

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

**EVALUACIÓN DE LOS NIVELES DE CADMIO EN ZONAS ALEDAÑAS A
CEMENTERAS DE BUCARAMANGA Y FLORIDABLANCA– SANTANDER**

JUAN SEBASTIÁN BOHÓRQUEZ URIBE

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
FACULTAD DE QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA
2015**

**EVALUACIÓN DE LOS NIVELES DE CADMIO EN ZONAS ALEDAÑAS A
CEMENTERAS DE BUCARAMANGA Y FLORIDABLANCA– SANTANDER**

JUAN SEBASTIÁN BOHÓRQUEZ URIBE

Trabajo de grado para optar al título de Químico Ambiental

Director del Proyecto

CIRO EDUARDO ROZO CORREA

Químico, *MSc.*

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
DIVISIÓN DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
FACULTAD DE QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA
2015**

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	16
2. JUSTIFICACIÓN	18
3. OBJETIVOS	20
3.1 OBJETIVO GENERAL	20
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
4. MARCO REFERENCIAL	21
4.1 MARCO TEÓRICO	21
4.1.1 Metales pesados	21
4.1.2 Cadmio	22
4.1.3 Suelo	22
4.1.4 Cemento	22
4.1.5 Formación de metales pesados en el cemento	254
4.1.6 Espectrometría de absorción atómica	255
4.1.7 Componentes principales de la absorción atómica con llama	255
4.1.8 Técnica analítica por llama	298
4.1.9 Análisis estadístico	299
4.2 MARCO DE ANTECEDENTES	30
4.2.1 Problemática mundial del cadmio	30
5. DISEÑO METODOLÓGICO	
354	
5.1 TÉCNICA ANALÍTICA	35
4	

5.2. VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE CADMIO	35
4	
5.3 MUESTREO Y RECOLECCIÓN DE LAS MUESTRAS DE SUELO	37
6	
5.4. DETERMINACIÓN DE CADMIO EN SUELO.	38
7	
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	409
6.1. VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE CADMIO	39
6.1.1. LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN	409
6.1.2. INTERVALO LINEAL	41
6.1.3. REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO	44
6.1.4. SESGO	46
6.1.5. PORCENTAJE DE RECUPERACION DEL SUELO	47
6.2.MUESTREO Y RECOLECCIÓN DE LAS MUESTRAS DE SUELO	48
6.3. DETERMINACIÓN DEL CADMIO EN EL SUELO	50
6.3.1 Concentración del suelo en solución líquida	51
6.3.2.Concentraciones del suelo en base seca	57
6.3.3. Comparación Bucaramanga y Floridablanca	64
6.3.4. Evaluación del contenido de cadmio respecto a la profundidad	65
7. CONCLUSIONES	67
8. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS	70
BIBLIOGRAFÍA	71
ANEXOS	76

LISTA DE CUADROS

	Pag.
Cuadro 1. Componentes del cemento	23
Cuadro 2. Parámetros de operación del equipo de absorción por llama	34
Cuadro 3. Parámetros estadísticos para la validación	35
Cuadro 4. Factores para la determinación de cadmio en suelo	37
Cuadro 5. Determinación límite de detección	39
Cuadro 6. Prueba student	40
Cuadro 7. Determinación del límite de cuantificación	40
Cuadro 8. Comprobación del límite de cuantificación	44
Cuadro 9. Verificación del método	46
Cuadro 10. Concentración adicionada y patrón	47
Cuadro 11. Porcentaje de recuperación	50
Cuadro 12. Profundidad del suelo Floridablanca	66

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Mechero	25
Figura 2. Cámara de premezcla	26
Figura 3. Nebulizador	27
Figura 4. Llama	27
Figura 5. Lámpara de cátodo hueco	28
Figura 6. Detector	29
Figura 7. Muestreo Floridablanca	49
Figura 8. Muestreo Bucaramanga	50
Figura 9. Eje norte y noroccidental Floridablanca	51
Figura 10. Eje sur y suroriental Floridablanca	52
Figura 11. Concentración líquida Bucaramanga	53
Figura 12. Eje norte y noroccidental Floridablanca	58

Figura 13. Eje sur y suroriental Floridablanca	59
Figura 14. Concentración base seca Bucaramanga	63

LISTA DE GRÁFICAS

	Pág.
Gráfica 1. Intervalo lineal desde 0,02 hasta 20 ppm	41
Gráfica 2. Intervalo lineal desde 0,02 hasta 0,8 ppm	43
Gráfica 3. Concentración vs Absorbancia analista 1	45
Gráfica 4. Concentración vs Absorbancia analista 2	45
Gráfica 5. Eje norte base liquida Floridablanca	53
Gráfica 6. Eje suroriental base liquida Floridablanca	54
Gráfica 7. Eje noroccidental base liquida Floridablanca	55
Gráfica 8. Eje sur base liquida Floridablanca	56
Gráfica 9. Eje norte base seca Floridablanca	59
Gráfica 10. Eje suroriental base seca Floridablanca	60
Gráfica 11. Eje sur base seca Floridablanca	61
Gráfica12. Eje noroccidental base seca Floridablanca	62

Grafica 13. Distribución de cadmio en Bucaramanga	64
Grafica 14. Comparación Bucaramanga y Floridablanca	64

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Absorbancia de blancos	39
Anexo B. Valores t para el 95% rechazo de datos	40
Anexo C. Absorbancia límite cuantificación experimental	40
Anexo D. Absorbancia promedio intervalo lineal	41
Anexo E. Intervalo lineal desde 0,02 hasta 10 ppm	42
Anexo F. Intervalo lineal desde 0,02 hasta 7 ppm	42
Anexo G. Intervalo lineal desde 0,02 hasta 2 ppm	42
Anexo H. Absorbancia promedio gráfica	43
Anexo I. Absorbancia analista 1	44
Anexo J. Conceptos estadísticos analista 1	44
Anexo K. Absorbancia analista 2	45
Anexo L. Concepto estadístico analista 2	46

Anexo M. Absorbancia patrón certificado y preparado	47
Anexo N. Absorbancia adicionada en muestras de suelo	47
Anexo O. Absorbancia no adicionada en muestras de suelo	47
Anexo P. Concentración no adicionada en muestras de suelo	47
Anexo Q. Coordenadas cardinales Bucaramanga	50
Anexo R. Coordenadas cardinales Floridablanca	50
Anexo S. Porcentaje de humedad Bucaramanga	50
Anexo T. Porcentaje de humedad Floridablanca	51
Anexo U. Concentración líquida Floridablanca	51
Anexo V. Ejes cardinales solución líquida Floridablanca	52
Anexo W. Concentración líquida Bucaramanga	57
Anexo X. Concentración base seca Floridablanca	57
Anexo Y. Concentración base seca Bucaramanga	57
Anexo Z. Ejes cardinales base seca Floridablanca	57

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

CDMB: Corporación Autónoma Regional para la Defensa de la Meseta de Bucaramanga

IDEAM: Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales de Colombia

NTC: Norma técnica colombiana

LD: Límite de detección

LQ: Límite de cuantificación

EPA: Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos

PPM: Parte por millón

TON: Tonelada

GLOSARIO

DESVIACIÓN ESTÁNDAR: es una medida de variabilidad que evalúa la dispersión de los valores de un conjunto alrededor del promedio.

EXACTITUD: la proximidad entre el valor experimental obtenido y el valor teórico.

PRECISIÓN: la similitud entre los resultados obtenidos experimentalmente, cuando se analiza bajo las mismas condiciones una muestra o un patrón.

LÍMITE DE DETECCIÓN: concentración mínima en la que se sabe que la señal o respuesta obtenida es debida al analito de interés, pero no tiene precisión ni exactitud. Se conoce que esta señal es diferente y mayor a cero o al ruido de fondo del equipo.

LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN: es la concentración mínima de analito que detecta un equipo.

LINEALIDAD: rango de concentraciones en los cuales la respuesta del método es directamente proporcional a la concentración de analito y se evalúa teniendo un coeficiente de correlación $R^2 = 1$.

PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN: indica el porcentaje que representa el valor medido respecto al valor teórico. Sirve como componente para expresar la exactitud de los datos.

PROMEDIO: es el resultado de sumar todas las variables que están en un conjunto y dividir esa cantidad entre el mismo número de variables del conjunto.

CADMIO: es un elemento metálico, blanco y plateado, con número atómico 48. se comporta como un elemento de transición del grupo IIB de la tabla periódica y fue descubierto por Friderich Stormeyer, en las incrustaciones de los hornos de zinc

ABSORCIÓN ATÓMICA: es una técnica para la detección y determinación de elementos químicos, particularmente elementos metálicos

EPA: es una entidad internacional ambiental nacida a raíz de la elevada contaminación ambiental, cuyo propósito es la investigación, seguimiento y establecimiento de normas para garantizar la protección del medio ambiente.

IDEAM: es una entidad pública nacional adscrita al Ministerio del Medio Ambiente, cuya función es el apoyo técnico-científico a los organismos que forman el sistema nacional ambiental (SINA)

RESUMEN

A nivel mundial, la contaminación por metales pesados se ha incrementado en fuentes como agua, aire y suelo; uno de los metales pesados más estudiado es el cadmio debido a su bioacumulación en el medio ambiente y en el ser humano, generando enfermedades como la psoriasis, cáncer de riñón y osteoporosis en el hombre¹. Las fuentes de cadmio son de actividades naturales como volcánicas y biológicas y procesos antropogénicos como industria manufacturera, metalúrgica y uso de fertilizantes².

Se han reportado niveles de cadmio en suelo, como en España³ y Nigeria⁴, entre otros. Ellos atribuyen esto a la emisión de material particulado de la industria cementera. En Colombia, la problemática de cadmio no está exenta, se ha reportado la presencia de cadmio en suelos cultivados con papa en Nariño⁵ y en pasto llanero en Medellín⁶. En Santander, se ha reportado cadmio total e intercambiable en suelos cacaoteros⁷. En el presente trabajo de grado esperamos saber cómo estamos frente a esta problemática tomando como referencia dos puntos, uno en Bucaramanga y otro en Floridablanca, ambas ciudades ubicadas en el departamento Santander. En estos puntos se evaluó la presencia de cadmio en zonas aledañas a la cementera en Bucaramanga y mezcladora en Floridablanca, ya que se manifiestan como óxidos en el aire y carbonatos en el suelo⁸; por lo tanto es de esperarse la presencia de este metal en el suelo.

Para evaluar la presencia de cadmio se implementó la metodología propuesta por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) de Colombia ente encargado de proponer los procedimientos para el análisis de

metales pesados en suelos, agua y aire. La metodología básicamente consiste en el análisis de cadmio en suelo por absorción atómica por llama. Se tomaron puntos de muestreo siguiendo los puntos cardinales, a partir del punto uno que fue la cementera y mezcladora, se muestreo cada 100 metros hasta 1000 metros en Floridablanca y en 200m y 400m en Bucaramanga.^{9, 10}

En Bucaramanga y Floridablanca se obtuvo que los niveles de cadmio en zonas aledañas a la cementera se encontraron por debajo de los valores establecidos por la Norma Técnica Colombiana 3934 y la Norma Internacional 3934 internacional, pero no deja de ser preocupantes ya que estas zonas presentan una densidad poblacional media. Adicionalmente, la presencia de cadmio se puede atribuir a las obras de construcción y alto flujo vehicular que también son fuentes de este metal.

PALABRAS CLAVE: SUELO, ABSORCIÓN ATÓMICA, CADMIO

ABSTRACT

Globally, the heavy metal pollution sources has increased as water, air and soil; one of the most studied is cadmium heavy metals due to their bioaccumulation in the environment and in humans, causing diseases such as psoriasis, kidney cancer and osteoporosis in humans¹. The sources of cadmium are natural activities such as volcanic and biological and anthropogenic processes such as manufacturing, metallurgical and fertilizer use.²

Have been reported cadmium levels in soil, as in Spain³ and Nigeria⁴, among others. They attribute this to the particle emissions from the cement industry. In Colombia, the problem is not without cadmium has been reported the presence of cadmium in soils cultivated with potatoes in Nariño⁵ and prairie grass in Medellin⁶. In Santander, has reported total exchangeable cadmium in cocoa soils⁷. In this work we hope to learn how to grade are facing this problem with reference to two points, one in Bucaramanga and one in Floridablanca, both cities located in the Santander department. At these points in the presence of cadmium surrounding the cement mixer in Bucaramanga and Floridablanca areas assessed, as manifest in the air as oxides and carbonates in the soil⁸; this it is expected that the presence of metal in the soil.

To evaluate the presence of cadmium the methodology proposed by the Institute of Hydrology, Meteorology and Environmental Studies (IDEAM) of Colombia entity responsible for proposing procedures for the analysis of heavy metals in soil, water and air was implemented. The methodology basically consists of the analysis of

cadmium in soil by flame atomic absorption. Sampling points were taken following the cardinal points, from one point and was the cement mixer, sampling every 100 meters to 1000 meters in Floridablanca and 200m and 400m in Bucaramanga.

In Bucaramanga and Floridablanca was obtained that the levels of cadmium in the cement surrounding areas were below the values established by the Colombian Technical Standard 39349 and International Standard 40 CFR10, but it is still worrying as these areas have a density population mean. Additionally, the presence of cadmium can be attributed to construction and high traffic flows are also sources of this metal.

KEYWORDS: LAND, ATOMIC ABSORPTION, CADMIUM

INTRODUCCIÓN

El cadmio es un metal pesado que genera un problema ambiental, debido a su bioacumulación y toxicidad en el medio ambiente¹. Este metal en la corteza terrestre tiene una abundancia del 0,8%; se encuentra en forma inorgánica y orgánica en suelos, aguas y aire. Su presencia en el medio ambiente se debe principalmente a procesos naturales (actividades volcánicas y erosiones) y antropogénicos (minería, combustibles fósiles e industria manufacturera como cementera, embotelladoras, empacadoras de alimentos, ensambladoras de automóviles, laboratorios farmacéuticos y fábricas de juguetes)². La exposición de cadmio es peligrosa debido a su bioacumulación ya que presenta efectos tóxicos en el riñón, huesos y pulmones en los seres humanos; según la Organización Mundial de la Salud (OMS)¹⁴. A nivel mundial, las actividades antropogénicas como la industria metalúrgica y la industria manufacturera emiten 19 millones de toneladas/año de cadmio al medio ambiente según la Agencia de Protección Ambiental (EPA)¹³.

En Colombia, la industria cementera representa el 4,3% del sector industrial y en Santander representa un 7,7% del sector económico con una producción de 2,4 millones de toneladas/año y se encuentran ubicadas en municipios como Bucaramanga, Floridablanca, Barrancabermeja y San Gil; en el proceso de producción del cemento genera emisión de contaminantes como monóxido de carbono, dióxido de azufre y óxido de cadmio que se producen en el proceso de erosión para la extracción de la caliza como materia prima, por la calcinación y formación del Clinker, además, de los vertimientos de carbonato de cadmio a las aguas superficiales⁸.

En el presente trabajo de grado se determinó los niveles de cadmio en muestras de suelos en zonas aledañas a una cementera en Bucaramanga y una mezcladora en Floridablanca. Para la determinación de cadmio se validó la técnica de absorción atómica por llama siguiendo el protocolo “Determinación de Metales Disponibles en Suelos, por Espectrofotometría Atómica - Llama Directa, Espectrofotometría Atómica – Horno de Grafito y Emisión por Plasma – (Extracción con Solución Ácida y con Solución de un Agente Quelante)” por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) y se encontró que las concentraciones de cadmio están en el límite permisible que es entre 1-3 ppm según la Norma Técnica Colombiana¹¹ y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos¹².

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Una de las principales fuentes de contaminación en el medio ambiente es la polución, principalmente procedente de emanaciones de fuentes fijas y móviles. Por ejemplo, en la industria cementera se ha demostrado que se emiten una gran cantidad de partículas de tipo NO_x , SO_2 , CO_x , compuestos orgánicos como furanos, hidrocarburos aromáticos policíclicos y metales pesados adheridos al material particulado¹⁵.

Algunos de los metales pesados presentes en trazas en el cemento Portland son cadmio, arsénico, cobalto, calcio, cobre, plomo y zinc, entre otros. Una bolsa de cemento está compuesta por 99,1% de caliza cocida (cal, silicatos, aluminatos, aluminoferrato, entre otros) como componente mayoritario; 0,2% cenizas volcánicas, 0,5% aceite de esquisto y 0,2% puzolana como componentes secundarios; la concentración de metales pesados en el cemento es de 0,5%, equivalente a una concentración de 26 ppm de metales pesados con un contenido de cadmio de 0,4 ppm¹⁶.

En el cemento, el cadmio proviene de la caliza y se presenta como hidróxido de cadmio ($\text{Cd}(\text{OH})_2$), este se encuentran en una mezcla homogénea con silicatos de calcio (CaSiO_3); la caliza cruda se calienta a una temperatura de 1500°C generando gases como óxido de cadmio (CdO) y óxido de calcio (CaO). Estos gases se mezclan homogéneamente con silicato de calcio hidratado en el horno, la mezcla se hidrata y se condensa en un precipitador electrostático dando como producto sólido carbonato de cadmio (CdCO_3)¹⁷.

El cadmio es un metal pesado que se encuentra en la naturaleza en forma inorgánica y orgánica, presenta una toxicidad aguda a exposiciones bajas (1,5 ppm) en el ser humano y en el medio ambiente como aire (3 ppm), agua (1,2 ppm) y suelo (2 ppm). A nivel mundial, la contaminación por cadmio en el medio ambiente se presenta por emisión, vertimientos y residuos sólidos de las industrias, este llega al ser humano por inhalación¹⁸. En Eskisehir, Turquía, encontraron contaminación por cadmio a causa de la industria cementera; analizaron muestras de suelos, plantas y sangre en un radio de quinientos metros alrededor de una planta cementera, y en sangre a 128 personas, obteniendo concentraciones de cadmio en suelo de 0,57 ppm, en plantas principalmente en la raíz una concentración de cadmio de 0,25 ppm y en sangre de 0,70 ppm³. Los metales pesados contenidos en el material particulado se desplazan por medio de las corrientes atmosféricas, al dispersarse estas partículas se depositan y se absorben en el suelo; la movilidad del cadmio en el suelo se debe al intercambio catiónico, de tal forma que llegan a las raíces de las plantas¹⁹.

En Colombia, según la Guía Minero Ambiental de la Industria del Cemento desarrollada por el Ministerio de Minas y Energías y el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial en el año 2005, se encuentran adscritas catorce firmas cementeras, representando el 4,3% del sector industrial en Colombia. En la guía se reporta que la emisión de material particulado a la zona urbana y rural para una producción de 3000 ton/día de cemento es de 6 ton/día en la zona rural y 4 ton/día en la zona urbana²⁰.

En Colombia se controlan las emisiones de la industrias productoras de cemento, con el artículo 5 de la resolución 610 del 24 de marzo del 2010 del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial “Niveles Máximos Permisibles para Contaminantes No Convencionales con Efectos Carcinogénicos y Umbrales para las Principales Sustancias Generadoras de Olores Ofensivos”, el cual dice que el nivel permitido de emisión de cadmio no debe ser mayor a 3 ppm; teniendo en cuenta que en Santander las cementeras se encuentran cerca a zonas residenciales quedando éstas expuestas a la emisión de material particulado; por tal razón, en el presente trabajo se quiere estudiar los niveles de cadmio en suelos en zonas aledañas a una productora y mezcladora de cemento en Bucaramanga, Santander, Colombia²¹.

2. JUSTIFICACIÓN

El Concilio Nórdico realizó estudios en Dinamarca y reportó en el 2001 que los procesos de combustión de combustibles fósiles (691 ton/año), producción de metales no ferrosos (2171 ton/año), hierro (64 ton/año), acero (64 ton/año), cemento (17 ton/año) y disposición de residuos sólidos (40 ton/año); generan un total de 2983 toneladas de cadmio al año del cual la industria cementera aporta el 0,6%¹.

En emisión, la Agencia de Protección Ambiental de Rumania en el 2011 reportó que el material particulado generado por el flujo vehicular en la calle Nicolae Balcescu, Pitesti, era de 0,5 ppm de cadmio y en la villa Calinesti, Arges, 0,3 ppm de cadmio²². En España, el Laboratorio de Toxicología y Salud Ambiental de Cataluña reportó en el 2003 que las emanaciones generadas por la industria cementera en la ciudad de Santa Margarita fueron de 0,4 ppm de cadmio en suelo y 1,0 ppm de cadmio en plantas²³. El Laboratorio Estatal de Ingeniería Química de China en el 2007 en Beijing reportó que las industrias manufactureras de pinturas tenían en sus productos 0,7 ppm de cadmio²⁴.

En vertimientos, el Centro de Investigación del Medio Ambiente de Irán realizó estudios en Terán y reportó en el 2007 que los efluentes de aguas residuales provenientes de la industria del yeso tenían 0,5 ppm de cadmio²⁵; el Departamento de Agricultura y Medio Rural de Grecia realizó estudios en Magnesia en 2007 y reportó que las aguas de riego de cultivos de hortalizas, algodón, cereales, alfalfa y tabaco tenían 0,22 ppm de cadmio²⁶.

En residuos sólidos, el Instituto de Ciencia del Suelo realizó estudios en India y reportó en el 2010 que el compost urbano y doméstico tenía 0,2 ppm de cadmio²⁷. En Estados Unidos, el Departamento de Protección Ambiental en 2009 realizó estudios en New Jersey y reportó que en las cenizas provenientes de incineradores industriales tenían 0,1 ppm de cadmio²⁸; el Instituto de Ciencia y Tecnología de Brasil en el 2004 en Porto Alegre reportaron que en los fertilizantes aplicados en los cultivos de maíz tenía 0,55 ppm de cadmio²⁹.

