



**Universidad de los Andes
Facultad de Ciencias
Departamento de Química**



**Laboratorio de Investigaciones en Análisis Químico Industrial y Agropecuario
(LIAQIA)**

Trabajo Especial de Grado

**Evaluación de una enmienda orgánica como agente de
remediación en un suelo contaminado con cadmio**

www.bdigital.ula.ve

Br: Vivihan N. Qasem L.
Tutor: Prof. Alexis Zambrano
Cotutor: Lcdo. Eduylson Hernández

Mérida, octubre de 2021.

ÍNDICE

	Pág
LISTA DE TABLAS	3
LISTA DE FIGURAS	4
INTRODUCCIÓN	5
MARCO TEÓRICO	6
1. Generalidades del suelo	6
2. Materia orgánica del suelo	10
3. Compost de cacao	14
4. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	15
5. Fitotoxicidad	17
6. Respiración Microbiana	18
7. Metales Pesados	19
8. Espectroscopia de absorción atómica	27
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	35
ANTECEDENTES	36
HIPÓTESIS	42
OBJETIVOS	43
DESARROLLO EXPERIMENTAL	43
I. Selección y muestreo de la enmienda orgánica y el suelo	43
II. Propiedades físicas, químicas y biológicas evaluadas del compost de cacao	45
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
Densidad relativa	49
Conductividad eléctrica (CE)	50
Potencial de hidrógeno (pH)	51
Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	52
Respiración microbiana	53
Fitotoxicidad	55
Determinación de cadmio	60
Influencia del pH y de la Capacidad de Intercambio Catiónica	66
Influencia de la materia orgánica y su transformación	68
Influencia del tiempo de contacto	70
Otros factores	70
CONCLUSIONES	72
RECOMENDACIONES	73
BIBLIOGRAFÍA	74

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. <i>Composición elemental de las sustancias húmicas</i>	12
Tabla 2. <i>Distribución de grupos funcionales oxigenados en ácidos húmicos y fúlvicos (meq/100 g)</i>	12
Tabla 3. <i>Propiedades y funciones de la materia orgánica sobre el suelo</i>	13
Tabla 4. <i>Concentración de metales pesados en rocas (mg/kg)</i>	24
Tabla 5. <i>Cuadro comparativo de algunas técnicas espectrométricas</i>	35
Tabla 6. <i>Propiedades físicas y químicas del suelo seleccionado</i>	45
Tabla 7. <i>Resultados de las propiedades físicas y químicas de la enmienda orgánica</i>	49
Tabla 8. <i>Resultados del Índice de Germinación (IG) de semillas de lechuga (Lactuca sativa L.) como planta indicadora. Prueba de fitotoxicidad del compost de cacao</i>	56
Tabla 9. <i>Resultados del Índice de Germinación (IG) de semillas de lechuga (Lactuca sativa L.) como planta indicadora. Prueba de fitotoxicidad del compost de cacao enriquecido con 5 mg/kg de Cd</i>	56
Tabla 10. <i>Clasificación de toxicidad de acuerdo al índice de germinación (adaptado de Trautmann y Krasny 1998)</i>	57
Tabla 11. <i>Parámetros optimizados en el equipo de espectroscopia de absorción atómica con atomización electrotérmica (en horno de grafito)</i>	60
Tabla 12. <i>Programa de calentamiento optimizado</i>	60
Tabla 13. <i>Curvas de calibración analizadas</i>	61

