4mg/L	4,07	4,05	4,06	4,06	4,06	4,06

Anexo I. Repetibilidad. Curvas de calibración y curva de trabajo – Cadmio

Estándar (mg/L)	curva 1	curva 2	curva 3	curva 4	curva 5	curva de trabajo
0,1	0,042	0,043	0,042	0,042	0,043	0,042
0,2	0,076	0,079	0,081	0,078	0,080	0,079
0,5	0,183	0,184	0,184	0,182	0,182	0,183
0,8	0,273	0,282	0,283	0,271	0,282	0,278
1,0	0,344	0,344	0,343	0,344	0,34	0,343
R²	0,9991	0,9994	0,9991	0,9999	0,9991	0,9995
patrón 0,3 mg/L	0,30	0,29	0,29	0,30	0,31	0,298

Anexo J. Repetibilidad. Curvas de calibración y curva de trabajo Plomo

Estándar (mg/L)	curva 1	curva 2	curva 3	curva 4	curva 5	curva de trabajo
0,1	0,007	0,007	0,006	0,007	0,007	0,007
1,0	0,066	0,065	0,066	0,065	0,066	0,066
3,0	0,185	0,185	0,185	0,186	0,186	0,185
5,0	0,301	0,300	0,302	0,300	0,301	0,301
7,0	0,424	0,423	0,423	0,424	0,424	0,424
R²	0,9998	0,9998	0,9998	0,9998	0,9998	1,000
patrón 4mg/L	4,027	4,020	4,013	4,047	4,022	4,03

Anexo K. Reproducibilidad de curvas de calibración Ni– Analista 2

Estándar (mg/L)	curva 1	curva 2	curva 3
0,2	0,020	0,019	0,02
0,5	0,045	0,042	0,045
1,0	0,091	0,092	0,09
2,0	0,181	0,184	0,191
3,0	0,283	0,284	0,282
R²	0,999	0,9994	0,9994

Anexo L. Reproducibilidad de curvas de calibración Cr – Analista 2

Estándar mg/L	Curva 1	Curva 2	Curva 3
0,2	0,021	0,023	0,022
0,5	0,05	0,049	0,052
1,0	0,099	0,104	0,103
2,5	0,242	0,26	0,254
5,0	0,481	0,516	0,492
R²	1	0,9999	0,9998

Anexo M. Reproducibilidad de curvas de calibración Cd– Analista 2

Estándar mg/L	curva 1	curva 2	curva 3
0,1	0,046	0,044	0,046
0,2	0,082	0,08	0,082
0,5	0,189	0,188	0,188
1	0,350	0,350	0,350
R²	0,9993	0,9992	0,9994

Anexo N. Reproducibilidad de curvas de calibración Plomo– Analista 2

Estándar mg/L	curva 1	curva 2	curva 3
0,1	0,006	0,007	0,006
1,0	0,065	0,065	0,066
3,0	0,184	0,184	0,184
5,0	0,301	0,301	0,301
7,0	0,423	0,423	0,423
R²	0,9999	0,9999	0,9998

Anexo O. Determinación del sesgo

Muestras	Absorbancia	[] obtenida (ppm Ni)	Absorbancia	[] obtenida (ppm Cr)	Absorbancia	[] obtenida (ppm Cd)	Absorbancia	[] obtenida (ppm Pb)
Patrón IDEAM	0,044	0,496	0,044	0,434	0,226	0,639	0,025	0,363
Patrón 1	0,043	0,493	0,043	0,422	0,225	0,636	0,026	0,380
Patrón 2	0,044	0,493	0,043	0,422	0,226	0,636	0,025	0,363

Anexo P. Absorbancia de las muestras blanco y dopadas, para la determinación del % recuperación

Ensayos	Muestra Blanco Ni	Muestra adicionada Ni	Muestra Blanco Cr	Muestra adicionada Cr	Muestra Blanco Cd	Muestra adicionada Cd	Muestra Blanco Pb	Muestra adicionada Pb
1	0,007	0,170	0,004	0,360	0,001	0,255	0,006	0,230
2	0,006	0,170	0,003	0,355	0,001	0,256	0,006	0,232
3	0,007	0,169	0,004	0,360	0,001	0,256	0,006	0,230
4	0,007	0,170	0,004	0,359	0,001	0,255	0,007	0,231