La División de Investigación de Alimentos y Sección de Protección de la Salud en Canadá realizó estudios en 1989 en Ottawa y reportaron que la leche materna tenía 0.46 ppm de cadmio³⁰. Cabe recalcar que la Organización Mundial de la Salud (OMS), clasifica el cadmio como metal tóxico y cancerígeno en el ser humano, este se acumula principalmente en el riñón y en el hígado, causando cáncer de pulmón, próstata y daño tubular renal¹⁸.

La industria del cemento es una de las principales fuentes de contaminación por cadmio, se encuentra como unas de las 17 empresas más contaminantes de cadmio a nivel mundial según el Consejo Central de Control de Contaminación¹, la

Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos en 1999 estableció que los límites de emisión de cadmio para la industria cementera no deben superar los 3 ppm¹³.

En Latinoamérica, la Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales de México en el 2002 estableció que los niveles permisibles de emisión de cadmio en la industria cementera no debe ser mayor a 3 ppm al igual que en Estados Unidos³¹. En Colombia, el Ministerio del Medio Ambiente, Vivienda y Desarrollo con la resolución 610 del 24 de Marzo de 2010 en el artículo 5 “Niveles Máximos Permisibles para Contaminantes No Convencionales con Efectos Carcinogénicos y Umbrales para las Principales Sustancias Generadoras de Olores Ofensivos” establecen que el límite permisible de emisión de cadmio es menor a 3 ppm en la industria cementera³¹.

En Bucaramanga, Santander, la Corporación Autónoma Regional de la Meseta de Bucaramanga (CDMB) es la encargada de realizar los muestreos de la calidad del aire en fuentes fijas y móviles monitoreando los principales contaminantes como dióxido de carbono, material particulado PM10, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y oxidante fotoquímico³², teniendo en cuenta que no se analiza la emisión de metales pesados como cadmio; en el presente trabajo se quiere estudiar los niveles de cadmio en suelos y plantas en zonas aledañas a la productora de cemento en Bucaramanga y la mezcladora de cemento en Floridablanca Santander Colombia³².

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Analizar los niveles de cadmio en suelos de zonas aledañas a una mezcladora ubicada en Floridablanca y una cementera en Bucaramanga- Santander, con el fin de conocer el estado actual a nivel local frente a esta problemática ambiental.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Realizar un muestreo perimetral alrededor de zonas aledañas a las industrias cementeras.

Estandarizar un método analítico para determinación de cadmio en muestras de suelos empleando espectroscopia de absorción atómica con llama.

Evaluar los niveles de cadmio en zonas aledañas a las cementeras, teniendo en cuenta que no hay legislación presente del suelo se utilizará como referencia la Norma Técnica Colombiana 3934 para calidad del suelo y Norma 40 CFR para la utilización o eliminación de metales pesado en lodos depurados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA).

4. MARCO REFERENCIAL

4.1 MARCO TEÓRICO

4.1.1. Metales pesados. Los metales pesados se encuentran como componentes naturales de la corteza terrestre ya sea en forma de minerales o sales, también por procesos naturales como las erupciones volcánicas y por actividades antropogénicas como residuos y emisiones industriales. Son elementos metálicos que tienen una alta densidad electrónica, no son biodegradables en el medio ambiente y en el ser humano, son tóxicos a concentraciones altas; se clasifican en dos grupos ya sean metales esenciales (Fe, Mn, Co, Zn, Cu, Ni) o tóxicos (Cd, Hg, Cr, Pb, As)³³.

Los metales pesados están presentes en el suelo como minerales que actúan como nutrientes en la activación de su metabolismo (silicio, aluminio, calcio, sodio, potasio y magnesio) o como consecuencia de actividades antropogénicas (vertimientos, industria y explotación), debido a esto están presentes como iones libres, hidróxidos, óxidos, carbonatos y sales (cadmio, plomo, cobre, mercurio, cromo, zinc y plata); cuando exceden su concentración causan la inhibición del crecimiento microbiano y su actividad enzimática en el suelo³³.

Los suelos contaminados con metales pesados afectan a las plantas ya que presenta modificaciones en la apertura estomática, fotosíntesis y transpiración, alteraciones en la funcionalidad de la membrana plasmática y desequilibrios en el metabolismo del cloroplasto, inhibiendo la síntesis de la clorofila y reduciendo la actividad de enzimas implicadas en la fijación de CO₂³⁴.

En la plantas, los metales pesados se acumulan en la raíz, preferiblemente en las vacuolas de las células y una pequeña parte es transportada a la parte aérea principalmente en tallos, hojas, frutos y semillas; la exposición de estos metales en la planta reduce la absorción de nitratos y el transporte de ellos desde la raíz al tallo³⁴.

En el ser humano, los metales pesados se acumulan en el riñón debido a su exposición indirecta con una concentración de 2,8 ppm, su tiempo de permanencia afecta la corteza renal aumentando su concentración a 3,3 ppm. La menor cantidad de estos metales se acumula en la bilis con una concentración de 2,4 ppm³⁵.

En exposición no laboral, la alimentación es la vía principal de absorción de los metales pesados en el ser humano, ya que ocurre por el tracto gastrointestinal; el cuerpo humano contiene en la sangre 0,6% de estos metales y su transporte se da por la metalotianina, estos se acumula en los riñones y su efecto depende del

tiempo de exposición y del estado óptimo de este órgano, teniendo una capacidad de almacenamiento límite de 3,3 ppm³⁵.

En exposición laboral, la inhalación es la ruta principal de ingreso de los metales pesados y su absorción depende del tipo de metal, su tamaño y su retención en el pulmón. Estos metales se depositan en la nasofaringe, tráquea y bronquios, son transportados por la mucosa a la faringe, y luego son ingeridos y absorbidos, depositándose un 25% en el pulmón y un 60% en la sangre³⁵.

4.1.2. Cadmio. El cadmio como metal pesado tiene número atómico (48), masa atómica (111,40 g/mol), y se obtiene principalmente como vertimientos en la industria minera debido al tratamiento metalúrgico del oro, zinc y plomo, como material particulado en la cementera debido a su emisión como óxido de cadmio en la formación del cemento y en residuos sólidos debido al uso de fertilizantes fosfatados en la agricultura; es considerado un agente tóxico debido a sus efectos en el ser humano y en el medio ambiente³⁶.

En las últimas dos décadas, el cadmio ha estado presente en baterías de Ni-Cd, pinturas, cemento y minería. En el año 2000, 197000 toneladas de cadmio fueron extraídas de la corteza terrestre y emitidas a la atmósfera debido a las actividades antropogénicas; donde la industria cementera aportó el 0,6 % con una emisión de 1182 toneladas de cadmio al año³⁶.

Las fuentes de exposición al cadmio son: en el aire, con una concentración de 0,3 ppm por año como material particulado; en el suelo, con una concentración seca de 0,5 ppm por año y húmeda de 0,6 ppm por año; en el agua, tiene una concentración de 0,8 ppm por año³⁷.

El cadmio, como metal pesado, se encuentra disuelto en el suelo, formando parte de minerales debido al intercambio catiónico o también incorporándose a estructuras biológicas. Su disponibilidad en el suelo depende de factores físicos como el estado del metal, la temperatura y la materia orgánica; y factores químicos como la solubilidad, el pH y el potencial redox ³⁶.

El cadmio es un elemento no esencial, tóxico y agente cancerígeno por inhalación para los seres humanos ya que afecta principalmente al riñón y huesos; como consecuencia de esto presenta enfermedades como daño renal que incluye un aumento de la excreción de proteínas en la orina como resultado de daño de células tubulares proximales, enfisema pulmonar y osteoporosis³⁷. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido una ingesta semanal tolerable de 0,07 ppm de cadmio en el ser humano³⁷.

4.1.3. Suelo. El suelo es la capa delgada que cubre la mayor parte de la superficie terrestre. Consta de una porción sólida constituida por materiales orgánicos resultantes de la descomposición de seres vivos y de materiales inorgánicos formados de los residuos de rocas; una parte líquida que consiste de agua actuando como solución nutritiva y una parte gaseosa compuesta por el aire que entra de la atmósfera siendo vital para sus funciones metabólicas³⁸.

También posee unas características físicas que son fundamentales en él como: la porosidad que es la encargada de circular el agua para su metabolismo; la permeabilidad que facilita la entrada de oxígeno para su respiración y el drenaje del suelo que es el encargado del crecimiento microbiano en el suelo evitando su saturación. De igual manera unas características químicas como: la capacidad de intercambio catiónico que es la disposición del suelo para retener e intercambiar cationes provenientes de sus nutrientes y la capacidad de intercambio aniónico que es la competencia para la retención de aniones en el suelo³⁸.

Otra característica importante es el perfil del suelo formado por diez elementos que son macronutrientes a partir de minerales sólidos (calcio, magnesio y potasio) y materia orgánica (nitrógeno, fósforo y azufre); micronutrientes como (boro, cloro, cobre, hierro, manganeso) ya que son vitales para la actividad enzimática del suelo y para el crecimiento de las plantas³⁹.

Otros elementos que no están presentes (cadmio, arsénico, plomo y mercurio), ingresan como agentes acidificantes en el perfil del suelo debido a la deposición atmosférica originada por las emisiones de la industria y los vehículos, principalmente reduciendo los macronutrientes presentes en el suelo a través de la capacidad de intercambio catiónico y así mismo afectando su porosidad y drenaje³⁹.

Uno de estos agentes acidificantes es el cadmio, ya que se acumula en el perfil del suelo e ingresa debido a que la fracción de este elemento queda disuelta por la solución del suelo debido a un proceso de adsorción y precipitación. Su disponibilidad afecta el pH debido a que la concentración del ion Cd^{+2} se adsorbe fácilmente precipitándose como sulfuros, carbonatos o fosfatos; así mismo la materia orgánica debido a la capacidad de intercambio catiónico del metal con el suelo y la salinidad, incrementan la movilización del metal formando complejos solubles con el suelo⁴⁰.

4.1.4 Cemento. Los avances científicos realizados en el siglo XXI por medio de técnicas como difracción de rayos X, microscopía electrónica, espectroscopia de resonancia magnética nuclear e infrarrojo; han permitido identificar los componentes principales del cemento Portland como se muestran en la Tabla 1¹⁶.

En el cuadro 1, se muestra los componentes principales que contiene una bolsa de cemento comercial durante su producción; como componentes primarios incorpora minerales principales como el óxido de calcio, sílica, alúmina y óxido de hierro (III); como componentes secundarios 0,2% cenizas volcánicas (silicato dicálcico y tricálcico, wollastonita, rankinita), 0,5% aceite de esquisto (gehlentina y anortita) y 0,2% puzolana (hexaaluminato de calcio, heptaaluminato de dodecacalcio, dialuminato de calcio, aluminato de calcio, silicato de aluminio y tetracálcico aluminoferrato) y como componente terciario un 0,5% de metales pesados equivalente a una concentración de 26 ppm con un contenido de cadmio de 0,4 ppm¹⁶.

Cuadro 1. Componentes del cemento.³

Nombre del compuesto	Composición	Porcentaje (%)
Óxido de calcio (cal)	CaO	63
Dióxido de silicio (sílica)	SiO ₂	20
Óxido de aluminio (alúmina)	Al ₂ O ₃	9
Óxido de hierro (III)	Fe ₂ O ₃	4,5
Silicato di cálcico	2CaO.SiO ₂	0,2
Silicato tricálcico	3CaO.SiO ₂	0,2
Silicato de calcio (wollastonita)	CaO.SiO ₂	0,2
Silicato de calcio (rankinita)	3CaO.2SiO ₂	0,2
Silicato de aluminio y calcio (gehlentina)	2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂	0,5
Silicato de aluminio y calcio (anortita)	CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂	0,5
Hexaaluminato de calcio	CaO.6Al ₂ O ₃	0,2
Heptaaluminato de dodecacalcio	12CaO.7Al ₂ O ₃	0,2
Dialuminato de calcio	CaO.2Al ₂ O ₃	0,2
Aluminato de calcio	CaO.Al ₂ O ₃	0,2
Silicato de aluminio	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	0,2
Tetracálcico aluminoferrato	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	0,2
Metales pesados	(Cd, Cu, As, Pb, Zn)	0,5

El proceso principal de la formación del cemento portland empieza primero con los componentes mayoritarios que se encuentra en la caliza como el carbonato de calcio, el cuarzo y la arcilla que contienen sílica y alúmina. La alúmina se combina con el agua y se calienta. Cuando la temperatura se incrementa, el agua se evapora, y alrededor de los 700°C, el carbonato de calcio se descompone formando óxido de calcio y dióxido de carbono; el óxido de calcio reacciona con silicato dicálcico para formar aluminato de calcio a una temperatura de 1450 °C; el aluminato de calcio se mezcla en una fase líquida para formar silicato tricálcico. Finalmente esta mezcla se calienta a 1500°C, dando como producto final silicato tricálcico con pequeñas porciones de silicato di cálcico, aluminatos y aluminoferratos⁴¹.

4.1.5 Emisión de metales pesados en el cemento. El primer proceso es indirecto, se da entre el horno y el precipitador electrostático, debido a que los gases provenientes del horno se desprenden como compuestos volátiles (óxido de cadmio, óxido de calcio, óxido de zinc); después se calcinan y se enfrían en un precipitador electrostático y se le agrega silicato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Finalmente se pasa a un silo⁴¹.

El segundo proceso es directo, la caliza que se encuentra en el horno pasa directamente al silo; ahí se enfría inyectándole agua junto con silicato cálcico hidratado ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Luego se extrae el polvo por el precipitador electrostático, debido a su condensación. Los metales pesados salen como compuestos volátiles en la fase del horno y se incorporan como carbonatos en el clinker⁴¹.

La formación de cadmio en el cemento se encuentra asociado con el primer proceso, ya que en los gases provenientes del horno, el cadmio se desprende como óxido de cadmio actuando como retardante. Después se calcina y se enfría en un precipitador electrostático y se le agrega silicato tricálcico, pasando por un silo para que se forme como carbonato de cadmio⁴¹.

Una de las problemáticas ambientales de la industria cementera son las emisiones y residuos producidos por la explotación de la materia prima (caliza) y la incineración en el horno, debido a su contenido de metales pesados que son emitidos al medio ambiente como gases volátiles y van directamente a los recursos naturales como el suelo, agua y aire; así mismo afectando indirectamente a los seres humanos¹⁶.

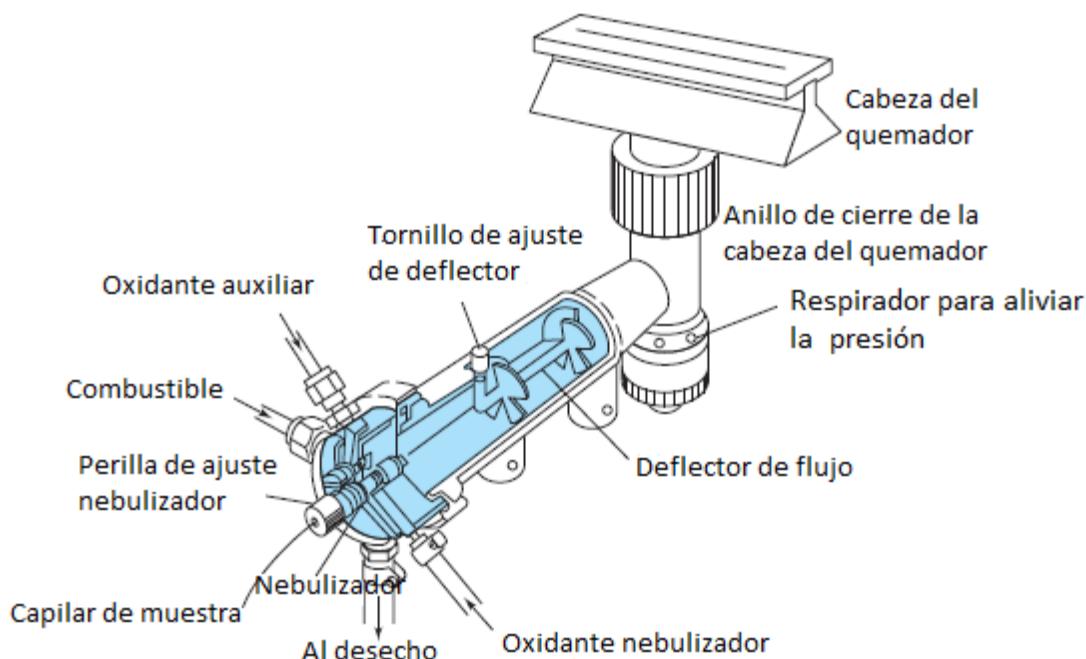
4.1.6 Espectrometría de absorción atómica. La espectroscopia se define “como las distintas interacciones de la radiación con la materia” mediante un espectrómetro que proporciona información sobre la intensidad de la radiación en función de la longitud de onda o de la frecuencia; la espectrometría de absorción atómica se fundamenta principalmente 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 1⁴².

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

4.1.7 Componentes principales de la absorción atómica con llama. Un equipo de absorción atómica, con técnica de llama, tiene como componentes principales una cámara de premezcla, un nebulizador, un mechero, una llama y una lámpara de cátodo hueco y un detector ⁴²:

Mechero: El primer paso de la técnica llama se da en el mechero. Este consiste en aspirar la muestra por un capilar que pasa directamente a la llama, actuando así el mechero como el encargado de los caudales de presión del gas oxidante y el combustible; utiliza un rotámetro, que es un tubo cónico, graduado y transparente montado verticalmente el cual determina el caudal del gas. Los mecheros son dispositivos que resisten altas temperaturas y miden entre 50-100 centímetros como se observa en la figura 1⁴².

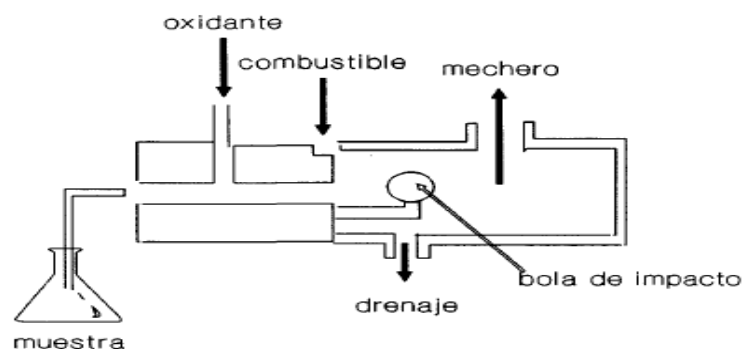
Figura 1. Mechero



Fuente: Skoog, D.⁴²

Cámara de pre mezcla: El segundo paso es, después de ser aspirada la muestra, esta pasa a la cámara de pre mezcla; en esta hay una fase de vapor en la cual se mezcla el gas oxidante con el combustible, de tal forma que ayudan a la llama a proporcionar la energía suficiente para romper los átomos de la muestra, llevándolos a un estado fundamental. Estas cámaras están fabricadas de polipropileno, cuya característica principal es que es inerte y resistente a los disolvente orgánicos como se observa en la Figura 2⁴².

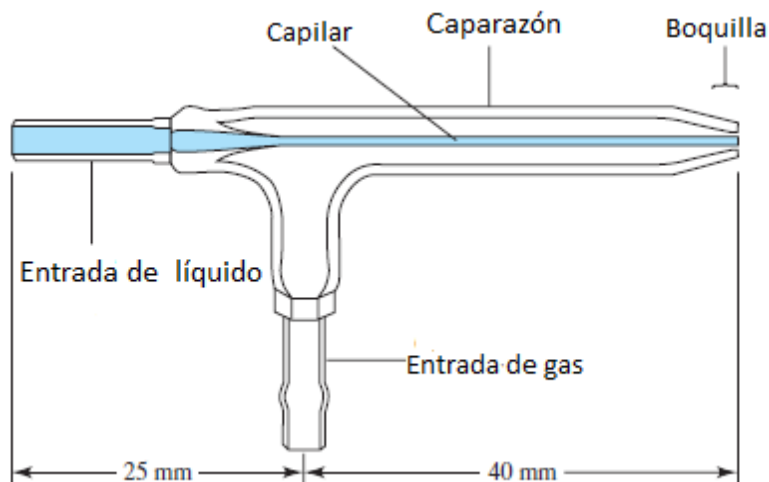
Figura 2. Cámara de pre mezcla.⁴²



Fuente: Skoog, D.⁴²

Nebulizador: En el tercer paso, este pasa por un nebulizador en donde la muestra se diluye mediante un flujo de gas oxidante mezclado con el gas combustible y es transportada a una llama donde se produce la atomización. Los pasos que ocurren en el son: primero se produce la desolvatación de la muestra, seguido se evapora el disolvente hasta producir un aerosol molecular sólido y finalmente se disocian las moléculas en la muestra hasta producir un gas atómico como se observa en la Figura 3⁴².

Figura 3. Nebulizador. ⁴²

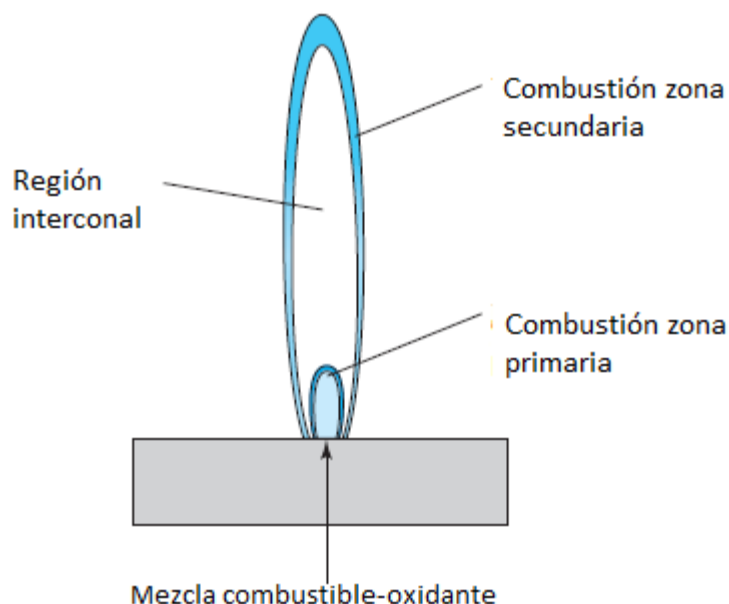


Fuente: Skoog, D.⁴²

Llama: El cuatro paso, la muestra pasa por la llama debido a que se obtiene el mayor número de átomos en estado fundamental a partir de una disolución, evitando que se forme átomos en estado excitado. En la estructura de la llama, sus regiones más importantes son la zona de combustión primaria que está compuesta de abundantes hidrocarburos y de coloración azul; la región interconal es escasa en hidrocarburos y contiene fuentes ricas de acetileno/oxígeno o acetileno/óxido nitroso. En la zona de combustión secundaria, los productos

formados en la región interconal se convierten en óxidos moleculares alrededor de toda la llama como se observa en la figura 4⁴².