Tabla 14. <i>Resultados de la determinación de cadmio hidrosoluble y en medio ácido (digestión ácida) del suelo del Campo Experimental San Juan de Lagunillas y del compost de cacao, enriquecidas y no enriquecidas con 5 mg/kg de Cd.</i>	65
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Composición química de los suelos	9
Figura 2. Horizontes del suelo	10
Figura 3. Diagrama de bloque de instrumentación en un espectrofotómetro de absorción atómica	29
Figura 4. Atomizadores.	30
Figura 5. Ubicación relativa del Campo Experimental San Juan de Lagunillas del INIA-Mérida	44
Figura 6. Contenido de carbono desprendido como dióxido de carbono a través de la respiración microbiana del compost de cacao y del compost de cacao enriquecido con Cd.	54
Figura 7. Longitud Media de la Radícula (LM) obtenido mediante pruebas de germinación. Análisis comparativo entre el compost de cacao y compost de cacao enriquecido con 5 mg de Cd por kg de compost	58
Figura 8. Curva de calibración para la determinación de cadmio en muestras de compost y suelos.	61
Figura 9. Determinación de cadmio hidrosoluble en distintas extracciones de muestra compuestas de compost de cacao y suelo San Juan enriquecido con 5 mg/kg de Cd.	62
Figura 10. Determinación de Cd hidrosoluble a los 7; 15; 30; 60; y 240 días de incubación de la muestra compuesta de compost de cacao y suelo de San Juan en una relación 1:10.	63

Figura 11. Determinación de Cd hidrosoluble a los 7; 15; 30; 60 y 240 días de incubación de la muestra compuesta de compost de cacao y suelo de San Juan en una relación 2:10. 64

Figura 12. Determinación de Cd hidrosoluble a los 7; 15; 30; 60 y 240 días de incubación de la muestra compuesta de compost de cacao y suelo de San Juan en una relación 3:10. 64

INTRODUCCIÓN

La materia orgánica del suelo (MOS) es un complejo sistema de sustancias en estado dinámico y continuo, producto de la descomposición de los restos de animales y vegetales, siendo de vital importancia para el desarrollo de las plantas, mediante sus efectos en las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo. La importancia de cada factor varía de un tipo de suelo a otro y depende de las condiciones ambientales como el clima y la historia agrícola.

La materia orgánica disuelta (MOD) es uno de los componentes más activos del suelo y ocupa un papel fundamental en la migración y transformación de metales pesados en el suelo. Su composición es rica en grupos funcionales con cargas negativas, lo que le confiere alta capacidad de absorción de grandes cantidades de cationes de metales pesados y actúan como un portador natural migratorio de metales. Existen estudios en el que han encontrado que la MOD en el suelo puede afectar de manera directa o indirecta la transformación, biodisponibilidad, migración y toxicidad a través de su influencia sobre la adsorción, desorción, quelación, complejación, intercambio iónico y precipitación de metales pesados. Además de estar presente originalmente en el suelo, la materia orgánica puede ser añadida en forma de abonos y fertilizantes orgánicos con el objetivo de nutrir y enriquecer, mitigar daños ocasionados por el desgaste de la capa arable, y remediar el efecto tóxico de agentes contaminantes del suelo.

Entre estos abonos se encuentra el compost de residuos de postcosecha de cacao como posible agente remediador de suelos contaminados con metales pesados. Sin embargo, no se encuentran hallazgos en la literatura, representando un punto de interés científico, lo que inspiró ésta investigación, debido a la importancia comercial del cacao, ya que diversos países productores y exportadores, incluyendo Venezuela se muestran interesados en conocer los niveles de metales pesados presentes en el rango de contaminantes en las zonas de cultivo. En ese sentido, el cadmio (Cd) ha sido objeto de discusión en los últimos años, debido a las progresivas regulaciones de la Comunidad Europea, que establece un límite máximo al contenido permisible de este metal en el cacao y sus derivados, comercializados en Europa y el resto del mundo. Por ello es fundamental para el estado venezolano, productores, comercializadores y chocolateros, contar con datos de referencia sobre el contenido de cadmio tanto del suelo como en los cultivos de cacao que permitan fijar una posición clara ante las regulaciones internacionales que podrían representar un riesgo para las exportaciones del producto nacional al bloque comunitario.