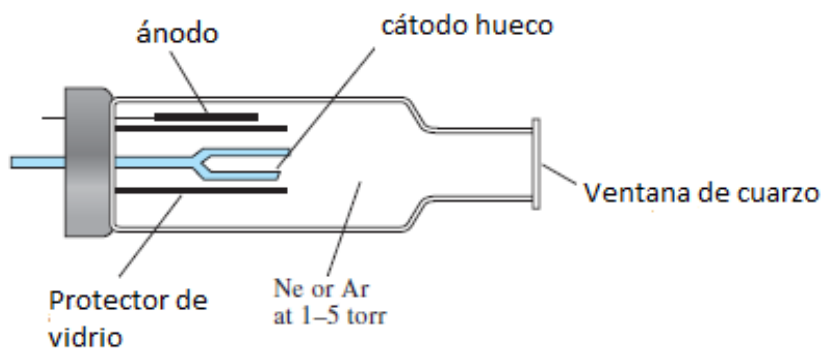
Figura 4. Llama



Fuente: Skoog, D.⁴²

Lámpara de cátodo hueco: El quinto paso es, luego de pasar la muestra por la llama, la lámpara de cátodo hueco es la encargada de proporcionar la información del metal que se va analizar, ya que es un tubo de vidrio lleno de neón a una presión de 1 Torr; consta de un ánodo de wolframio y un cátodo cilíndrico cerrado herméticamente, como se observa en la Figura 5⁴².

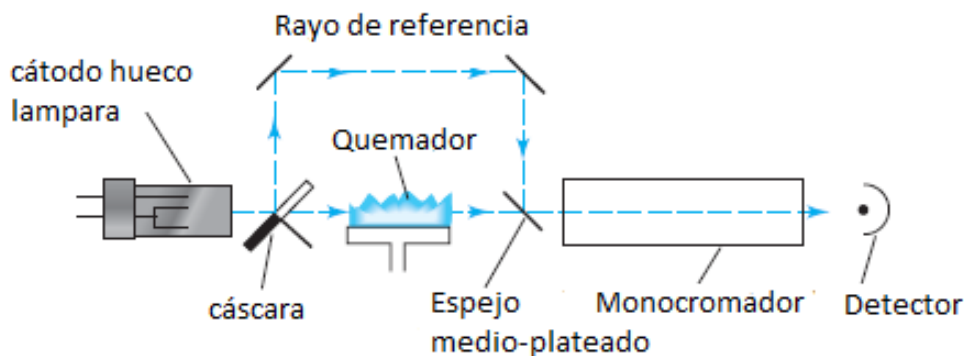
Figura 5. Lámpara de cátodo hueco.⁴²



Fuente: Skoog, D.⁴²

Detector: El último paso, la muestra pasa por el detector que es el encargado de recibir dos tipos de señales, una señal alterna que es la encargada de recibir la radiación absorbida por la muestra procedente del monocromador y una señal continua que proviene de la llama como se muestra en la figura 6.⁴²

Figura 6 .Detector.⁴²



Fuente: Skoog, D.⁴²

4.1.8 Técnica analítica por llama. En el análisis se utiliza la atomización con llama. Primero se forma un aerosol debido al flujo del gas oxidante, este se mezcla con el combustible pasando a través de unos deflectores que eliminan las trazas de disolución más pequeñas. Debido a esto la mayor parte de la muestra se recoge en la cámara de mezcla donde sus residuos se desecan hasta un contenedor; el aerosol, estos átomos que se forman producen un gas atómico que se ioniza originando cationes y electrones, debido al resultado de las interacciones del gas combustible con el gas oxidante; una fracción de estas interacciones se excita debido al calor de la llama, produciendo espectros de emisión atómica⁴².

4.1.9 Análisis estadístico. La validación de un método es un requisito importante en un análisis analítico, su comprensión por parte del analista no es clara debido a la utilización de términos técnicos utilizados en su proceso de evaluación ya que se debe tener en cuenta su significado y la forma en que se determina. La Organización Internacional de Normalización (ISO) define el método de validación como “el proceso de definición de un requisito de análisis, confirmando que el método presenta capacidades de rendimiento con lo que se requiere aplicar”⁴³.

La validación de un método es importante ya que un resultado analítico debe ser lo suficientemente confiable para tomar una decisión basada en el, por lo tanto el rendimiento del método y la incertidumbre sobre el resultado de él deben tener un determinado nivel de confianza; para esto se utilizan unos parámetros estadísticos de vital importancia para la verificación de resultados en cualquier tipo de análisis analítico, aplicando los siguientes conceptos⁴³:

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 repetibilidad 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 ⁴³.

Exactitud: Es la aproximación entre el valor obtenido experimentalmente y el valor real obtenido en la literatura⁴³.

Coeficiente de variación: Es la desviación estándar dividida por la media, entre más pequeño es el coeficiente de variación, más precisa son las medidas³⁶.

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 blanco⁴³.

Límite de cuantificación: Es la menor concentración de analito que se detecta y da una señal más grande que el blanco⁴³.

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.⁴³

Validación: Verificación de determinados parámetros de un método en la que los requisitos demuestran que el método es verídico y confiable⁴³.

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 desviaciones⁴⁴.

Error aleatorio: Es el error que se produce debido a efectos analíticos durante el proceso de medición, en su mayoría son numerosos y pequeños⁴⁴.

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 matriz⁴⁴.

Porcentaje de recuperación: Es la capacidad de un procedimiento analítico para determinar cuantitativamente una especie química que ha sido adicionada a una muestra⁴⁴.

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 método⁴⁴.

Grados de libertad: Se refiere al número de desviaciones independientes que se utilizan en un método⁴⁴.

Prueba student: Esta prueba permite comparar las medias de dos grupo de datos y determinar si entre estos parámetros las diferencias son estadísticamente significativas⁴⁴.

4.2 MARCO DE ANTECEDENTES

Durante los últimos 20 años, se han estado realizando estudios sobre la toxicidad del cadmio en el material particulado de las industrias manufactureras, dándose en emisiones (2950 ton/año), aportando la industria cementera 400 ton/año con un porcentaje de 0,6% evitando así consecuencias para el medio ambiente y ser humano¹.

4.2.1 Problemática mundial del cadmio

América

En el año 2004, se determinaron emisiones de óxido de cadmio en el clinker en una cementera de Sao Paulo, Brasil; analizaron esta problemática debido a que afectan directamente a la población aledaña a la cementera. Las muestras se analizaron por un detector de gases. La investigación determinó que el óxido de cadmio fue de 8 ppm y concluyó que debido a estas emisiones se presentan enfermedades respiratorias⁴⁵.

En el año 2004, se determinó la estabilización de los metales pesados en el cemento en una cementera de Buenos Aires, Argentina; las muestras se obtuvieron por molienda del clinker, se hidrataron y se analizaron por un espectrofotómetro de absorción atómica con transformadora de Fourier. Esta investigación determinó que la concentración de cadmio es de 0,8 ppm y concluyó que debido a esto se presentan enfermedades respiratorias y cutáneas en los trabajadores de la cementera⁴⁶.

En el año 2007, se determinaron concentraciones de cadmio en el cemento en una cementera de Mogidas Cruzes, Brazil. Los investigadores tomaron 100 gramos de una bolsa de cemento y analizaron por microscopia de absorción atómica; ellos determinaron que el contenido de cadmio en el cemento es de 2,4 ppm. Concluyeron que estas concentraciones son causantes de enfermedades bronquiales y renales en los trabajadores de la cementera⁴⁷.

En el año 2011, se determinaron concentraciones de cadmio en el cemento y en el suelo en una cementera de Guelph, Canadá; las muestras se trataron con agua regia y se analizaron por difracción de rayos X. Se reportó que la concentración de cadmio en el cemento fue de 2,5 ppm y en el suelo fue de 1,8 ppm, ya que estas concentraciones afectan principalmente la fertilidad del suelo⁴⁸.

En el año 2011, en Texas, Estados Unidos, se reportaron emanaciones en la producción del clinker afectando a la población aledaña. Se calcinaron las muestras y se analizaron por espectroscopia de absorción atómica, determinando así que la concentración de cadmio en el clinker fue de 1,0 ppm. La investigación concluyó que las emanaciones provenientes del clinker, son las causantes de enfermedades como la osteoporosis, osteomalacia y cáncer de riñón⁴⁹.

Asia

En el año 2010, se determinaron concentraciones de cadmio en el cemento portland y en los residuos del horno en una cementera de Corea, ya que los trabajadores de la cementera presentaron problemas de salud. Las muestras se calcinaron y se analizaron por difracción de rayo X. Se determinó que el contenido de cadmio en el cemento portland es de 2,0 ppm y en los residuos del horno es 1,0 ppm; estas concentraciones son las causantes de enfermedades cutáneas, respiratorias y óseas en los trabajadores⁵⁰.

En Qadissiya, Jordania; en el año 2010 se presentaron problemas de fertilidad del suelo debido a emisiones presentadas en la cementera. Las muestras se trataron con agua regia y se analizaron por absorción atómica con técnica de horno de grafito. La investigación determinó que las concentraciones de cadmio en el suelo fueron de 2,19 ppm y se concluyó que estas concentraciones afectan el pH, la materia orgánica, textura y la capacidad de intercambio catiónico/aniónico del suelo⁵¹.

Colombia

En el año 2008, se determinó la bioacumulación de cadmio en ostras de la bahía de Cartagena, Colombia, ya que este alimento hace parte de la dieta diaria de la región. Las muestras se calcinaron y se trataron con agua regia, después se analizaron por absorción atómica con técnica de llama; ellos reportaron que la bioacumulación de cadmio en ostras fue de 10,81 ppm y concluyeron que las concentraciones de cadmio en ostras exceden los límites permisibles establecidos para el consumo humano por la Secretaria de Salud de Cartagena de 1,0 ppm⁵².

En el año 2008, se determinaron las concentraciones de cadmio total e intercambiable en suelos empleados para el cultivo de la papa en Nariño, Colombia, ya que este tubérculo es el sustento económico y alimenticio del departamento. Las muestras se trataron con agua regia y se analizaron por

absorción atómica con técnica de llama; los resultados mostraron que el cadmio total fue de 1,12 ppm y el cadmio intercambiable fue de 0,4 ppm; estos resultados pasan los límites permisibles por el Instituto Geográfico Agustín Codazzi de 0,4 ppm⁵.

En el año 2008, se evaluó la acumulación de metales pesados en cultivos hortícolas regados por el río Bogotá, Colombia. Se tomaron muestras de suelo y vegetal en un área de 30 m², se trataron con agua regia y se pasó por la espectrofotómetro de absorción atómica. Ellos determinaron que el cadmio en los cultivos hortícolas es de 1,73 ppm y concluyeron que esta concentración supera lo establecido por la Unión Europea que es de 0,43 ppm⁵³.

Europa

En el año 1996, se evaluó el efecto del cadmio en la composición del cemento en Francia. Se tomaron muestras provenientes del clinker y la caliza; estas se analizaron por un equipo de plasma inductivo. La investigación determinó que la concentración de cadmio en el clinker fue de 1,7 ppm y concluyó que esta supera los límites permisibles por la Unión Europea que es de 0,8 ppm⁵⁴.

En el año 2000, se evaluó la variación de los niveles anuales de cadmio en suelo y vegetación en zonas aledañas a una cementera de Margarita en Cataluña, España. Ellos analizaron esta problemática debido a que afecta a la población cercana a la cementera. Las muestras se trataron con agua regia y se analizaron por absorción atómica con técnica de llama y horno de grafito; la investigación determinó que la concentración de cadmio en el suelo fue de 0,3 ppm y en la vegetación fue de 0,2 ppm y concluyó que pasan los límites permisibles establecidos por el gobierno regional de Cataluña⁵⁵.

En el año 2001, se estudió las concentraciones de cadmio en muestras de suelo, planta y sangre en la población de Eskisehir, Turquía. Hicieron este estudio debido a que los habitantes presentan problemas de salud. Las muestras se trataron con agua regia y se analizaron por absorción atómica; ellos determinaron que la concentración de cadmio en suelo fue 0,57 ppm, en plantas fue 0,25 ppm y en sangre fue 0,70 ppm. Concluyeron que estas concentraciones son causantes de síntomas de cáncer en el riñón³.

En el año 2003, se determinaron metales pesados en suelo, hongos y plantas en una zona agrícola en Tokat, Turquía. Las muestras se tomaron a una profundidad de 10 centímetros, se secaron y se calcinaron durante tres días; después se trataron con agua regia y se pasaron por absorción atómica. La investigación mostró que la concentración de cadmio en suelos fue 0,25 ppm, en hongos fue 4,3 ppm y en plantas 0,1 ppm; concluyeron que la bioacumulación de cadmio aumenta a medida que transcurre el tiempo⁵⁶.

En el año 2012, realizaron un estudio en una cementera en Outao, Portugal. Las muestras se calcinaron y se analizaron por difracción de rayos X, determinando que las emanaciones de cadmio en el clinker fue 0,49 ppm y concluyendo que estas emanaciones son causantes de enfermedades respiratorias en las poblaciones aledañas a la cementera⁵⁷.

Colombia, Santander

En el año 2010, se evaluó la variación de cadmio total e intercambiable en suelos cacaoteros del municipio de San Vicente de Chucuri, Santander. Las muestras se tomaron a profundidades de 40 centímetros, se secaron durante cinco días, después se trataron con agua regia y por último se llevaron a un equipo de absorción atómica. Ellos determinaron que la concentración de cadmio total fue 5,13 ppm y la intercambiable fue 4,19 ppm, ya que estas afectan la fertilidad del suelo⁷.

En el año 2010, se realizó un estudio de cadmio en suelos y granos de cacao del municipio de San Vicente de Chucuri, Santander. Las muestras se trataron con agua regia y se analizaron por absorción atómica. Ellos determinaron que la concentración de cadmio en los granos de cacao fue 4,0 ppm y en el suelo fue 0,6 ppm. Esta investigación concluyó que para los granos de cacao superan los límites permisibles de cadmio, según la Organización Mundial de la Salud (OMS)⁵⁸.

5. DISEÑO METODOLÓGICO

En el presente trabajo de grado se utilizaron los protocolos del Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) “Determinación de Metales Disponibles en Suelos, por Espectrofotometría Atómica – Llama Directa, Espectrofotometría Atómica – Horno de Grafito y Emisión por Plasma”– (Extracción con Solución Ácida y con Solución de un Agente Quelante)⁸ para la estandarización y validación de la técnica de análisis de cadmio por llama y “Muestreo de suelos para determinación de metales pesados” para la recolección de las muestras de suelo, los análisis se realizaron en el laboratorio de investigaciones de la facultad de Química Ambiental de la Universidad Santo Tomás- Floridablanca⁹.

5.1 TÉCNICA ANALÍTICA

Para realizar el análisis de cadmio en suelos se empleó la técnica de absorción atómica por llama se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica marca Thermo Solar Ice 3000, para la cuantificación se realizó una curva de calibración empleando patrones de referencia, ellos se prepararon a partir de un patrón certificado de 1000 ppm de Cd marca Panreac, para la estandarización y validación de la técnica analítica se tuvieron en cuenta los parámetros estadísticos intervalo lineal, límite de detección, límite de cuantificación, desviación estándar, prueba t-student y Porcentaje de recuperación.⁸ Los parámetros utilizados para el análisis de cadmio por absorción atómica por llama fueron los recomendados en el manual del programa SOOLAR del equipo (Cuadro 2)⁸.

Cuadro 2. Parámetros de operación del equipo de absorción por llama.⁹

Lámpara	Cátodo Hueco de Cd
Longitud de onda	228,8 nm
Gas combustible	Acetileno Flujo = 1,2 l/min
Gas oxidante	Aire Flujo = 1,6 l/min
Mechero	50 milímetros

5.2. VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE CADMIO

Se realizó el análisis estadístico para estandarizar y validar la determinación de cadmio en suelos, siguiendo los parámetros recomendados por el IDEAM en la guía de referencia “para la estandarización y validación de la técnica de análisis de cadmio por llama”. Para la validación se hizo una evaluación sistemática de los factores que influyen en los resultados a partir de las pruebas de repetibilidad y reproducibilidad, así mismo, una estimación de la incertidumbre de medición del

método a partir del intervalo lineal, 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 efectividad del método que se está implementando⁸.

Para el límite de detección, se realizaron las lecturas de diez blancos con agua desionizada y se calculó el promedio, la desviación estándar, el intervalo y el número de datos obtenidos como se observa en la tabla 3. Para la prueba t-Student, para esta prueba se calculó el T bajo y el T alto como se observa en la tabla 3, y estos se compararon con el T al 95% llamado T crítico (T(n-1)) y que se determinó a partir de los grados de libertad (Anexo A)⁴¹.

Para el límite de cuantificación, se realizó las lecturas de diez veces el patrón de referencia de 0,02 ppm de concentración y se le calculó el promedio, desviación estándar, el coeficiente de variación que es la desviación estándar dividida por el promedio expresada en porcentaje y el error relativo que es la resta entre la concentración teórica y experimental dividida entre la concentración teórica y expresada en porcentaje, así mismo el sesgo que es un error sistemático el cual afecta todos los resultados de la investigación (Cuadro 3)⁴¹.

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 (Cuadro 3)⁴³.

Cuadro 3. Parámetros estadísticos para la validación.⁴⁴

Parámetros estadísticos	Ecuaciones
Promedio	$\bar{X} = \frac{\sum n \cdot X_i}{n}$
Desviación estándar	$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$
Error relativo	$E_r = \frac{(C_T - C_E)}{C_T} \times 100,$ Dónde: C _T : Concentración teórica C _E : Concentración experimental
T _{bajo}	$T_{bajo} = \frac{\bar{X} - \min}{S},$ Dónde: min es el valor mínimo obtenido en el total de las muestras
T _{alto}	$T_{alto} = \frac{\bar{X} - \max}{S},$ Dónde: máx es el valor máximo obtenido en el total de las muestras

Límite de detección del método	$\text{LDM: } \bar{X} + 3 \times S$
Porcentaje de recuperación	$\%R = \frac{(C_A - C_F)}{C_U} \times 100,$ Dónde: C_F: Concentración del analito medida en la muestra adicionada C_U: Concentración en la muestra no adicionada C_A: Concentración adicionada en la muestra
Sesgo	$\text{Ses} = X - X_a $ Dónde: X = Valor de la concentración obtenida en los patrones preparados. X_a = Valor del patrón certificado

5.3 MUESTREO Y RECOLECCIÓN DE LAS MUESTRAS DE SUELO

Para el muestreo y recolección de las muestras de suelo se empleó la guía “Para la recolección de las muestras de suelo” establecida por el IDEAM, se tomaron puntos de muestreo siguiendo los puntos cardinales, a partir del punto uno que fue la cementera y mezcladora, se muestreo cada 100 metros hasta 1000 metros en Floridablanca y en 200m y 400m en Bucaramanga. Se realizó un muestreo puntual que consiste en tomar tres muestras en cada punto de referencia, este proceso se repitió a medida que se aumentó la distancia de los puntos ⁹.

Para la recolección de las muestras de los suelos se tuvo en cuenta la topografía del terreno como latitud, longitud y temperatura. Una vez recolectada la muestra de suelo, se realizaron los siguientes procedimientos para la preservación de la muestra: se secó durante 1-3 días para minimizar la actividad iónica en la materia orgánica presente en el suelo, se tamizó para disminuir la porosidad de los suelos, se homogenizó para evitar la contaminación con metales exógenos en el suelo, se eliminó la humedad higroscópica a una temperatura de 105 °C durante 24 horas para eliminar la presencia de agua en el suelo y finalmente se almacenó en una bolsa ziploc a temperatura ambiente⁹.

Para la toma de la profundidad del suelo se realizó el siguiente procedimiento: se señaló los puntos haciendo un trazo en zig zag cubriendo toda el área para que el muestreo sea representativo, después se eliminó material vegetal en cada punto, seguido se tomó una pala y se cavó a una profundidad de 15 y 30 centímetros, luego se depositó en un bolsa ziploc y se realizó la preservación de la muestra siguiendo el procedimiento anterior⁹.

5.4. DETERMINACIÓN DE CADMIO EN SUELO

Para la digestión de la muestra se utilizó agua regia, esta metodología es propuesta por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos para la determinación de elementos mayoritarios y minoritarios; el procedimiento consistió en: se secó la muestra a 60 °C durante 24 horas, una vez seca la muestra se tamizó y se empacó en una bolsa ziploc; después se pesaron 3 gramos de suelo en un vaso precipitado, se adicionó 1 mL de agua desionizada, 21 mL de HCl 37%, 7 mL de HNO₃ 65% y 10 mL de 5,0 M de HNO₃, se dejó en digestión durante 16 horas; una vez cumplido el tiempo, se llevó la muestra a reflujo en un balón fondo redondo de 250 ml durante 2 horas; finalizado el reflujo, la muestra se enfrió y se filtró con un papel cualitativo franja azul Munktell y se aforó en un balón de 100 ml con agua desionizada⁵⁹.