Tomando en cuenta lo descrito, se evaluó el comportamiento remediador del compost de postcosecha de cacao en un suelo intencionalmente contaminado con Cd, realizando ensayos a nivel de laboratorio, caracterizando la enmienda mediante la determinación de algunas propiedades físicas, químicas y biológicas. Además, se realizó pruebas de germinación para estudiar la fitotoxicidad de la enmienda en cuestión. Los resultados obtenidos bajo el criterio de trabajo establecido permitieron obtener información sobre la dinámica del Cd en dicha enmienda.

MARCO TEÓRICO

1. Generalidades del suelo

Definición de suelo

Existen diferentes puntos de vista al momento de dar una definición del suelo, dependiendo de la perspectiva con que se vea y al uso al que éste se le dé. Desde el punto de vista agronómico, el suelo se define como el sitio en el cual crecen y habitan plantas y animales, los cuales representan un factor prioritario para el desarrollo y mantenimiento humano (Rivero, 1999).

La pedología es una ciencia que estudia los suelos desde un punto de vista no práctico del mismo, que lo define como un producto natural derivado de las rocas por efecto del clima y de microorganismos. La edafología estudia los suelos refiriéndose a él como un medio para el desarrollo y crecimiento de plantas y herbáceos, fundamentado en los factores que producen variaciones en la productividad y formas de conservar y mejorar los suelos. El suelo es un cuerpo natural donde se arraigan las plantas y es fuente fundamental de los elementos nutritivos que éstas necesitan para su normal desarrollo (Solórzano, 1997).

Jaramillo (2002) define al suelo como una capa delgada, de pocos centímetros hasta algunos metros de espesor, de material terroso, no consolidado, que se forma en la interface atmósfera-biosfera-litosfera. Además, desde el punto de vista civil, define al suelo como el sitio sobre el cual el constructor, colocará sus estructuras o el sustrato que le suministrará algunos de los materiales que requiere para hacer edificaciones. Mientras que para un químico, el suelo es el laboratorio donde se producen reacciones entre las fases sólida, líquida y gaseosa.

Estos conceptos, básicamente reflejan de manera implícita la importancia de las formas de vida involucradas, tales como plantas, animales, y microorganismos, la interacción entre ellas y las reacciones que ocurren en el proceso, como ayuda para la formación de suelos.

Propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo

El término propiedad resalta un atributo o cualidad esencial, distinguiendo así, los rasgos que diferencia un suelo de otro. Esta propiedad se adapta perfectamente, resaltando la acción de procesos pedogenéticos que causan un efecto especial sobre la porción del suelo

en que actúan, propiciando rasgos característicos distinguibles de cada tipo de suelo (Jaramillo, 2002).

Propiedades físicas: determinan de manera significativa, la capacidad de uso y manejo del suelo, rigidez y fuerza de sostenimiento, facilidad de penetración de las raíces, aireación, capacidad de drenaje y almacenamiento de agua y nutrientes. Dentro de estas propiedades se tiene: textura, estructura, porosidad, color, densidad aparente y real (Ruck *et al.*, 2004). Entre las propiedades físicas más relevantes se tienen:

- Textura: representa la característica que diferencia unos suelos de otros según el contenido de partículas en mayor o menor tamaño. Constituye el porcentaje en que se encuentran los elementos que del suelo; arena gruesa, arena fina, limo, arcilla. Es el resultado de la acción e intensidad de los factores responsables de la formación del suelo (Ruck *et al.*, 2004).
- Estructura: es la forma en que se adiciona las partículas que componen el suelo entre sí y de la distribución de la materia sólida, agua, y aire que lo constituyen. Las unidades de la estructura de un suelo son llamados agregados y pueden tener diferentes grados de desarrollo (débil, moderado, fuerte) y también diferentes tamaños. Estos agregados se clasifican con base al tipo o forma como: esférica, laminar, blocosa y prismática (Casanova, 1996).
- Color: esta propiedad ejerce influencia sobre la ganancia y pérdida de energía radiante en el suelo y representa un índice de estimación para algunas características del suelo tales como: el contenido de materia orgánica, productividad, drenaje, grado de evolución del suelo y en la clasificación de los suelos es referenciado para definir la presencia de horizontes que determinan ciertos tipos de suelos (Casanova, 1996).
- Porosidad: se define como el volumen del suelo que no está siendo ocupado por sólidos, el volumen que se encuentra disponible para el paso de material líquido o gaseoso. La distribución del espacio poroso es dependiente de la composición y arreglo de la fracción sólida, es decir, del contenido de la materia orgánica y de la estructura (Mogollón, 2009). Esta propiedad es determinante en el almacenamiento de agua y nutrientes, movilidad de iones en la fase líquida, y principalmente, en la pérdida de nutrientes contenido en el suelo o adicionados, por el proceso de lixiviación o de arrastre a través de procesos erosivos (Solórzano, 1997).
- Densidad aparente y real: es la estimación de la composición mineral del suelo debido a que se mantiene relativamente constante en espacio y tiempo. La densidad real mide el grado de compactación de un determinado suelo cuándo éste ha sido sometido a trabajos constantes de maquinaria pesada sobre la capa arable. Varía entre 2,6 a 2,7 g/cc para todos los suelos. La densidad aparente depende del grado de porosidad, textura, estructura y contenido de materia orgánica del suelo (Mogollón, 2009).
- Contenido de humedad: es una relación de proporción de la masa de humedad con respecto a la masa de muestra de suelos luego haber sido secada a un peso constante, o como el volumen de humedad presente respecto al volumen total de la muestra de suelo (Rivero, 1999).

Propiedades químicas: determinan la cinética de los nutrientes y fertilidad de los suelos, permitiendo monitorear y evaluar la presencia, contenido y disponibilidad de nutrientes obteniéndose resultados con los cuales establecer el desarrollo de cultivos específicos en los diferentes tipos de suelos. Dentro de estas propiedades se tiene: pH del suelo, conductividad eléctrica, capacidad amortiguadora, capacidad de intercambio iónico (Casanova, 1996). Las propiedades químicas de mayor relevancia son:

- pH: representa la actividad de iones H^+ en solución. Es una de las propiedades de mayor influencia sobre el comportamiento de los suelos relacionado al crecimiento de las plantas. La variación del pH del suelo afecta la disponibilidad de diferentes elementos nutritivos de carácter esencial para los cultivos, e influye sobre las poblaciones y composición de los microorganismos del suelo (Rivero, 1999). El incremento del pH en el suelo genera cargas negativas producto de la desprotonación de los grupos funcionales de las arcillas tales como aluminol, silanol, y grupos funcionales de la materia orgánica tales como carboxilo, oxidrilo, fenoles, aminas, amidas, aldehído, cetona, carbonilo, quinona, péptidos, etc. (Dávila, 2019).
- Conductividad eléctrica (CE): es un índice de la concentración total de sales disueltas en el agua de riego. Se basa en la corriente eléctrica transmitida por una solución que contenga sales, la cual es directamente proporcional a la concentración de sales en la solución. Se expresa en S/m (Casanova, 1996).
- Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC): es la cantidad de cationes retenidos en forma intercambiable a un determinado pH expresado en miliequivalentes por 100 gramos de suelo. La CIC total de un suelo es el resultado de sumar los miliequivalentes de los diferentes cationes intercambiables presentes. El predominio de ciertos cationes en los sitios de intercambio depende si el suelo tiene pH mayor o menor a 6,5. La suma de cationes ácidos y básicos que ocupan los sitios de intercambio de un suelo, representará su capacidad de intercambio catiónico. Las partículas coloidales responsables de esta importante propiedad del suelo son las arcillas, la materia orgánica y los óxidos de Fe y Al (Casanova, 1996).