Una vez realizada la digestión con agua regia, se midió la concentración del cadmio en la matriz (C_m) por la técnica de absorción atómica por llama; los resultados se reportaron en la muestra seca (C_{ms}), para esto se determinó el porcentaje de humedad del suelo (P_w) y la concentración húmeda del suelo (C_{mH}) (Cuadro 4); por último se compararon los resultados con la Norma Técnica Colombiana 3934 para calidad del suelo¹⁰ la cual establece que la concentración permitida de cadmio en el suelo es menor a 3 ppm y la Norma 40 CFR para la utilización o eliminación de metales pesados en lodos depurados la cual establece que la concentración permitida de cadmio en el suelo es de 1-3 ppm por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA)¹¹.

Tabla 4. Factores para la determinación de cadmio en suelo.⁹

Factores	Procedimiento
Porcentaje de humedad	$P_w = \frac{P_{mH} - P_{mS}}{P_{mS}} \times 100,$ Dónde: P_{mH}: Peso de la muestra con humedad P_{mS}: Peso de la muestra cuando se seca a 70°C en el horno
Concentración húmeda del suelo	$C_{mH} = \frac{C_m \times V}{P_{mH}},$ Dónde: C_m: Concentración del metal en la digestión V: Volumen en la que se aforó la muestra del suelo después del proceso de digestión con agua regia P_{mH}: Peso de la muestra con humedad
Porcentaje de humedad	$P_w = \frac{P_{mH} - P_{ms}}{P_{ms}} \times 100,$ Dónde: P_{mH}: Peso de la muestra del suelo con agua P_{ms}: Peso de la muestra del suelo sin agua

Concentración del metal en la muestra seca	$C_{ms}: C_{mH} \times \frac{100}{100 - P_w},$ Dónde: C_{mH}: Concentración húmeda del suelo P_w: Porcentaje de humedad
--	--

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE CADMIO

La estandarización y validación de la técnica analítica para el análisis de cadmio por absorción atómica con llama se hizo siguiendo la metodología 5.2 obteniendo los siguientes resultados:

6.1.1 Límite de detección y cuantificación. El primer paso para la estandarización del método análisis de cadmio por absorción atómica con llama, fue determinar el límite de detección que se define entre la mínima concentración que se puede detectar en el equipo y el límite de cuantificación.

Para el límite de detección se realizó la lectura del blanco (agua desionizada) diez veces y tres días diferentes para también evaluar la repetibilidad de la absorbancia (Anexo A), adicionalmente se calcularon los parámetros estadísticos promedio, desviación estándar e intervalo que se da entre el valor mínimo y el valor máximo (Cuadro 5).

Cuadro 5. Determinación del límite de detección

	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Promedio	-0,0005	-0,0005	-0,0005
Desviación Estándar	0,0005	0,0005	0,0005
Coeficiente Variación	-105,74	-105,74	-105,74
Número de Datos	10	10	10
Valor Mínimo	-0,001	-0,001	-0,001
Valor Máximo	0,000	0,000	0,000
Rango	0,001	0,001	0,001
Intervalo de confianza (95%)	-0,001- 0,001	-0,001- 0,001	-0,001- 0,001
Límite de detección (ppm)	0,002	0,002	0,002

En el cuadro 5, la repetibilidad en los 3 ensayos realizados al blanco fue buena ya que las absorbancias no variaron (Anexo A), el promedio es cercano al cero de absorbancia y la precisión de los datos presentaron una desviación estándar de 0,0005 que es ≤ 1 rango en el cual se considera aceptable, el coeficiente de variación es -105.74 y el intervalo de confianza es bueno ya que se encuentra entre el valor máximo y mínimo; teniendo en cuenta estos parámetros estadísticos el límite de detección fue de 0,002 ppm.

Adicionalmente, se realizó el análisis del t-student para evaluar la estimación de la incertidumbre de medición del equipo para garantizar la efectividad del método que se implementó y la verificación del límite de detección a través de esta prueba (Cuadro 6).

Cuadro 6. Prueba t-student

	Ensayo1	Ensayo 2	Ensayo 3
T _{bajo}	-0,94	-0,94	-0,94
T _{alto}	0,94	0,94	0,94
T95% teórico	2,11	2,11	2,11

En el cuadro 6, se compararon las medias de los tres ensayos y se determinó si las diferencias son significativas entre ellos; para esto se procedió a determinar el T_{bajo} y el T_{alto}; se comparó con el T_{teórico} (T95%) (Anexo B). El T_{bajo} y T_{alto} tienen buena repetibilidad en todos los ensayos ya que son iguales en cada ensayo y son menores que el T95% teórico, demostrando así que existen diferencias significativas entre ellos y verificando que el límite de detección es 0,002 ppm.

Para el límite de cuantificación, se realizó las lecturas de diez veces el patrón de referencia de concentración 0,02 ppm, se calculó promedio, desviación estándar, coeficiente de variación, error relativo, la concentración teórica y experimental.

Cuadro 7. Determinación límite de cuantificación

	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Promedio	0,006	0,006	0,006
Desviación Estándar	0,0005	0,0005	0,0005
Coeficiente Variación	9,41	8,95	9,41
Número de Datos	11	11	11
Valor Mínimo	0,005	0,005	0,005
Valor Máximo	0,006	0,006	0,006
Intervalo de confianza (95%)	0.005 - 0.006	0,005 - 0,006	0,005 - 0,006
T _{bajo}	-0,95	-1,16	-0,77
T _{alto}	0,95	0,77	1,16
T95%teorico	2,11	2,11	2,11

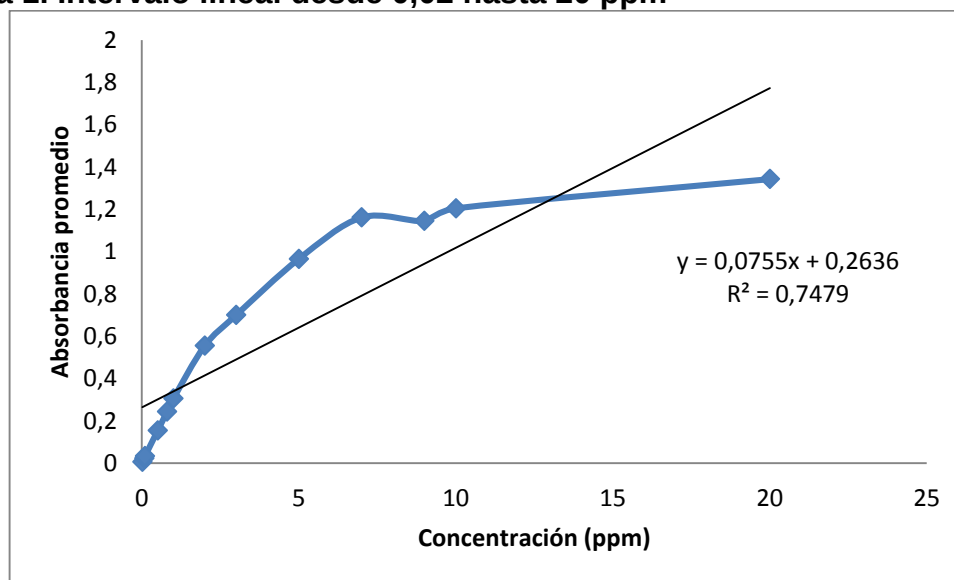
En el cuadro 7, la repetibilidad en los 3 ensayos realizados al patrón de menor concentración (0,02 ppm) fue buena ya que las absorbancias no variaron (Anexo C); el promedio fue bueno en los tres ensayos, ya que se encuentra como medida de distribución en los tres ensayos (Anexo C) y la precisión de los datos presentaron una desviación estándar 0,0005 que es ≤ 1 , rango en el cual se considera aceptable, el coeficiente de variación es bueno en los tres ensayos ya

que es ≤ 10 , rango en el cual se considera aceptable debido a que los datos presentan homogeneidad entre ellos (Anexo C), el intervalo de confianza es bueno en los tres ensayos ya que se encuentra el valor mínimo y máximo estando dentro de las lecturas realizadas en la absorbancia (Anexo C).

Con el t-student se evaluó la estimación de la incertidumbre de medición del equipo para garantizar la efectividad del método que se implementó y la verificación del límite de cuantificación a través de esta prueba (Tabla 7). Se compararon las medias de los tres ensayos, el T_{bajo} y T_{alto} es bueno en los tres ensayos ya que es ≤ 2 , rango en el cual se considera aceptable y son menores que el $T_{95\%}$ teórico, demostrando así que existen diferencias significativas entre ellos y verificando que el límite de cuantificación es 0,02 ppm.

6.1.2 Intervalo lineal. El segundo paso para la estandarización del método de análisis de cadmio por absorción atómica con llama, es determinar el intervalo lineal de trabajo, para ello se prepararon concentración patrón desde el límite de cuantificación 0,02 ppm hasta 20 ppm y se graficó la concentración vs absorbancia llamada curva de calibración. los resultados obtenidos se presentan en la gráfica 1 y el anexo D.

Gráfica 1. Intervalo lineal desde 0,02 hasta 20 ppm

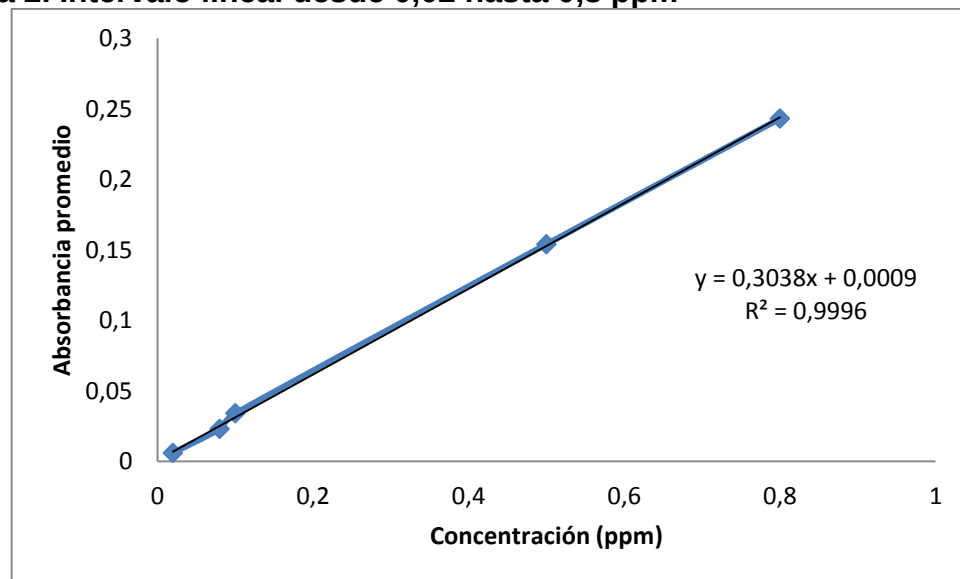


En la gráfica 1, se puede observar que el coeficiente de correlación es 0,7479 un valor menor a 1 de tal forma que no es cuantificable, además se aprecia que se pierde la linealidad a partir de 10 ppm. Por tal razón se procedió a eliminar las concentraciones por encima de este valor, los resultados se muestran en el Anexo E.

En el anexo E, el coeficiente de correlación es 0,9102, mejoró eliminando los valores por encima de 10 ppm pero todavía se aprecia pérdida de linealidad a partir de 7 ppm, por tal razón, se procedió a eliminar las concentraciones por encima de este valor, los resultados se muestran en el anexo F.

En el anexo G, el coeficiente de correlación es 0,9969, mejoró eliminando los valores por encima de 2 ppm (Anexo G), mejorando la exactitud y precisión de los patrones. Obteniendo un coeficiente de correlación de $R^2=0.9969$ y de determinación de $R=0.9984$, teniendo en cuenta que las concentraciones de cadmio en el suelo superaron las 2 ppm se realizaron las curvas de calibración en el rango de 0,02 a 0,8 ppm como se observa en la gráfica 2.

Gráfica 2. Intervalo lineal desde 0,02 hasta 0,8 ppm



De tal forma que la ecuación para calcular la concentración de las muestras de suelos fue:

$$\text{Absorbancia} = 0.3038 [\text{Concentración}] + 0.0009 \quad \text{Ecuación 2}$$

Se obtuvo un t-student de 1.3169 y p-value de 0.89 con el que se validó la incertidumbre entre la absorbancia y la concentración presente en el intervalo lineal (Anexo F) y así mismo su linealidad como se observa en la gráfica 4, ya que es menor al $t_{\text{crítico}}$ las medidas son iguales.

Para comprobar la capacidad de predicción de la ecuación de la gráfica 4 se preparó un patrón de 0,02 ppm (límite de cuantificación), se midió 10 veces (Anexo C) y la concentración se calculó empleando la ecuación 1 por triplicado,

obteniendo una concentración experimental de 0,019 ppm (Anexo C, H). En el cuadro 8, a partir de la ecuación de la recta, se comprobó que el t_r es mayor que el $t_{calculado}$, debido a que el promedio de la absorbancia (eje y) es menor que el promedio de la concentración (eje x) de los patrones, demuestra así que hay una diferencia mínima respecto a la línea de tendencia (gráfica 4), y a su vez una buena precisión de los datos.

Cuadro 8. Comprobación del límite de cuantificación

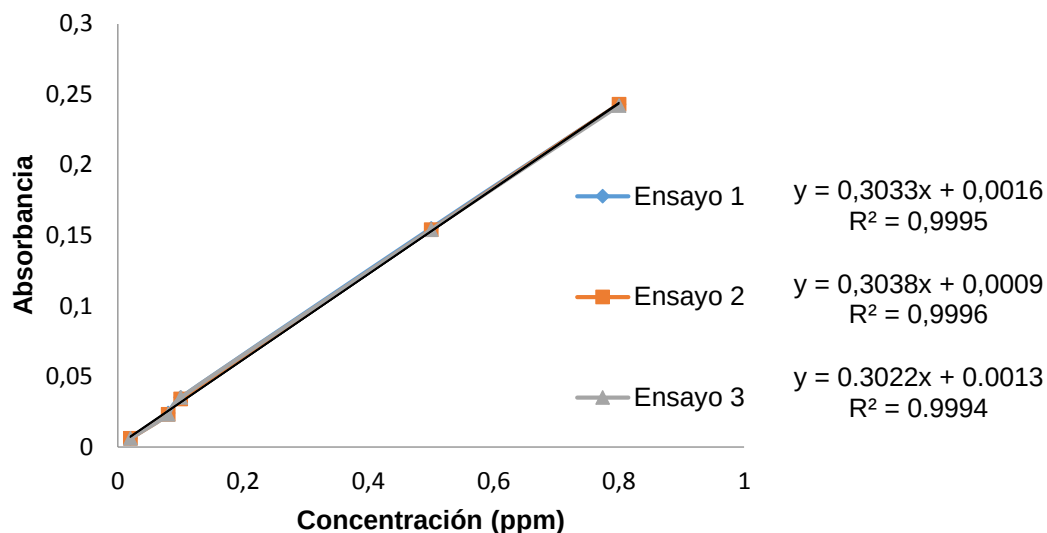
Absorbancia Promedio	0.006	0.006	0.006
Concentración experimental	0,017	0,017	0,013
Concentración teórica	0,020	0,020	0,020
Error relativo (%)	15	15	15

En el cuadro 8, el promedio fue bueno en los tres ensayos (Anexo C, F) y la precisión de los datos presentaron una desviación estándar 0,0005 que es ≤ 1 , rango en el cual se considera aceptable, el coeficiente de variación es bueno en los tres ensayos ya que es ≤ 10 , rango en el cual se considera aceptable debido a que los datos presentan homogeneidad entre ellos (Anexo C, H).

El error relativo del 15% es debido a que esta concentración está en el límite de cuantificación, de tal forma que el rango es aceptable, teniendo así una buena exactitud en la medida de la concentración $0,017 \pm 0,0005$ ppm, con estos resultados se comprobó que el límite de cuantificación del equipo es 0,02 ppm.

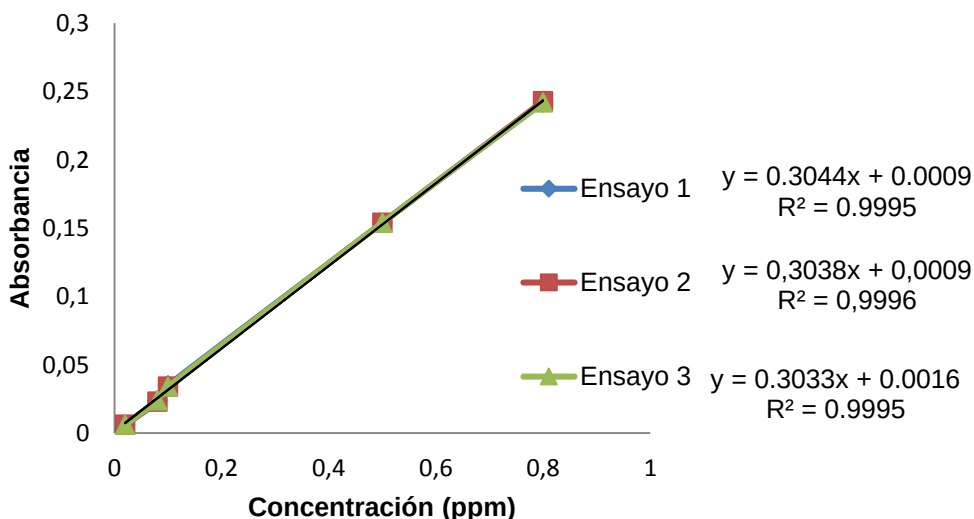
6.1.3 Repetibilidad y Reproducibilidad del método. En el tercer paso para la estandarización del método de análisis de cadmio por absorción atómica con llama, se evaluó la repetibilidad y reproducibilidad. Para la repetibilidad del método se realizaron seis mediciones de cada patrón de la curva de calibración y en un intervalo de tiempo de una semana por cada ensayo. Para la reproducibilidad se contó con la ayuda de otro analista el cual realizó el análisis siguiendo el mismo procedimiento. Los resultados obtenidos se muestran en las gráficas 5 y 6 y en los anexos I, J, K y L.

Gráfica 3. Repetibilidad analista 1



En la gráfica 3, la repetibilidad de las 3 curvas de calibración fue buena las absorbancias no variaron, el promedio fue el mismo en los tres ensayos y la precisión de los datos presentaron una desviación estándar de 0,1 (Anexo I); las tres curvas presentaron un coeficiente de correlación cercano a 1, teniendo en cuenta estos parámetros estadísticos, la mejor ecuación de la recta es la del ensayo 2 como se observa en la gráfica 5, ya que presenta el mayor coeficiente de correlación, desviación estándar y coeficiente de variación (Anexo I), evidenciando una buena repetibilidad del método analítico.

Gráfica 4. Repetibilidad analista 2



En la gráfica 4, al igual que en el analista 1 la repetibilidad en los tres ensayos realizados a los patrones fue buena las absorbancias no variaron, el promedio fue el mismo en los tres ensayos y la precisión de los datos presentaron una

desviación estándar de 0,1 (Anexo J), las tres curvas presentaron un coeficiente de correlación cercano a 1, teniendo en cuenta estos parámetros estadísticos, la mejor ecuación de la recta es la del ensayo 3 como se observa en la gráfica 6, ya que presenta el mayor coeficiente de correlación, desviación estándar y coeficiente de variación (Anexo J), evidenciando una buena repetitividad del método analítico.

Con estos ensayos se evidencia que la técnica analítica para determinar cadmio en suelos además de ser repetitiva es reproducible ya que los datos estadísticos fueron similares para ambos analistas.

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

Para el sesgo, se determinó las lecturas de las absorbancia de los patrones preparados (0,09 ppm) de cada analista (Anexo L) y del patrón certificado de 0,09 ppm aportado por la Corporación Autónoma de Bucaramanga (CDMB) y se calculó la concentración empleando la Ecuación 1 (Tabla 9) y así mismo se calculó el sesgo para cada medida como se encuentra en la tabla 3, metodología 5.2.

Cuadro 9. Verificación del método sesgo.

Muestra	Concentración Obtenida (ppm)	Sesgo
Patrón certificado (CDMB)	0,089	0,001
Patrón preparado analista 1	0,092	0,002
Patrón preparado analista 2	0,092	0,002

En el cuadro 9, la reproducibilidad del análisis fue buena ya que las absorbancias no variaron, presentando promedio, desviación estándar y coeficiente de variación en los rangos ideales (Anexo M), las variaciones en el cálculo de la concentración experimental fue buena ya que los valores fueron muy cercanos a la real (sesgo=0,002), evidenciando que la ecuación 2 tiene una buena capacidad de predicción de la concentración y que el método es confiable a la hora de realizar el análisis de las muestras de suelos.

6.1.5. Porcentaje de recuperación en el suelo. Con el fin de evaluar si en el procedimiento de las digestiones de las muestras de suelos hay pérdida de cadmio se realizó un análisis del porcentaje de recuperación de las muestras, el cual consiste en agregar una cantidad conocida de cadmio al inicio de la digestión y analizar que tanto se recupera al final, para hacer el cálculo del porcentaje de recuperación se emplea la ecuación que se encuentra en la tabla 3, metodología 5.2 .

Para el procedimiento se tomaron 10 muestras de suelos en la zona de Floridablanca, a cada muestra se le realizó 4 digestiones: la primera sin adicionarle patrón, y las tres restantes se les adicionó a cada una 1 mL de patrón preparado; los cuales fueron: 0,1, 0,2, 0,3, 0,5 y 0,8 ppm. Seguido de esto, se calculó la concentración adicionada (muestra con patrón) y no adicionada (muestra sin patrón) con la ecuación 1 y se determinó el porcentaje de recuperación como se encuentra en el cuadro 3, metodología 5.2

Cuadro 10. Concentración adicionada y patrón.