Propiedades biológicas: determinan los procesos de degradación de la materia orgánica de los suelos y la formación de compuestos orgánicos específicos de las rocas y de los minerales, a través de vegetales y microorganismos. Dentro de estas propiedades se encuentra:

- Biomasa microbiana: está constituida por microalgas, hongos, bacterias, protozoos, actinomicetos, algas, nematodos residentes en el suelo. Estos microorganismos heterotróficos controlan el flujo de carbono de los nutrientes minerales en el suelo, especialmente del azufre, fósforo, nitrógeno y micronutrientes. Su función principal es actuar como biocatalizador en la descomposición y mineralización de la materia orgánica, formación de humus y fertilidad del suelo (Hoorman *et al.*, 2011). La cantidad de biomasa microbiana está determinada principalmente por el contenido de carbono orgánico del suelo el cual representa menos del 5 %. Su tamaño varía dependiendo del contenido de materia orgánica lábil y de factores ambientales como temperatura, humedad y el manejo del suelo. Dentro de las medidas de parámetros de la biomasa microbiana del suelo se tiene: medida

del adenosin-5-trifosfato (ATP), desprendimiento de CO₂, o el consumo de O₂, coloración y conteo de células microbianas (Vergara, 2013).

- Actividad enzimática: refleja la diversidad funcional del suelo, que es controlada por la diversidad de microorganismos del suelo, plantas y animales, lo que confiere sensibilidad para identificar alteraciones referentes a la calidad del suelo. Las principales enzimas involucradas se clasifican en: oxidoreductasas (catalasa, glucosa oxidasa, peroxidasa y deshidrogenasa) las transferasas (transaminasa), hidrolasas (celulasa, lipasa, β -glucosidasa, fosfatasa y ureasa).
- Respiración edáfica: conocida también como respiración del suelo, es una propiedad que mide la producción de CO₂ como resultado de la actividad biológica en el suelo, realizada por microorganismos, raíces vivas y macroorganismos como lombrices, nematodos o insectos. Esta propiedad es altamente variable y depende de las condiciones de humedad y temperatura. Un índice elevado de respiración del suelo es un indicativo de elevada actividad biológica y puede representar un signo positivo, de una rápida descomposición de residuos orgánicos hacia nutrientes disponibles para el crecimiento de las plantas. Existen diferentes métodos para medir la respiración edáfica como: absorción estática o inducida por sustrato (Komilis y Kanellos, 2012).

Composición química de los suelos

La composición química del suelo es muy variable. Al menos un 45 % de la masa total de casi todos los suelos terrestres es mineral. De entre éstos, los componentes más abundantes, son los óxidos de silicio, óxido hierro y aluminio, que pueden presentarse de manera libre o como minerales de la arcilla como silicatos aluminico-potásicos de hierro y magnesio. Por otra parte, los horizontes superiores del perfil del suelo pueden presentar un contenido relativamente alto de materia orgánica, que, en algunos casos, puede representar hasta un 5 % del total. El espacio poroso que constituye los suelos está compuesto mayormente de agua en estado líquido y gaseoso y se encuentra en una proporción entre 20 y 30 %.

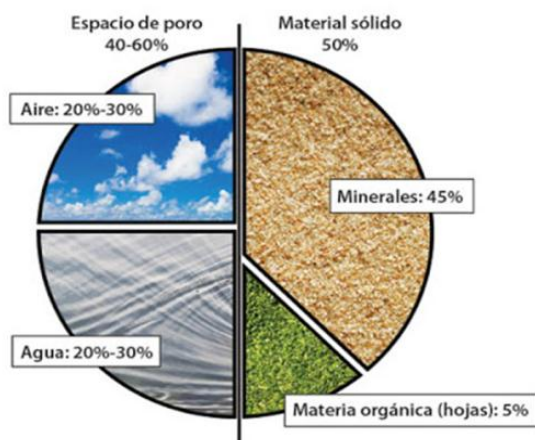
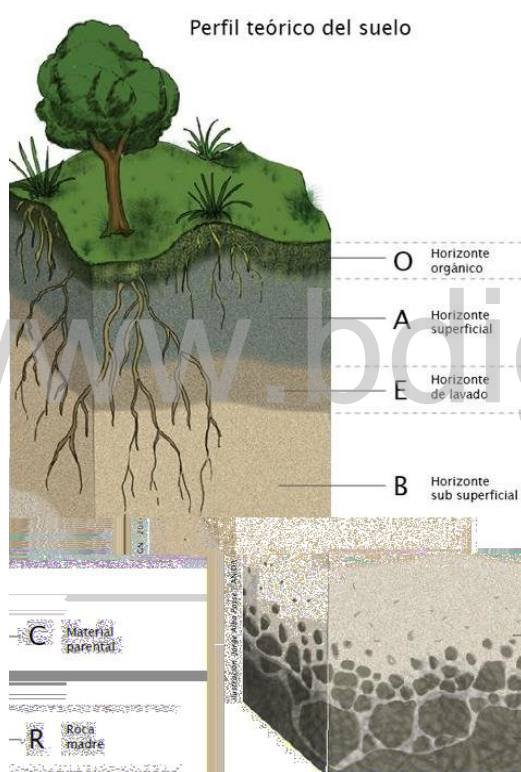


Figura 1. Composición química de los suelos (Cajal, 2017).

Perfil del suelo

Los suelos presentan divisiones en las profundidades debajo de la superficie, separándose en capas las cuales, al realizarle un corte vertical, se puede observar claramente y

clasificarlas. Dicho corte es conocido como perfil del suelo, y la clasificación que se realiza a cada una de las capas observadas se conoce como horizontes del suelo, definidas por características físicas, químicas y biológicas distinguibles entre capas superior, media e inferior (Casanova, 1996).



Horizonte superior O, representa la capa de hojarasca constituido por restos de hojas, líquenes, musgos, parcialmente transformado, sin presentar saturación.

Horizonte superficial A, área que aloja la mayor parte de raíces de cultivos, generando la mayor actividad microbiana, mayor contenido de materia orgánica, organismos vivos y minerales. Su coloración es más oscura comparado a las capas inferiores.

Horizonte E, presenta una coloración más clara que el horizonte A, debido a la pérdida de sustancias en solución. Zona de lixiviación de minerales, arcillas y cationes y acumulación de partículas de arena y limo.

Horizonte B, presenta una coloración mucho más clara que los horizontes superiores, zona donde se acumula arcillas, óxidos de Fe y Al, compuestos húmicos y cationes lixiviados desde el horizonte A.

Horizonte C, constituido de roca no consolidada en proceso de desintegración (meteorización), sedimentos. Zona poco afectada por procesos pedogenéticos, donde se acumulan carbonatos, sílice, y yeso.

Horizonte R, capa constituida por material parental, roca consolidada difícil de penetrar (Sánchez *et. al*, 2016).

Figura 2. Horizontes del suelo (adaptado de Sánchez *et. al*, 2016).

2. Materia orgánica del suelo

La materia orgánica del suelo (MOS) es un complejo sistema de sustancias en estado dinámico y continuo, producto de la descomposición de los restos de animales y vegetales, la cual representa el 5 % del peso de un suelo ideal, y su aporte es de vital importancia para el crecimiento de las plantas. En general se considera que la MOS posee una fracción viva conformada por los macro y microorganismos del suelo así como las raíces de las plantas que en él crecen y una fracción muerta conceptualizada como una mezcla heterogénea de

las diferentes fases de transformación de los materiales orgánicos incorporados al suelo, que varía con el tipo de suelo y con la profundidad (Rivero, 1999).

En el suelo, los organismos son capaces de descomponer este tipo de sustancias orgánicas dejando solo aquellos residuos difícilmente metabolizables como algunos aceites, grasas, ceras y ligninas procedentes de las plantas superiores, donde el resto de los compuestos son transformados por los microorganismos, absorbiendo una porción como componentes propios (polisacáridos). El producto obtenido de la transformación es una mezcla compleja de sustancias coloidales, de color café, amorfo, a la cual se le denota con el nombre de humus. Este es responsable en gran parte de la capacidad de intercambio catiónico de los suelos, y constituye entre el 65 y el 75 % de la materia orgánica de los suelos minerales (Rivero, 1999).