Muestra	Concentración adicionada (ppm) Ensayo 1	Concentración adicionada (ppm) Ensayo 2	Concentración adicionada (ppm) Ensayo 3	Concentración patrón (ppm)
F2	0,52	0,52	0,53	0,10
F6	0,50	0,50	0,50	0,10
F7	0,75	0,75	0,76	0,20
F10	0,72	0,72	0,72	0,20
F11	0,95	0,95	0,94	0,30
F12	0,40	0,40	0,41	0,30
F15	1,25	1,24	1,24	0,50
F18	0,77	0,77	0,77	0,50
F23	1,31	1,32	1,32	0,80
F31	1,00	1,00	1,00	0,80

En el cuadro 10, la reproducibilidad es buena en los tres ensayos ya que las absorbancias no varían tanto en la concentración adicionada y no adicionada (Anexo N y O); las concentraciones adicionada es mayor que la concentración no adicionada (Anexo P), debido a que la muestra del suelo retiene la concentración del patrón preparado junto con su concentración original contenida.

Cuadro 11. Porcentaje de recuperación.

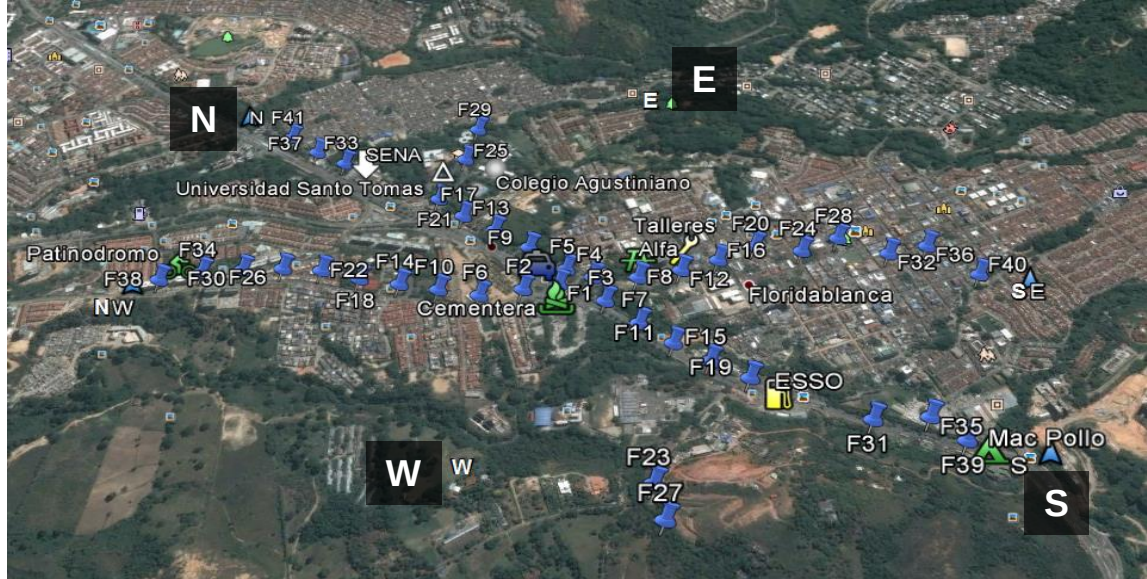
Muestra	Porcentaje de Recuperación (%) Ensayo 1	Porcentaje de Recuperación (%) Ensayo 2	Porcentaje de recuperación (%) Ensayo 3	Promedio
F2	105	107	108	106
F6	100	101	100	100
F7	97	98	98	98
F10	104	105	105	105
F11	96	96	95	96
F12	100	106	110	105
F15	100	100	99	100
F18	104	104	107	104
F23	96	96	97	96
F31	97	94	95	95

En el cuadro 11, la reproducibilidad es buena en los tres ensayos ya que el porcentaje de recuperación no varía, y así mismo se encuentran en un rango entre 93 -105% el cual es aceptable, comprobando así que si se encuentra dentro de este rango hay un rendimiento aceptable en cuanto al proceso de extracción y la cantidad del analito existente en la muestra original del suelo; y si sobrepasa este rango se puede decir que hay un mayor rendimiento ya que se recuperó la cantidad de cadmio en el suelo, en este caso la adición del patrón preparado junto con la cantidad de analito presente en la muestra original.

6.2. MUESTREO Y RECOLECCIÓN DE LAS MUESTRAS DE SUELO

El muestreo de las muestras de suelos en Floridablanca se realizó siguiendo los ejes cardinales norte, sur, oriente y occidente, pero debido a que el eje occidental presentaba zona boscosa y el eje oriental no es una vía principal se dificultaba de acceso, por tal razón se realizó el muestreo tomando eje noroccidental y suroriental como se observa en la figura 7. Los puntos de muestreo se ubicaron con un GPS y se localizaron en Google Earth, en total se tomaron 41 puntos alrededor de la mezcladora ubicada en Floridablanca.

Figura 7. Muestreo Floridablanca



Fuente: Google Earth.

En la figura 7, se muestra los puntos tomados en cada eje cardinal y su ubicación en el espacio territorial de cada uno usando como referencia la cementera ubicada en la zona conocida como Papi quiero piña. El eje norte está ubicado sobre la autopista, en él se encuentran zonas académicas como es el Servicio Nacional de Aprendizaje (SENA), ubicado a 800 metros (F33), la Universidad Santo Tomás a 700 metros (F29) y el Colegio Agustiniiano a 600 metros (F25), zonas residenciales como el conjunto Torres de Sevilla, ubicado a 400 metros (F17) y el Barrio Recreo a 300 metros (F13); así mismo como la empresa TCC a 1000 metros.

El eje sur está ubicado sobre la autopista en él se encuentran zonas industriales tales como Mac Pollo a 1000 metros (F39) y la estación de servicio ESSO a 500 metros (F19). También se encuentran zonas residenciales y académicas ubicadas en Ruitoque Bajo a 600 metros (F23) y 700 metros (F27) y establecimientos comerciales como Papi Quiero Piña a 100 metros (F3).

En el eje noroccidente se ubican zonas residenciales como el conjunto Pinares de Versalles, ubicado a 600 metros (F22) y Brisas de la Florida a 100 metros (F2), igualmente el Barrio La Paz a 300 metros (F10) y una zona recreativa como el patinódromo, ubicado a 900 metros (F30).

Por último el eje suroriental se encuentran zonas industriales como ALFA a 200 metros (F8) y talleres de mecánica a 300 metros (F12), así mismo zonas académicas, religiosas y recreativas como el Colegio Nuestra Señora del Rosario Floridablanca a 500 metros (F20) y la Capilla Santa Bárbara junto con el Parque de Floridablanca a 800 metros (F28).

El muestreo de las muestras de suelos en Bucaramanga se tomó los ejes cardinales como se observa en la figura 8. Las distancias se obtuvieron con las coordenadas cartesianas tomadas por el GPS y se localizaron en Google Earth, tomándose 9 puntos alrededor de la cementera.

Figura 8. Muestreo Bucaramanga



En la figura 8, se muestra los puntos tomados en cada eje cardinal y a su vez se observa el espacio territorial en cada uno: el eje norte está ubicado vía al Barrio los Colorados a 400 metros de la cementera (B3). El eje sur se encuentra cerca del Barrio Kennedy a 400 metros (B5), adicionalmente en este eje se encuentran zonas industriales a 200 metros de la cementera (B4). El eje occidente se encuentra cerca al Barrio Café Madrid a 400 metros de la cementera (B7) y por último en el eje oriente se encuentran principalmente la Quebrada Celian a 400 metros (B9) y zonas industriales a 200 metros de la cementera (B8).

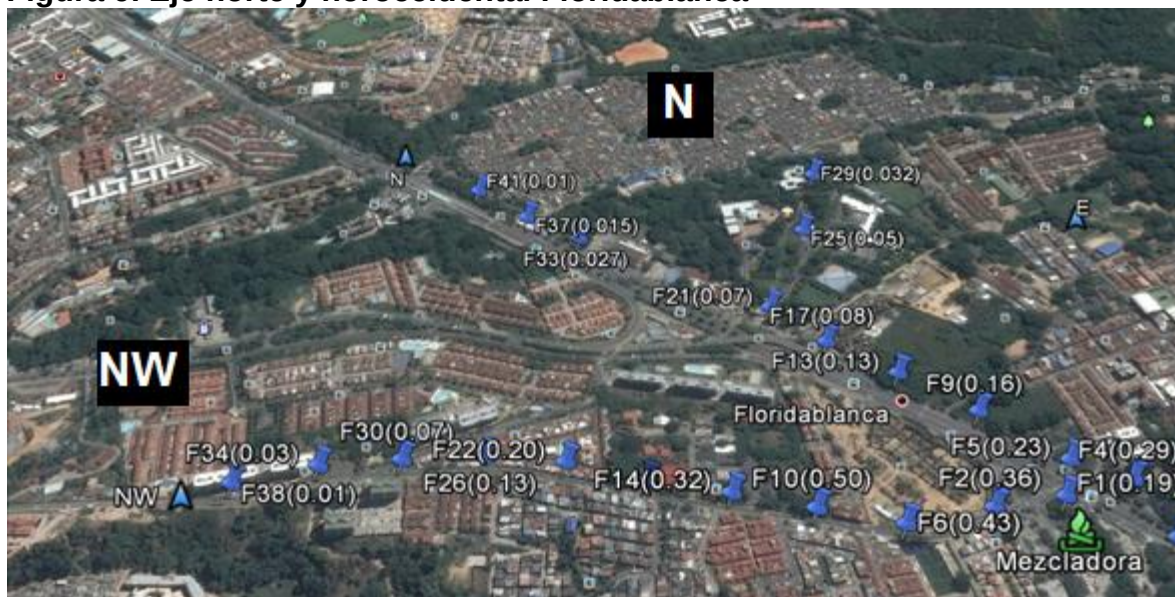
6.3. DETERMINACIÓN DEL CADMIO EN EL SUELO

Para la determinación de cadmio en el suelo se tuvo en cuenta la topografía del terreno: para la latitud y longitud se leyeron las coordenadas cartesianas en cada eje cardinal; en Bucaramanga (Anexo P) y Floridablanca (Anexo Q); para la humedad del terreno se determinó el porcentaje de humedad en cada muestra del suelo de acuerdo a su ejes cardinales y se calculó un promedio general (Cuadro 4, metodología 5.4) y para la temperatura se tomó una sola lectura con el GPS. En Bucaramanga, la humedad del terreno fue 3% (Anexo R), la temperatura fue de 22 °C; en Floridablanca la humedad del terreno fue del 4,5% (Anexo S) y su temperatura fue del 24 °C.

6.3.1 Concentración del suelo en solución líquida. Para la digestión de las muestra de Floridablanca y Bucaramanga se utilizó agua regia, esta metodología es propuesta por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos para la determinación de elementos mayoritarios y minoritarios, Como se describe en la metodología 5.4, obteniendo una solución líquida la cual se analizó por el equipo de absorción atómica con técnica de llama obteniendo los siguientes resultados.

Floridablanca. En el anexo T, se encuentran las absorbancias y las concentraciones de cadmio de las muestras de suelos de cada uno de los puntos tomados en los respectivos ejes; así mismo se verá el comportamiento de este metal en cada eje cartesiano a medida que aumenta la distancia, como se observa en las figuras 9 y 10.

Figura 9. Eje norte y noroccidental Floridablanca



Fuente: Google Earth

Figura 10. Eje sur y suroriental Floridablanca

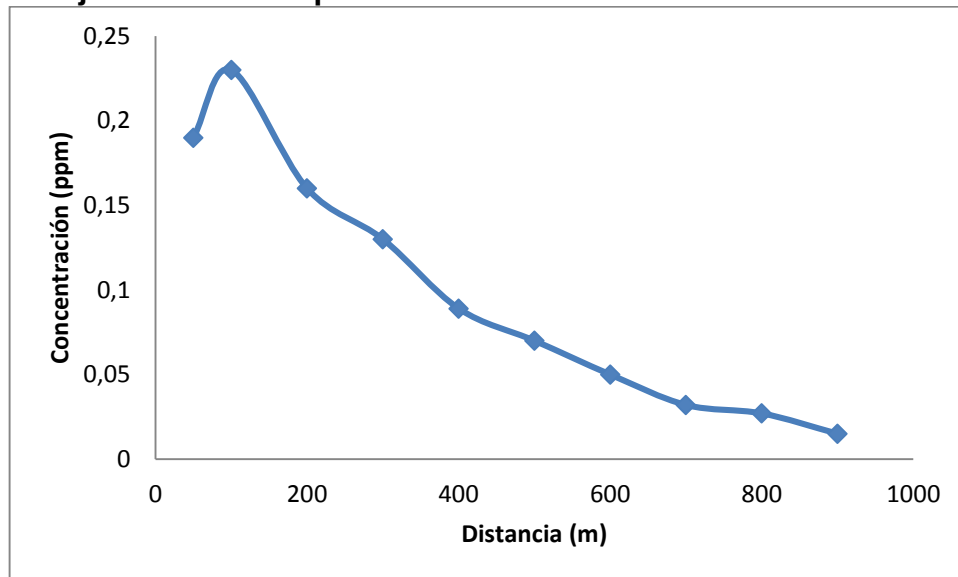


Fuente: Google Earth

Eje norte: En el anexo U, se observa que a partir de los 100 metros se encuentra la mayor concentración de cadmio, después de los 200 hasta los 1000 metros, la concentración de cadmio disminuye constantemente a medida que aumenta la distancia.

En la gráfica 5, a 100 metros (F5) se encuentra la concentración más alta de cadmio debido a que es cercana a la mezcladora, y a su vez teniendo alta influencia de flujo vehicular, a causa de su ubicación en la autopista, sentido norte-sur, como se observa en la figura 9. A partir de los 300 hasta los 1000 metros, la concentración del metal disminuye a medida que aumenta la distancia, siendo los puntos F37 y F41, las concentraciones más bajas y estando por debajo del límite de cuantificación como se observa en la figura 9.

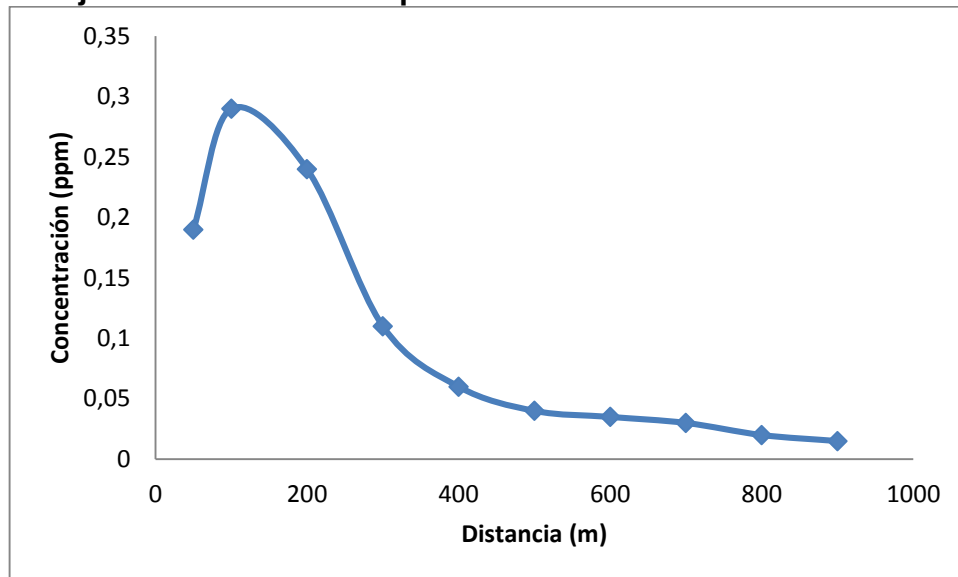
Gráfica 5. Eje norte base liquida Floridablanca



Eje suroriental: En el anexo U, se observa que las mayores concentraciones de cadmio se encuentran a los 100 metros a medida que aumenta la distancia, después de los 200 hasta los 1000 metros la concentración del metal disminuye proporcionalmente a medida que aumenta la distancia.

En la gráfica 6, se observa que la mayor concentración de cadmio se encuentra a los 100 metros (F4), debido a su cercanía a la mezcladora. A partir de los 200 hasta los 400 metros, la concentración disminuye a causa de la emisión de material particulado, proveniente de las fuentes móviles (vehículos) y un aporte mínimo de una fuente fija, como la empresa ALFA (F12), como se observa en la figura 10. Desde los 500 hasta los 1000 metros, se encuentra la menor concentración de cadmio (F40) y se encuentra por debajo del límite de cuantificación, como se observa en la figura 10.

Gráfica 6. Eje suroriental base líquida Floridablanca

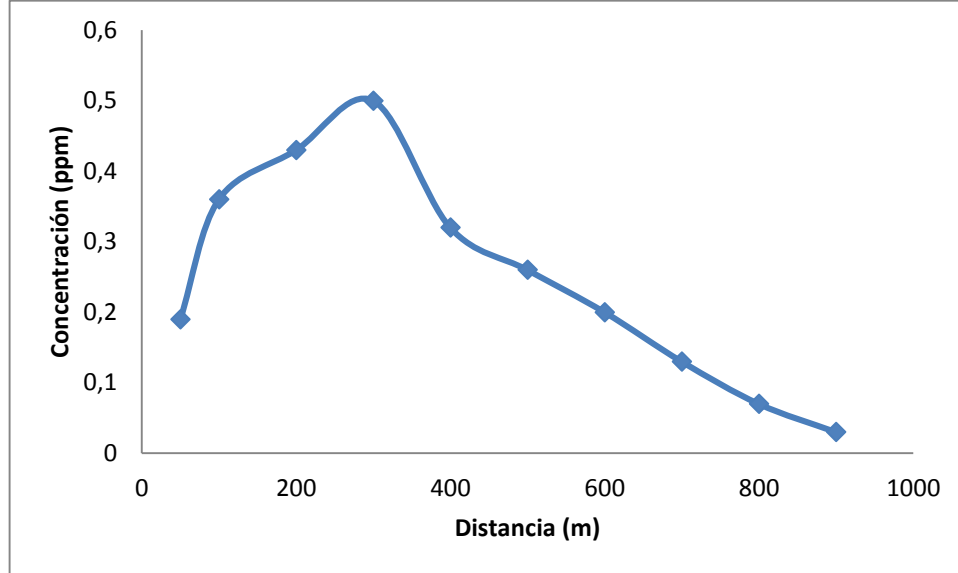


De acuerdo a la gráfica 5 y 6, el eje norte y suroriental presentan la misma tendencia lineal en la concentración de cadmio, las concentraciones más altas se encuentran a los 100 metros, en el rango entre 0,2 - 0,3 ppm; las concentraciones más bajas se encuentran entre los 700 hasta 1000 metros y están en un rango desde 0,01 - 0,05 ppm.

Eje noroccidental: En el anexo U, se observa que desde los 50 a los 300 metros a medida que aumenta la distancia, aumenta la concentración de cadmio en el suelo, después de los 400 hasta 1000 metros, la concentración del metal disminuye a medida que aumenta la distancia.

En la gráfica 7, se aprecia que desde los 50 hasta los 300 metros, la concentración de cadmio aumenta proporcionalmente, siendo el punto de 300 metros (F10) con mayor concentración, debido a que se encuentra cerca de la mezcladora y adicionalmente teniendo influencia de alto flujo vehicular y obras de construcción, como se observa en la figura 9. A partir de los 400 hasta los 1000 metros, la concentración de cadmio disminuye proporcionalmente, siendo el punto de 1000 metros (F38) el de menor concentración de este metal, teniendo influencia únicamente de fuentes móviles (carros) y estando por debajo del límite de cuantificación, como se observa en la figura 9.

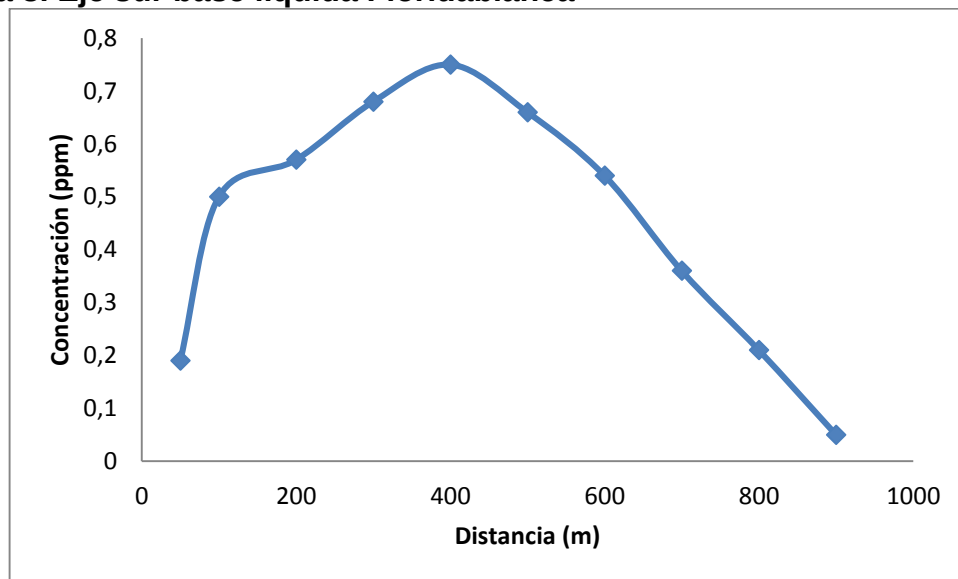
Gráfica 7. Eje noroccidental base liquida Floridablanca



Eje sur: En el anexo U, se observa que desde los 50 hasta los 400 metros a medida que aumenta la distancia, aumenta la concentración de cadmio en el suelo, después de los 500 hasta los 1000 metros disminuye la concentración a medida que aumenta la distancia.

En la gráfica 8, se apreció que desde los 100 hasta los 400 metros, la concentración de cadmio aumenta proporcionalmente, siendo a los 400 metros, la mayor concentración (F15), ya que se encuentra cerca a la mezcladora y a su vez debido a la influencia de alto flujo vehicular, a causa de su ubicación en la autopista sentido sur-norte, como se observa en la figura 10. Después disminuye la concentración de este metal desde los 500 hasta los 1000 metros, siendo a los 1000 metros (F39) la menor concentración de cadmio, estando por encima del límite de cuantificación, como se observa en la figura 10.

Gráfica 8. Eje sur base liquida Floridablanca



De acuerdo a la gráfica 7 y 8, el eje sur y noroccidental presenta la misma tendencia en el aumento y disminución de la concentración de cadmio, debido a que las concentraciones más altas se encuentran desde los 100 hasta 400 metros, estando en un rango entre 0,3 hasta 0,5 ppm. Las concentraciones más bajas se encuentran entre los 800 hasta 1000 metros y están en un rango desde 0,01 hasta 0,2 ppm.

Bucaramanga. En el anexo V, se calculó las absorbancias y las concentraciones de cadmio a 200 y 400 metros para cada eje cardinal; así mismo se analizó el comportamiento de este metal en cada eje a medida que aumenta la distancia, como se observa en la figura 11.

Figura 11. Concentración líquida Bucaramanga



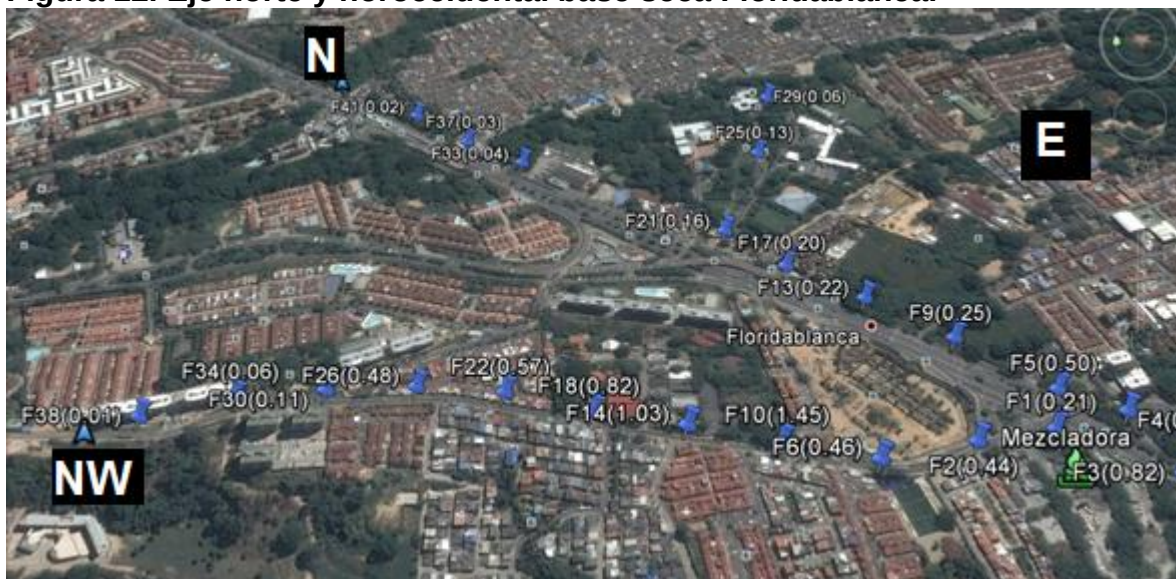
Fuente: Google Earth

En la figura 11, se observó que en todos los ejes cardinales, a medida que aumenta la distancia, aumenta la concentración de cadmio. A los 200 metros, los puntos B2 y B4, son las concentraciones más bajas y se encuentran cerca de la cementera. Esta zona es de bajo flujo vehicular, como se observa en la figura 11. A los 400 metros, los puntos B7 y B9, son las concentraciones más altas, están alejadas de la cementera, pero su influencia depende del alto flujo vehicular, como se observa en la figura 11.

6.3.2. Concentraciones del suelo en base seca. Una vez realizada la digestión con agua regia, se midió la concentración del cadmio en la matriz (Cm) por la técnica de absorción atómica por llama; los resultados se reportaron en la muestra seca (Cms), para esto se determinó el porcentaje de humedad del suelo (Pw) (Anexo R y S) y la concentración húmeda del suelo (CmH) (Anexo X y Y).

Floridablanca. En la figura 12 y 13 se observa el comportamiento del cadmio en el suelo a medida que aumenta la distancia.

Figura 12. Eje norte y noroccidental base seca Floridablanca.



Fuente: Google Earth

Figura 13. Eje sur y suroriental base seca Floridablanca

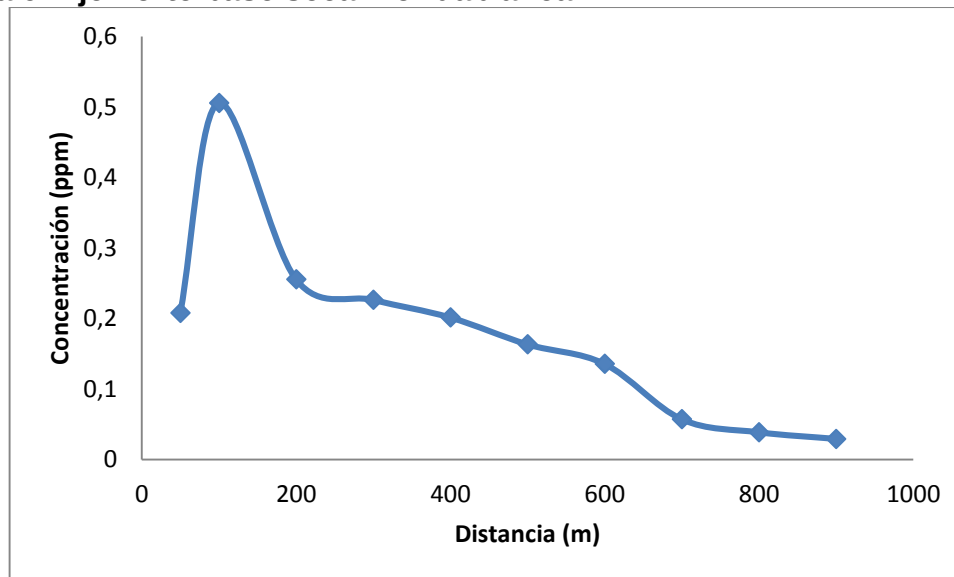


Fuente: Google Earth

Eje norte: En el anexo Y, se observa que a partir de los 100 metros se encuentra la mayor concentración de cadmio, después de los 200 hasta los 1000 metros, la concentración de cadmio disminuye constantemente a medida que aumenta la distancia.

En la gráfica 9, a 100 metros (F5) se encuentra la concentración más alta de cadmio debido a que es cercana a la mezcladora, y a su vez teniendo alta influencia de flujo vehicular, a causa de su ubicación en la autopista, sentido norte-sur, como se observa en la figura 12. A partir de los 300 hasta los 1000 metros, la concentración del metal disminuye a medida que aumenta la distancia, siendo los puntos F37 y F41, las concentraciones más bajas y estando por debajo del límite de cuantificación como se observa en la figura 12.

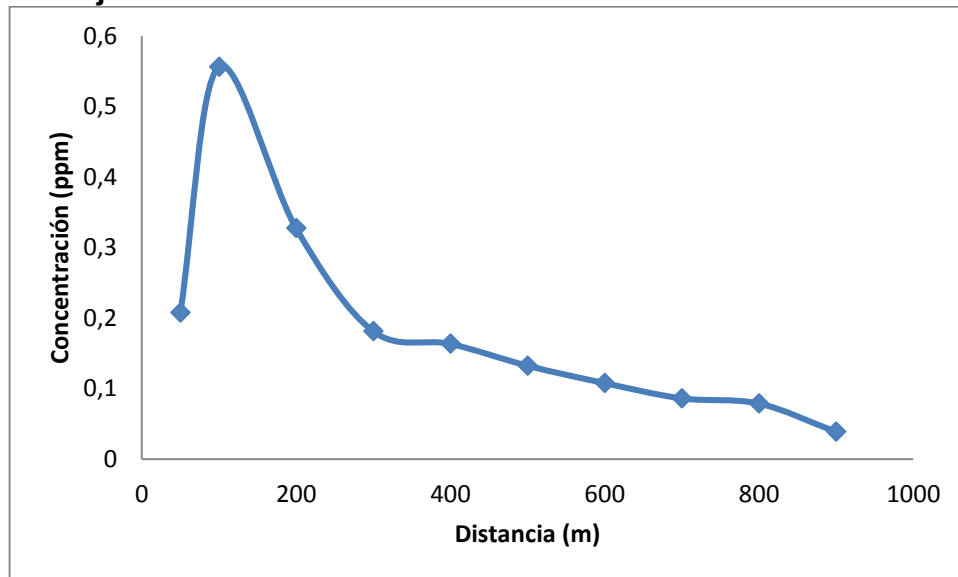
Gráfica 9. Eje norte base seca Floridablanca



Eje suroriental: En el anexo Y, se observa que la mayor concentración de cadmio se encuentra a los 100 metros, después de los 200 hasta los 1000 metros la concentración del metal disminuye proporcionalmente a medida que aumenta la distancia.

En la gráfica 10, se observa que la mayor concentración de cadmio se encuentra a los 100 metros (F4), debido a su cercanía a la mezcladora. A partir de los 200 hasta los 400 metros, la concentración disminuye a causa de la emisión de material particulado, proveniente de las fuentes móviles (vehículos) y un aporte mínimo de una fuente fija, como la empresa ALFA (F12), como se observa en la figura 13. Desde los 500 hasta los 1000 metros, se encuentra la menor concentración de cadmio (F40) y se encuentra por debajo del límite de cuantificación, como se observa en la figura 13.

Gráfica 10. Eje suroriental base seca Floridablanca

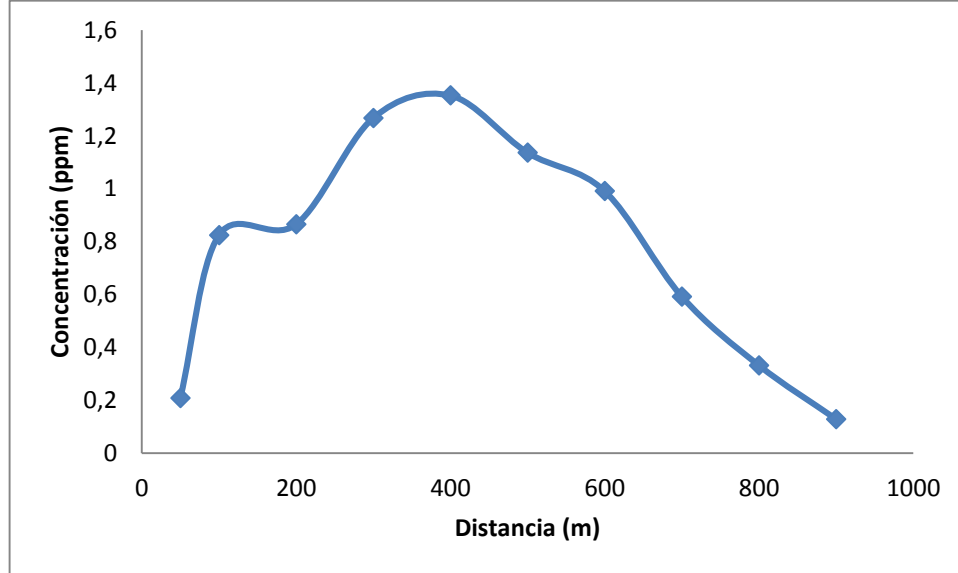


De acuerdo a la gráfica 9 y 10, el eje norte y suroriental presenta la misma tendencia en el aumento y disminución de la concentración de cadmio. Las concentraciones más altas se encuentran entre los 100 hasta 400 metros y se encuentran en un rango entre 0,2 hasta 0,6 ppm. Las concentraciones más bajas están entre los 700 hasta 1000 metros y en un rango desde 0,01 hasta 0,1 ppm.

Eje sur: En el anexo Y, se observa que desde los 50 hasta los 400 metros a medida que aumenta la distancia, aumenta la concentración de cadmio en el suelo, después de los 500 hasta los 1000 metros disminuye la concentración a medida que aumenta la distancia.

En la gráfica 11, se apreció que desde los 100 hasta los 400 metros, la concentración de cadmio aumenta proporcionalmente, siendo a los 400 metros, la mayor concentración (F15), ya que se encuentra cerca a la mezcladora y a su vez debido a la influencia de alto flujo vehicular, a causa de su ubicación en la autopista sentido sur-norte, como se observa en la figura 13. Después disminuye la concentración de este metal desde los 500 hasta los 1000 metros, siendo a los 1000 metros (F39) la menor concentración de cadmio, estando por encima del límite de cuantificación, como se observa en la figura 13.

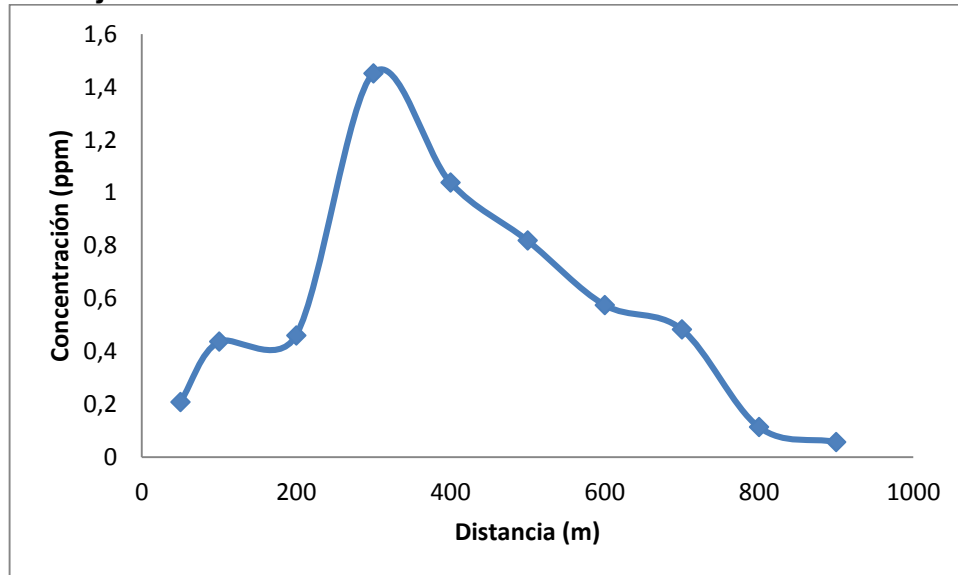
Gráfica 11. Eje sur base seca Floridablanca



Eje noroccidental: En el anexo Y, se observa que desde los 50 a los 300 metros a medida que aumenta la distancia, aumenta la concentración de cadmio en el suelo, después de los 400 hasta 1000 metros la concentración del metal disminuye a medida que aumenta la distancia.

En la gráfica 12, se aprecia que desde los 50 hasta los 300 metros, la concentración de cadmio aumenta proporcionalmente, siendo el punto de 300 metros (F10) con mayor concentración, debido a que se encuentra cerca de la mezcladora y adicionalmente teniendo influencia de alto flujo vehicular y obras de construcción, como se observa en la figura 12. A partir de los 400 hasta los 1000 metros, la concentración de cadmio disminuye proporcionalmente, siendo el punto de 1000 metros (F38) el de menor concentración de este metal, teniendo influencia únicamente de fuentes móviles (carros) y estando por debajo del límite de cuantificación, como se observa en la figura 12.

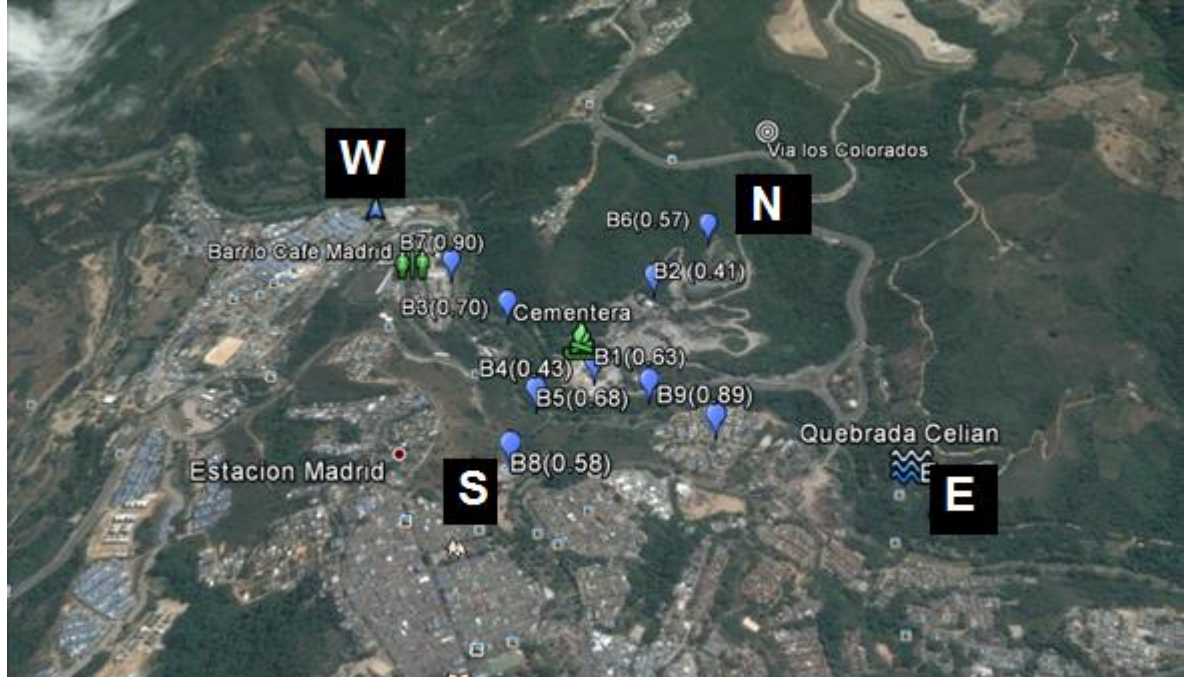
Gráfica 12. Eje noroccidental base seca Floridablanca



De acuerdo a la gráfica 11 y 12, el eje sur y noroccidental presenta la misma tendencia en el aumento y disminución de la concentración de cadmio, debido a que las concentraciones más altas que se encuentran a los 300 hasta 500 metros están en un rango que es de 1 hasta 1,4 ppm; así mismo las concentraciones más bajas que se encuentran desde los 700 hasta 1000 metros están en un rango desde 0.6 hasta 0.01 ppm.

Bucaramanga. En el anexo Z, se observa que los puntos B7 y B9 son los de mayor concentración de cadmio y los puntos B2 y B3 tienen la menor concentración. Así mismo se analizó el comportamiento del cadmio a medida que aumenta la distancia como se observa en la figura 14.

Figura 14. Concentración base seca Bucaramanga

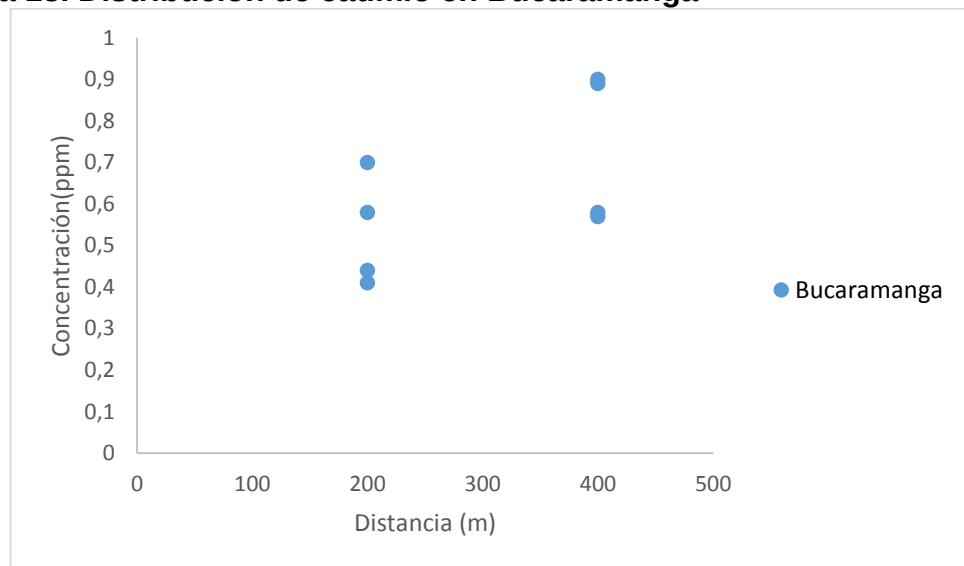


Fuente: Google Earth

En la figura 14, se observó que en todos los ejes cardinales, a medida que aumenta la distancia, aumenta la concentración de cadmio. A los 200 metros, los puntos B2 y B4, son las concentraciones más bajas y se encuentran cerca de la cementera. Esta zona es de bajo flujo vehicular, como se observa en la figura 14. A los 400 metros, los puntos B7 y B9, son las concentraciones más altas, están alejadas de la cementera, pero su influencia depende del alto flujo vehicular, como se observa en la figura 14.

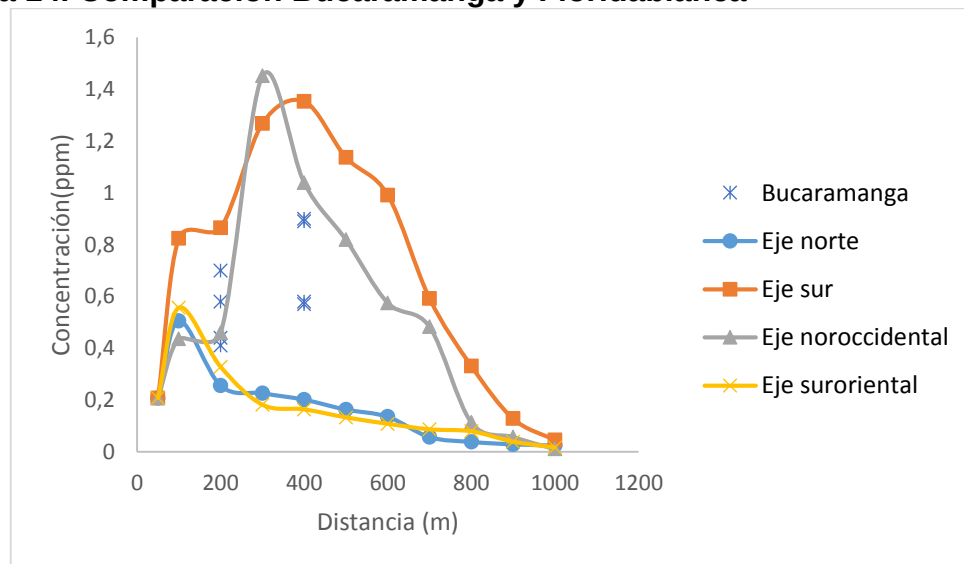
En la gráfica 13, se puede observar la distribución del cadmio en Bucaramanga a los 200 y 400 metros. A los 200 metros, el intervalo de concentración entre los puntos B2 y B4, B3 y B5 es de 0,02 ppm como se observa en la figura 14. A los 400 metros, el intervalo de concentración entre los puntos B6 y B8, B7 y B9 es de 0,01 ppm, como se observa en la figura 14.

Gráfica 13. Distribución de cadmio en Bucaramanga



6.3.3. Comparación Bucaramanga y Floridablanca. Después de analizar los resultados independientes en Bucaramanga y Floridablanca, se compararon los niveles de cadmio a 200 y 400 metros y su influencia en las zonas aledañas tanto a la cementera y mezcladora, como se observa en la gráfica 14.

Gráfica 14. Comparación Bucaramanga y Floridablanca



En la gráfica 14, en el rango entre 0,4 hasta 0,6 ppm se presentó la concentración más alta en todo los ejes de Floridablanca, ya que estos puntos son los más cercanos a la mezcladora, adicionalmente con un alto flujo vehicular. En Bucaramanga, en este rango se encontraron las concentraciones más bajas a 200

metros en todo los ejes, estos puntos son los más cercanos a la cementera, adicionalmente presentaron bajo flujo vehicular.

En la gráfica 14, en el rango entre 0,4 hasta 0,9 ppm, se presenta la concentración más alta en todos los ejes en Bucaramanga, siendo estos puntos los más lejanos a la cementera y su influencia depende de las obras de construcción y el alto flujo vehicular. En Floridablanca, en este rango, se encuentran las concentraciones entre 400 y 500 metros, cercanas a los 400 metros en Bucaramanga. Estos puntos son cercanos a la mezcladora, adicionalmente tienen influencia de obras de construcción y alto flujo vehicular.

En la gráfica 14, en Bucaramanga, en el rango entre 0,4 hasta 0,9 ppm a los 200 metros las concentraciones tienen una variación de 0,01 ppm y a los 400 metros tienen 0,02 ppm. En Floridablanca, en este rango, a los 100 metros las concentraciones entre el eje norte y suroriente tienen una variación de 0,05 ppm y entre el eje sur y noroccidente tienen una variación de 0,4 ppm.

6.3.4. Evaluación del contenido de cadmio respecto a la profundidad. Durante el muestreo se tuvo en cuenta la profundidad del suelo a 50 metros en la mezcladora en Floridablanca y cementera en Bucaramanga, primero como criterio para la toma de las muestras en la metodología empleada 5.3 y segundo debido a que el ser humano está en contacto principalmente con el suelo superficial. Se analizó la relación entre concentración vs profundidad; para esto se determinaron las absorbancias y las concentraciones a 15 y 30 centímetros de profundidad en Floridablanca y a 30 centímetros de profundidad en Bucaramanga.

Profundidad del suelo en Floridablanca.

Cuadro 12. Profundidad suelo Floridablanca

Muestra	Concentración (ppm)	Absorbancia
Suelo superficial	0,20	0,061
Suelo a 15 centímetros	0,08	0,025
Suelo homogenizado a 15 centímetros	0,13	0,040
Suelo a 30 centímetros	0,03	0,010
Suelo homogenizado a 30 centímetros	0,10	0,031

En el cuadro 12, las muestras se tomaron a 50 metros de la mezcladora y se observó que a medida que aumenta la profundidad, disminuye la concentración del suelo como se aprecia en la profundidad a 15 y 30 centímetros. Se mezcló el suelo superficial con el suelo a profundidad de 15 y 30 centímetros obteniendo un suelo homogenizado. Este se encuentra con una concentración intermedia entre el suelo superficial y el suelo a profundidad de 15 y 30 centímetros. El suelo

homogenizado a 15 centímetros contiene mayor concentración de cadmio que el suelo homogenizado a 30 centímetros, pero son bajas respecto al suelo superficial.

Profundidad del suelo en Bucaramanga

Tabla 13. Profundidad suelo Bucaramanga

Muestra	Concentración (ppm)	Absorbancia
Suelo superficial	0,30	0,092
Suelo a 30 centímetros	0,10	0,031
Suelo homogenizado	0,20	0,061

En el cuadro 13, las muestras se tomaron a 50 metros de la cementera y se observó que a medida que aumenta la profundidad, disminuye la concentración del suelo como se aprecia en el suelo a profundidad de 30 centímetros. Se mezcló el suelo superficial con el suelo a profundidad de 30 centímetros, obteniendo un suelo homogenizado con una concentración intermedia entre el suelo superficial y el suelo a profundidad de 30 centímetros. El suelo homogenizado a 30 centímetros contiene menor concentración de cadmio que el suelo superficial.

7. CONCLUSIONES

1. El muestreo en Floridablanca se realizó hasta 1000 metros de la mezcladora donde las muestras de suelo presentaron niveles de cadmio por encima y por debajo del límite de cuantificación para un total de 41 muestras analizadas. En Bucaramanga se realizó un muestreo exploratorio hasta 400 metros de la cementera para un total de 9 muestras analizadas.
2. Se estandarizó el método analítico de análisis de cadmio en suelos por absorción atómica con llama obteniendo los siguientes parámetros estadísticos: límite de detección (0,002 ppm), límite de cuantificación (0,02 ppm), intervalo lineal (0,02 ppm hasta 0,8 ppm), repetibilidad y reproducibilidad con una desviación estándar de 0,0006. Para el análisis de cadmio en suelos se utilizó un patrón certificado de 0,09 ppm obteniendo un sesgo $\leq 0,1$ y se realizó porcentaje de recuperación estando entre 93-105% rango aceptable.
4. Las concentraciones más altas de cadmio en Floridablanca se encontraron a 300, 400 y 500 metros en el eje sur y noroccidental, estas concentraciones se encontraron dentro del límite permisible por la Norma Técnica Colombiana 3934 y Norma 40 CFR por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), los puntos F10, F11, F14, F15, F18 y F19 son los más cercanos a la mezcladora, obras de construcción, estación de servicio (gasolinera), comercializadora de cerámica adicionalmente esta zona presenta alto flujo vehicular, pero es una zona de alta densidad poblacional.
5. En Bucaramanga a los 400 metros se presentó la concentración más alta en todo los ejes (Anexo L), estas concentraciones se encontraron por debajo del límite permisible por la Norma Técnica Colombiana 3934 y Norma 40 CFR por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), los puntos B6, B7, B8 y B9 son los más lejanos a la cementera, pero estos puntos se encuentran influenciados por las obras de construcción, industrias manufacturera como calera y maderera adicionalmente esta zona presenta un alto flujo vehicular, pero es una zona de alta densidad poblacional.
6. Los niveles más bajos de cadmio en Bucaramanga se encontraron a los 200 metros en todo los ejes (Anexo L), estas concentraciones se encontraron por debajo del límite permisible por la Norma Técnica Colombiana 3934 y Norma 40 CFR por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), estos puntos son los más cercanos a la cementera siendo una zona de baja densidad poblacional.

8. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos dentro del trabajo de grado fueron presentados en modalidad de poster en el 31º Congreso Latinoamericano de Química que se realizó en Lima, Perú.

BIBLIOGRAFÍA

1. Nordic Council of Ministers, Cadmium Review, 2003, 04, 1-24 p.
2. Contreras, J; Leticia, C.; Gómez, A, Determinación de metales pesados en aguas y sedimentos en el río Haina, Ciencia y Sociedad, 2004, 29, 38-71 p.
3. Schumacher, M; Agramunt, M; Bocio, A; Domingo, J; De kok, H, Annual variation in the levels of metals and PCDD/PCDFs in soil and herbage samples collected near a cement plant, Environmental International, 2002, 29, 415-421 p.
4. The Sagamu cement factory, SW Nigeria: Is the dust generated a potential health hazard? , Environmental Geochemistry Health, 2007, 29, 163-167 p.
5. Insistí, L; Burbano, H.; Menjivar, J, Dinámica del cadmio en suelos cultivados con papa en Nariño, Colombia, Acta agronómica, 2008, 57, 51-54 p.
6. Arroyave, C; Araque, P; Peláez, C, Evaluación de la bioacumulación y toxicidad de cadmio y mercurio en pasto llanero (*brachiaria dictyoneura*), Vitae, 2010, 17, 45-49 p.
7. González, A, Determinación y validación de cadmio total e intercambiable en algunos suelos cacaoteros del departamento de Santander, Santander, Trabajo de grado para optar el título de Químico, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2006, Facultad de Química, 172 p.
8. Cañón, A; Delrieu, J; Rodríguez, N, La industria del cemento en Colombia determinantes y comportamiento de la demanda (1996-2005), Bogotá, 2008, 1-53 p.
9. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, Determinación de Metales Disponibles en Suelos, por Espectrofotometría Atómica – Llama Directa, Espectrofotometría Atómica–Horno de Grafito y Emisión por Plasma – (Extracción con Solución Ácida y con Solución de un Agente Quelante), Bogotá D.C.: Cobalto Ltda., 2007, 36 p.
10. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, Muestreo de suelos para determinación de metales pesados, Bogotá: Cobalto Ltda, 2008, 12 p.
11. COLOMBIA. Norma Técnica Colombiana 3934. Calidad del suelo. Determinación del contenido de cadmio, cromo, cobalto, cobre, plomo, manganeso, níquel y zinc en extractos de suelo con agua regia. métodos de espectrofotometría de absorción atómica de llama y horno de grafito, 2003, 1-9 p.

12. ESTADOS UNIDOS, Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, Standards for the Use or Disposal of Sewage Sludge 40 CFR, 1993, 1-348 p.
13. ESTADOS UNIDOS, Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Sources Categories; Portland Cement Manufacturing Industry, 1999, 40, 1-63 p.
14. ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD, Hay que adoptar medidas sobre productos químicos que plantean un importante problema de salud pública, Ambientes Saludables y Prevención de Enfermedades, Suiza, 2010, 1-10 p.
15. Buszewski, B; Jastrzębska, A; Kowalkowski, T; Górna-Binkul, A, Monitoring of Selected Heavy Metals Uptake by Plants and Soils in the Area of Torun, Poland, Polish Journal of Environmental Studies, 2000, 9, 511-515 p.
16. Achternbosch, M; Brautigam, K; Gleis, M; Hartlieb, N; Kupsch, C; Richers, U; Stemmerman, P, Heavy metals in cement and concrete resulting from the co-incineration of wastes in cement kilns with regard to the legitimacy of waste utilization, Investigación de Karlsruhe, en la Asociación Helmholtz, 2003, 6923, 1-200 p.
17. Maclaren, D; White, M, Cement: Its Chemistry and Properties, Journal of Chemical Education, 2003, 80, 623-635 p.
18. ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD, Criterios de Salud Ambiental. Programa Internacional de Cadmio sobre Seguridad Química, 1992, 1-134 p.
19. Rodríguez-serrano, M; Martínez-de la casa, N; Romero-puertas, M; Rio, L; Sandalio, L, Toxicidad del cadmio en las plantas, Ecosistemas, 2008, 17, 139-146,
20. Ministerio de Minas y Energías, Guía minero ambiental de la industria del cemento, Instituto Colombiano de Productores de Cemento, Bogotá, Colombia, 2003, 387 p.
21. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, Resolución 610: "Por la cual se modifica la Resolución 601 del 4 de Abril del 2006", Bogotá, Colombia, 2010, 8 p.
22. Popescu, C, Relation between vehicle traffic and heavy metals content from the particulate matters, Romanian Reports in Physics, 2010, ,63, 471-482 p,
23. Isikli, B; Demir, T; Akar, T; Berber, A; Urer, S; Kalyoncu, C; Canbek; M, Cadmium exposure from the cement dust emissions: a field study in a rural residence, Chemosphere, 2005, 63, 9, 1546-1552 p.

24. Wang, Z; Wang, S; Cai, M, Determination of cadmium in paint samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry with optical temperature control, *Talanta*, 2007, 72, 1723-1727 p,
25. Mahvi, A; Bazrafshan, E, Removal of Cadmium from Industrial Effluents by Electrocoagulation Process Using Aluminum Electrodes, *World Applied Sciences Journal* 2, 2007, 1, 34-39 p,
26. Golia, E; Dimirkou, A; Floras, S, Monitoring the Variability of Nitrogen and Cadmium Concentrations in Soils and Irrigation Water in the Almyros Area of Central Greece, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2009, 40, 376-390 p,
27. Saha, J; Panwar, N; Singh, M, Determination of lead and cadmium concentration limits in agricultural soil and municipal solid waste compost through an approach of zero tolerance to food contamination, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, 162, 37-46 p,
28. Aucott, M; Namboodiripad, A; Caldarelli, A; Kenneth, F; Gross, H, Estimated Quantities and Trends of Cadmium, Lead, and Mercury in US Municipal Solid Waste Based on Analysis of Incinerator Ash, *Water Air Soil Pollution*, 2009, 206, 349-355 p.
29. Borges, A; Becker, E; Lequex, C; Vale, M; Ferreira, S; Whelz, B, Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 2004, 77, 131-140 p,
30. Dabeka, R, Graphite-furnace atomic absorption spectrometric determination of lead, cadmium, cobalt and nickel in infant formulas and evaporated milks after nitric- perchloric acid digestion and coprecipitation with ammonium pyrrolidine dithiocarbamate, *The Science of the Total Environment*, 1989, 271-277 p.
31. MÉXICO, Dirección General de Industria Subsecretaría de Fomento y Normatividad Ambiental Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Evaluación del impacto de la aplicación de la nom-040-semarnat-2002- protección ambiental – fabricación de cemento hidráulico– niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera, 2008, 1-75 p.³¹
32. Corporación de la Meseta de Bucaramanga, Sistema de vigilancia de la calidad del aire del área metropolitana de Bucaramanga, Bucaramanga, Colombia, 2012, 1-18 p.

33. Méndez, J; González, C; Román, A; Prieto, F, Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua, *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 2009,10, 29-44 p.
34. Toxicología del cadmio (Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos), *Anales de la Facultad de Medicina*, 2002, 63, 51-64 p.
35. Seijas, V, Determinación de selenio en suero por espectrofotometría de absorción atómica, Trabajo de grado en doctor de farmacia, Madrid: Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Farmacia, 1992, 186 p.
36. Robledo, L, Castaño, A, Validación de la metodología para el análisis de los metales cadmio y plomo en agua tratada por absorción atómica con horno de grafito en el laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la universidad Tecnológica de Pereira, Trabajo de grado en tecnólogo químico, Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira, Facultad de Tecnología, 2012, 113 p.
38. Franco, H, Fundamentos para el conocimiento y manejo de suelos agrícolas, *Produmedios*: Bogotá, 1998, 360 p.
41. Gougar, M; Scheetz, B; Roy, D, Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review, *Waste Management*, 1996, 16, 295-303 p.
42. Skoog, D; Holler, J; Nieman T, *Principios de Análisis Instrumental*, Mac Graw Hill: España, 2002, p, 1024 p.
43. Departamento de Salud Ambiental, Sección Metrología Ambiental y de Alimentos, Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: "Aspectos generales sobre la validación de métodos", Santiago de Chile: Instituto de Salud Pública, 2010, 70 p.
44. Eurachem, The fitness for purpose of analytical methods: A laboratory guide to method validation and related topics, Reino Unido: Departamento de Industria y Comercio, 1998, 75 p.
45. Barros, A; Tenorio, J; Espinosa, D, Evaluation of the incorporation ratio of ZnO, PbO and CdO into cement clinker, *Journal of Hazardous Materials B*, 2004, 112, 71-78 p.
46. Trezza, M, Influencia del Fillers Calcáreo en la Solidificación/Estabilización de Metales Pesados, *Revista Materia*, 11, 2006, 162-173 p.
47. Romano, J; Rodrigues, F, Cements obtained from rice hull: Encapsulation of heavy metals, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 2008, 1075-1080 p.

48. Kumar, S.; Singh, N.; Kumar, V.; Sunisha, B.; Preeti, S.; Deepali, S.; Nath, S, Impact of dust emission on plant vegetation in the vicinity of cement plant, *Environmental Engineering and Management Journal*, 2004, 7, 31-35 p.
49. Hale, B; Evans, L; Lambert, R, Effects of cement or lime on Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn mobility in field-contaminated and aged soils, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 199, 119-127 p.
50. Jung-wook, K; Myung, J, Solidification of arsenic and heavy metal containing tailings using cement and blast furnace slag, *Environmental geochemistry and health*, 2010, 33, 151-158 p.
51. Al-khashman, O; Shawabkeh, R, Metals distribution in soils around the cement factory in southern Jordan, *Environmental Pollution*, 2005, 140, 387-394 p.
- 52 Paba, G; Castro, I; Utria, L, Bioacumulacion de cadmio en ostras de la bahía de Cartagena, *Revista de Ingenierías Universidad de Medellín*, 2008, 17, 11-20 p.
53. Miranda, D; Carranza, C; Rojas, C; Jerez, C; Fischer, G; Zurita, J. Acumulación de metales pesados en suelo y plantas de cuatro cultivos hortícolas, regados con agua del río Bogotá, *Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas*, 2008, 2, 180-191 p.
54. Murrat, M; Sorrentino, F, Effect of large additions of cd, Pb, Cr, Zn, to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement, *Cement and Concrete Research*, 26, 1996, 377-385 p.
55. Schuhmacher, M; Bocio, A; Agramunt, M.; Domingo, J; De kok, H, PCDD/F and metal concentrations in soil and herbage samples collected in the vicinity of a cement plant, *Chemosphere*, 2002, 48, 209-217 p.
56. Tuzen, M, Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal*, 2003, 74, 289-297 p.
57. Schuhmacher, M; Domingo, J; Garreta, J, Pollutants emitted by a cement plant: health risks for the population living in the neighborhood, *Environmental Research*, 2003, 95, 198-206 p.
58. 7. Martínez G, Palacio, C. Determinación de metales pesados cadmio y plomo en suelos y granos de cacao fresco y fermentado mediante espectroscopia de absorción atómica de llama, Trabajo de grado para optar el título de Químico, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2010, Facultad de Química, 172 p.

59, Barragán, O, Estudio de diferentes metodologías para determinar la biodisponibilidad de cadmio y arsénico en suelos y su relación con la concentración en plantas, Publicación científica en ciencia biomédicas, 2008, 35-39 p.

ANEXOS

Anexo A. Absorbancias de Blancos

Blanco Ensayo 01	Blanco Ensayo 02	Blanco Ensayo 03
-0,001	-0,001	-0,001
-0,001	-0,001	-0,001
0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000
-0,001	-0,001	-0,001
-0,001	-0,001	-0,001
-0,001	-0,001	-0,001

Anexo B. 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

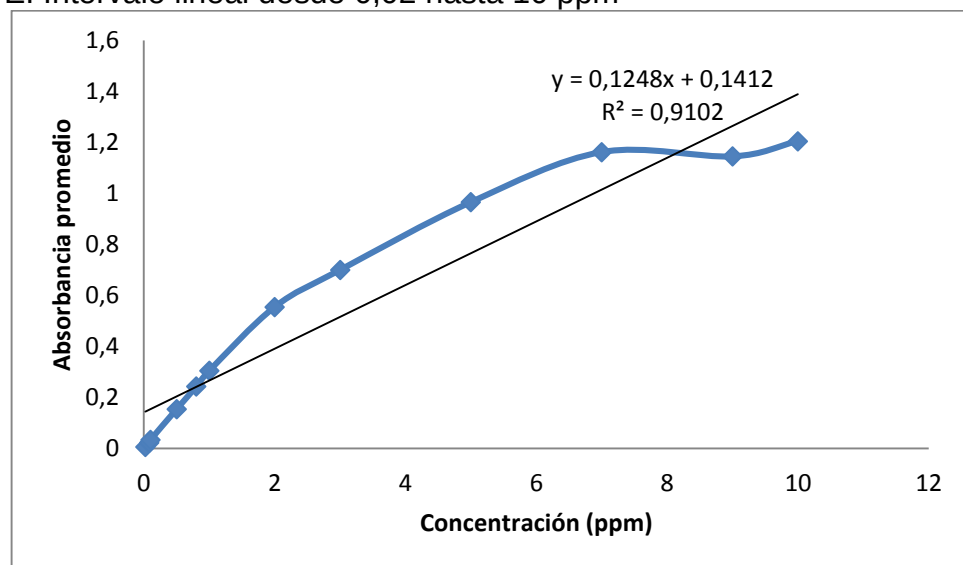
Anexo C. Absorbancia límite de cuantificación

0,02 ppm Ensayo 1	0,02 ppm Ensayo 2	0,02 ppm Ensayo 3	Promedio
0,006	0,006	0,006	0,006
0,005	0,005	0,005	0,005
0,005	0,006	0,005	0,005
0,006	0,006	0,006	0,006
0,005	0,005	0,005	0,005
0,005	0,006	0,006	0,006
0,006	0,006	0,006	0,006
0,005	0,005	0,005	0,005
0,006	0,005	0,005	0,005
0,006	0,006	0,005	0,006

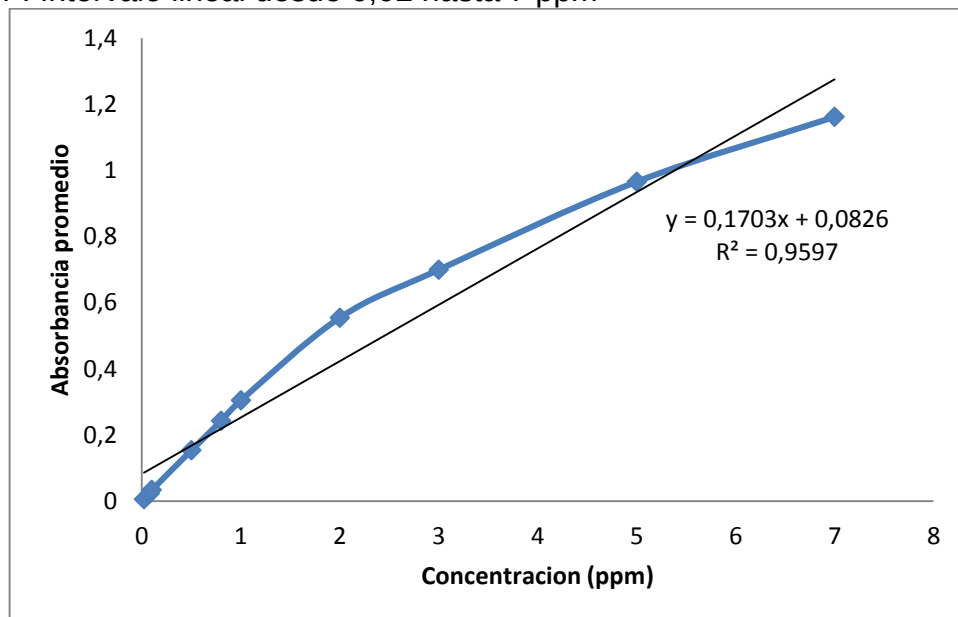
Anexo D. Absorbancia promedio intervalo lineal

Concentración (ppm)	Absorbancia						Absorbancia promedio
0,02	0,006	0,006	0,005	0,006	0,005	0,006	0,006
0,08	0,023	0,023	0,024	0,023	0,023	0,024	0,023
0,1	0,034	0,035	0,035	0,034	0,034	0,034	0,034
0,5	0,154	0,155	0,155	0,154	0,154	0,154	0,154
0,8	0,243	0,243	0,242	0,242	0,243	0,243	0,243
1	0,305	0,305	0,305	0,305	0,304	0,304	0,305
2	0,555	0,554	0,555	0,555	0,555	0,554	0,555
3	0,700	0,701	0,701	0,700	0,700	0,700	0,700
5	0,966	0,966	0,966	0,966	0,965	0,965	0,966
7	1,161	1,162	1,161	1,162	1,162	1,162	1,162
9	1,145	1,146	1,146	1,145	1,145	1,145	1,145
10	1,205	1,204	1,204	1,205	1,205	1,205	1,205
20	1,342	1,342	1,343	1,343	1,343	1,343	1,343

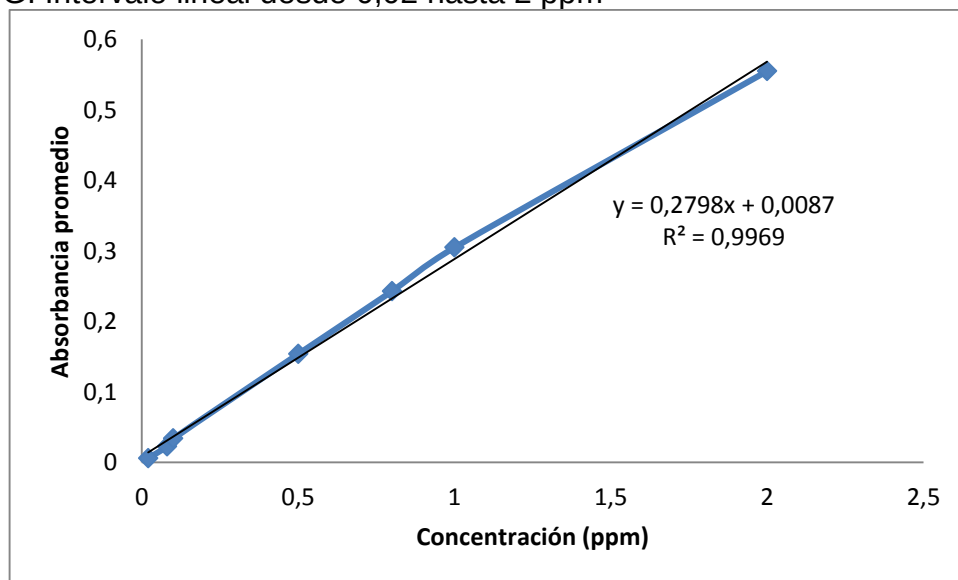
Anexo E. Intervalo lineal desde 0,02 hasta 10 ppm



Anexo F. Intervalo lineal desde 0,02 hasta 7 ppm



Anexo G. Intervalo lineal desde 0,02 hasta 2 ppm



Anexo H. Absorbancias promedio grafica 4.

Concentración (ppm)	Absorbancia						Absorbancia promedio
0,02	0,006	0,006	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006
0,08	0,023	0,023	0,024	0,023	0,023	0,024	0,023
0,1	0,035	0,035	0,035	0,034	0,034	0,034	0,034
0,5	0,154	0,155	0,155	0,154	0,154	0,154	0,154
0,8	0,243	0,243	0,242	0,242	0,243	0,243	0,243

Anexo I. Absorbancia analista 1.

Ensayo 1.

Concentración (ppm)	Absorbancia						Absorbancia promedio
0,02	0,006	0,006	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006
0,08	0,024	0,023	0,024	0,024	0,023	0,024	0,024
0,1	0,035	0,035	0,035	0,035	0,034	0,034	0,035
0,5	0,155	0,155	0,155	0,154	0,154	0,155	0,155
0,8	0,242	0,243	0,243	0,242	0,243	0,243	0,243

Ensayo 2.

Concentración (ppm)	Absorbancia						Absorbancia promedio
0,02	0,006	0,006	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006
0,08	0,023	0,023	0,024	0,023	0,023	0,024	0,023
0,1	0,034	0,035	0,035	0,034	0,034	0,034	0,034
0,5	0,154	0,155	0,155	0,154	0,154	0,154	0,154
0,8	0,243	0,243	0,242	0,242	0,243	0,243	0,243

Ensayo 3.

Concentración (ppm)	Absorbancia						Absorbancia promedio
0,02	0,006	0,006	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006
0,08	0,023	0,023	0,023	0,024	0,023	0,024	0,023
0,1	0,035	0,035	0,035	0,034	0,034	0,035	0,035
0,5	0,155	0,155	0,154	0,154	0,154	0,154	0,154
0,8	0,242	0,243	0,242	0,242	0,242	0,243	0,242

Anexo J. Conceptos estadísticos analista 1.

Ensayos	Promedio	Desviación estándar	Coeficiente de variación (%)
1	0,092	0,103	1,107
2	0,092	0,103	1,116
3	0,092	0,102	1,110

Anexo K. Absorbancia analista 2.

Ensayo 1.

Concentración (ppm)	Absorbancia						Absorbancia promedio
0,02	0,006	0,006	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
0,08	0,024	0,023	0,024	0,023	0,023	0,024	0,023
0,1	0,035	0,035	0,035	0,035	0,034	0,035	0,035
0,5	0,155	0,155	0,155	0,154	0,154	0,155	0,155
0,8	0,243	0,242	0,242	0,243	0,243	0,243	0,243

Ensayo 2.

Concentración (ppm)	Absorbancia						Absorbancia promedio
0,02	0,006	0,006	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006
0,08	0,023	0,023	0,024	0,023	0,023	0,024	0,023
0,1	0,034	0,035	0,035	0,034	0,034	0,034	0,034
0,5	0,154	0,155	0,155	0,154	0,154	0,154	0,154
0,8	0,243	0,243	0,242	0,242	0,243	0,243	0,243

Ensayo 3.

Concentración (ppm)	Absorbancia						Absorbancia promedio (ppm)
0,02	0,006	0,006	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006
0,08	0,023	0,023	0,023	0,024	0,023	0,024	0,024
0,1	0,035	0,034	0,035	0,035	0,034	0,035	0,035
0,5	0,155	0,155	0,155	0,155	0,154	0,154	0,155
0,8	0,242	0,243	0,242	0,242	0,242	0,243	0,242

Anexo L. Concepto estadísticos analista 2.

Ensayos	Promedio	Desviación estándar	Coeficiente de variación
1	0,092	0,102	1,106
2	0,092	0,103	1,116
3	0,092	0,102	1,110

Anexo M. Absorbancia patrón certificado y preparado.

Muestra	Absorbancia						Absorbancia promedio
Patrón de certificado	0,028	0,028	0,029	0,028	0,028	0,029	0,028

Patrón preparado analista 1	0,029	0,030	0,029	0,029	0,030	0,029	0,029
Patrón preparado analista 2	0,029	0,029	0,029	0,030	0,30	0,029	0,029

Anexo N. Absorbancia adicionada en muestras de suelo

Puntos	Absorbancia promedio Ensayo 1	Absorbancia promedio Ensayo 2	Absorbancia promedio Ensayo 3
F2	0,159	0,160	0,161
F6	0,152	0,153	0,151
F7	0,230	0,231	0,232
F10	0,219	0,220	0,221
F11	0,289	0,288	0,287
F12	0,122	0,123	0,124
F15	0,380	0,379	0,378
F18	0,234	0,235	0,236
F23	0,400	0,401	0,402
F31	0,305	0,304	0,304

Anexo O. Absorbancia no adicionada en muestras de suelo

Puntos	Absorbancia promedio Ensayo 1	Absorbancia promedio Ensayo 2	Absorbancia promedio Ensayo 3
F2	0,122	0,121	0,121
F6	0,122	0,121	0,121
F7	0,174	0,173	0,174
F10	0,152	0,152	0,152
F11	0,207	0,206	0,207
F12	0,031	0,030	0,030
F15	0,228	0,227	0,228
F18	0,079	0,080	0,079
F23	0,164	0,165	0,164
F31	0,064	0,065	0,064

Anexo P. Concentración no adicionada de las muestras de suelo

Puntos	Concentración Ensayo 1	Concentración Ensayo 2	Concentración Ensayo 3
F2	0,40	0,40	0,40
F6	0,40	0,40	0,40
F7	0,57	0,57	0,57

F10	0,50	0,50	0,50
F11	0,68	0,68	0,68
F12	0,10	0,10	0,10
F15	0,75	0,74	0,75
F18	0,26	0,26	0,26
F23	0,54	0,54	0,54
F31	0,21	0,21	0,21

Anexo Q. Coordenadas cardinales Bucaramanga

Muestras	Coordenadas cartesianas	Distancia (m)
B1	72° 6'55.65" NW	50
B2	72° 6'2.79"N	200
B4	72° 6'59.90"W	
B6	72° 6'52.13"E	
B8	72° 6'52.00"S	
B3	72° 6'9.99"N	400
B5	72° 6'4.20"W	
B7	72° 6'50.07"E	
B9	72° 6'46.58"S	

Anexo R. Coordenadas cardinales Floridablanca

Muestras	Coordenadas cartesianas	Distancia (m)
F1	73° 5'32.41"NW	50
F2	73° 5'34.84"W	100
F3	73° 5'28.46"S	
F4	73° 5'28.81"E	
F5	73° 5'30.94"N	
F6	73° 5'38.34"W	200
F7	73° 5'25.94"S	
F8	73° 5'25.68"E	
F9	73° 5'34.12"N	
F10	73° 5'41.63"W	300
F11	73° 5'23.46"S	
F12	73° 5'22.67"E	
F13	73° 5'37.15"N	
F14	73° 5'44.66"W	400
F15	73° 5'20.71"S	
F16	73° 5'19.59"E	
F17	73° 5'39.63"N	
F18	73° 5'47.84"W	500
F19	73° 5'18.02"S	
F20	73° 5'16.21"E	
F21	73° 5'42.16"N	

F22	73° 5'51.11"W	600
F23	73° 5'15.75"S	
F24	73° 5'16.37"E	
F25	73° 5'45.37"N	
F26	73° 5'54.19"W	700
F27	73° 5'12.36"S	
F28	73° 5'10.00"E	
F29	73° 5'47.79"N	700
F30	73° 5'57.91"W	800
F31	73° 5'8.87"S	
F32	73° 5'6.47"E	
F33	73° 5'51.07"N	
F34	73° 6'1.04"W	900
F35	73° 5'5.35"S	
F36	73° 5'2.93"E	
F37	73° 5'53.94"N	
F38	73° 6'4.20"W	1000
F39	73° 5'2.26"S	
F40	73° 4'59.71"E	
F41	73° 5'57.12"N	

Anexo S. Porcentaje de humedad Bucaramanga

Muestras	PmH	Pms	Pw (%)	Promedio (%)
B1	50,1245	45,5160	4,6085	3,0000
B2	49,6143	46,3351	4,6198	
B3	61,7245	59,9159	3,0185	
B4	40,1093	38,5772	3,9715	
B5	24,4415	23,7241	3,0239	
B6	43,1827	41,7442	3,4459	
B7	69,1563	66,7683	3,5765	
B8	60,8248	58,2113	4,4896	
B9	60,3345	57,6131	4,7235	

Anexo T. Porcentaje de humedad Floridablanca

Muestras	PmH	Pms	Pw	Promedio (%)
F1	96,1084	91,5345	4,9969	4,5
F2	96,9196	91,8539	5,5150	
F3	66,4657	61,1253	8,7368	
F4	58,0898	53,059	9,4815	
F5	50,6958	45,9394	10,3536	
F6	87,0096	82,8051	5,0776	

F7	69,1302	64,3982	4,7320
F8	66,0102	61,3185	7,6514
F9	67,0540	62,8606	6,6710
F10	40,6581	35,2586	15,3140
F11	58,1837	53,9641	7,8192
F12	60,5941	55,4707	9,2362
F13	62,1601	57,7125	7,7065
F14	36,0106	31,4575	14,4738
F15	60,0059	55,7492	7,6354
F16	42,4150	37,2991	13,7159
F17	49,8514	44,7263	11,4588
F18	37,2326	32,3590	15,0610
F19	61,9385	58,2698	6,2960
F20	35,8676	30,9085	16,0445
F21	48,6876	43,4463	12,0639
F22	40,8922	35,5502	15,0266
F23	61,2208	55,1256	11,0569
F24	38,8908	33,2701	16,8941
F25	42,6945	37,5349	13,7461
F26	32,7315	27,786	17,7985
F27	66,1473	61,1395	8,1907
F28	40,3955	35,3383	14,3108
F29	61,3376	56,3556	8,8403
F30	68,3952	62,1445	10,0583
F31	68,4752	63,1265	8,4730
F32	28,5841	25,5959	11,6745
F33	74,1148	69,9144	6,0079
F34	57,5953	52,7482	9,1891
F35	44,7843	39,5143	13,3369
F36	44,5509	39,1106	13,9100
F37	56,8434	51,5317	10,3076
F38	95,9881	90,1196	6,5119
F39	70,1268	65,6586	6,8052
F40	65,9142	60,5758	8,8128
F41	45,1104	40,7584	10,6776

Anexo U. Concentración líquida en Floridablanca

Muestras	Absorbancia Promedio	Concentración (ppm)
F1	0,061	0,20
F2	0,121	0,40
F3	0,152	0,50
F4	0,091	0,29

F5	0,071	0,23
F6	0,122	0,40
F7	0,175	0,57
F8	0,062	0,20
F9	0,049	0,16
F10	0,151	0,50
F11	0,207	0,68
F12	0,031	0,10
F13	0,041	0,13
F14	0,100	0,32
F15	0,228	0,75
F16	0,019	0,06
F17	0,028	0,09
F18	0,081	0,26
F19	0,206	0,66
F20	0,014	0,04
F21	0,023	0,07
F22	0,062	0,20
F23	0,165	0,54
F24	0,014	0,04
F25	0,016	0,05
F26	0,040	0,13
F27	0,110	0,36
F28	0,010	0,03
F29	0,010	0,03
F30	0,022	0,07
F31	0,064	0,21
F32	0,006	0,02
F33	0,010	0,03
F34	0,010	0,03
F35	0,016	0,05
F36	0,006	0,02
F37	0,006	0,02
F38	0,004	0,01
F39	0,010	0,03
F40	0,004	0,01
F41	0,004	0,01

Anexo V. Ejes cardinales solución líquida Floridablanca

Eje norte

Distancia (m)	Concentración (ppm)
50	0,190
100	0,230
200	0,160
300	0,130
400	0,089
500	0,070
600	0,050
700	0,032
800	0,027
900	0,015
1000	0,010

Eje sur

Distancia (m)	Concentración (ppm)
50	0,19
100	0,50
200	0,57
300	0,68
400	0,75
500	0,66
600	0,54
700	0,36
800	0,21
900	0,05
1000	0,03

Eje noroccidental

Distancia (m)	Concentración (ppm)
50	0,19
100	0,36
200	0,43
300	0,50
400	0,32
500	0,26
600	0,20
700	0,13
800	0,07
900	0,03
1000	0,01

Eje suroriental

Distancia (m)	Concentración (ppm)
50	0,190
100	0,290
200	0,240
300	0,110
400	0,060
500	0,040
600	0,035
700	0,030
800	0,020
900	0,015
1000	0,010

Anexo W. Concentraciones líquida Bucaramanga

Muestras	Absorbancia Promedio	Concentración (mg/l)
B1	0,061	0,30
B2	0,052	0,21
B3	0,075	0,42
B4	0,056	0,23
B5	0,091	0,44
B6	0,085	0,40
B7	0,184	0,53
B8	0,069	0,39
B9	0,156	0,52

Anexo X. Concentración base seca Floridablanca

Muestras	Cm (mg/l)	CmH (mg/kg)	Cms (mg/kg)
F1	0,1900	0,1976	0,2079
F2	0,4000	0,4127	0,4367
F3	0,5000	0,7522	0,8241
F4	0,2900	0,4992	0,5564
F5	0,2300	0,4536	0,5059
F6	0,4000	0,4597	0,4600
F7	0,5700	0,8245	0,8653
F8	0,2000	0,3029	0,3279
F9	0,1600	0,2386	0,2556
F10	0,5000	1,2297	1,4520
F11	0,6800	1,1687	1,2678
F12	0,1000	0,1650	0,1817

F13	0,1300	0,2091	0,2265
F14	0,3200	0,8886	1,0389
F15	0,7500	1,2498	1,3530
F16	0,0600	0,1414	0,1638
F17	0,0900	0,1785	0,2015
F18	0,2600	0,6983	0,8191
F19	0,6600	1,0655	1,1369
F20	0,0400	0,1115	0,1328
F21	0,0700	0,1437	0,1634
F22	0,2000	0,4890	0,5754
F23	0,5400	0,8820	0,9916
F24	0,0400	0,0899	0,1081
F25	0,0500	0,1171	0,1357
F26	0,1300	0,3971	0,4830
F27	0,3600	0,5442	0,5927
F28	0,0300	0,0742	0,0865
F29	0,0300	0,0521	0,0571
F30	0,0700	0,1023	0,1137
F31	0,2100	0,3066	0,3349
F32	0,0200	0,0699	0,0791
F33	0,0300	0,0364	0,0387
F34	0,0300	0,0520	0,0572
F35	0,0500	0,1116	0,1287
F36	0,0200	0,0336	0,0390
F37	0,0200	0,0263	0,0293
F38	0,0100	0,0104	0,0111
F39	0,0300	0,0427	0,0458
F40	0,0100	0,0151	0,0165
F41	0,0100	0,0221	0,0247

Anexo Y. Ejes cardinales base seca Floridablanca

Eje norte	
Distancia (m)	Concentración (ppm)
50	0,2079
100	0,5059
200	0,2556
300	0,2265
400	0,2015
500	0,1634
600	0,1357
700	0,0571
800	0,0387

900	0,0293
1000	0,0247

Eje sur

Distancia (m)	Concentración (ppm)
50	0,2079
100	0,8241
200	0,8653
300	1,2678
400	1,3530
500	1,1369
600	0,9916
700	0,5927
800	0,3319
900	0,1287
1000	0,0458

Eje noroccidental

Distancia (m)	Concentración (ppm)
50	0,2079
100	0,4367
200	0,4600
300	1,4520
400	1,0389
500	0,8191
600	0,5754
700	0,4830
800	0,1137
900	0,0572
1000	0,0111

Eje suroriental

Distancia (m)	Concentración (ppm)
50	0,2079
100	0,5564
200	0,3279
300	0,1817
400	0,1638
500	0,1328
600	0,1081
700	0,0865
800	0,0791
900	0,0391

1000	0,0165
------	--------

Anexo Z. Concentración base seca Bucaramanga

Muestras	Cm (mg/l)	CmH (mg/kg)	Cms (mg/kg)
B1	0,30	0,5985	0,6274
B2	0,21	0,5845	0,4127
B3	0,42	0,6804	0,7015
B4	0,23	0,4238	0,4413
B5	0,44	0,3682	0,6778
B6	0,40	0,5557	0,5704
B7	0,53	0,8675	0,8905
B8	0,39	0,6247	0,5840
B9	0,52	0,8452	0,9050