Los componentes orgánicos del suelo se dividen en dos clases de material: el no-húmico (ejemplo: proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos y pequeñas moléculas de azúcar y aminoácidos) y las sustancias húmicas (SHs). Estas últimas son consideradas como polielectrolitos biogénicos que poseen una estructura macromolecular con un gran número de grupos -OH y -COOH, y con amplio rango de pesos moleculares. Las sustancias húmicas son ligandos orgánicos que juegan un rol primordial en la especiación, transporte y deposición de una gran variedad de compuestos que van desde iones metálicos hasta compuestos lipofílicos. De acuerdo a su solubilidad en medio acuoso, las SHs pueden separarse en Ácidos Fúlvicos (AF) (solubles), Huminas (Hu, insolubles) y Ácidos Húmicos (AH, solubles en medio alcalino e insolubles a pH ácido menor a 2).

Cada una de estas sustancias juega un papel particular en el medio ambiente. Así, mientras los AF forman complejos metálicos solubles, biodisponibles y móviles debido a su menor tamaño molecular y gran contenido de grupos funcionales ácidos, los AH tienden a inmovilizar y a acumular al metal en la fase sólida del suelo por lo que se considera que controlan la absorción radicular de metales por las plantas. De esta forma, los AH son utilizados en descontaminación en suelos y lagos, siendo su capacidad complejante ampliamente estudiada para metales pesados, elementos radioactivos e incluso halógenos, ácidos orgánicos y biocidas (Nieto *et al.*, 2011).

Ácidos húmicos y fúlvicos

Ácidos húmicos: Constituyen la mayor fracción posible de extraer de las sustancias húmicas; son menos ácidas (de 400 - 870 meq/100 g). Su color varía en tonos oscuros hasta negro. Por lo general son compuestos de mayor peso molecular que los ácidos fúlvicos. Son compuestos aromáticos (20 - 60 %) de estructuras alquílicas lineales (10 - 40 %). Suelen ser de carácter anfótero. Constituidos por grupos carboxilo, hidroxilo y quinonas, generalmente estables.

Ácidos fúlvicos: Representan la fracción de sustancias húmicas soluble, pueden ser extraídos luego de haber removido los ácidos húmicos mediante acidificación. Constituyen una mezcla de ácidos orgánicos alifáticos débiles y aromáticos con pesos moleculares que van desde 1000 a 10000 Dalton (Da). Su contenido de oxígeno es dos veces mayor comparado al de los ácidos húmicos, al igual que su contenido de ácidos carboxílicos e hidroxilos (fenólicos), lo cual genera un compuesto químicamente más reactivo, con doble

capacidad de intercambio catiónico (CIC). Debido a su mayor reactividad química, y menor peso molecular en comparación con ácidos húmicos. Son de menor agregación y estabilidad (Ron, 2004).

La MOS está constituida por dos grupos voluminosos de estructuras moleculares de bajo y alto peso molecular. En el grupo de alto peso molecular se encuentra los AH, cuyos valores de peso difieren de manera significativa según la metodología empleada para su determinación. En el grupo correspondiente a moléculas de bajo peso molecular se ubica los AF, constituidos principalmente por C, H, O, N, S y P, en las proporciones de la Tabla 1 (Rivero, 1999).

Tabla 1. *Composición elemental de las sustancias húmicas*

Elementos	Ácidos húmicos (%)	Ácidos fúlvicos (%)
C	53,80 – 58,70	40,70 – 50,60
O	32,80 – 38,30	39,70 – 49,80
H	3,20 – 6,20	3,80 – 7,00
N	0,80 – 4,30	0,90 – 3,30
S	0,10 – 1,50	0,10 – 3,60
P	0,10 – 1,00	0,10 – 1,00

Fuente: Oliver, 2009.

Los ácidos húmicos y fúlvicos tienen una particular habilidad para formar complejos estables con iones metálicos debido a su alto contenido de grupos funcionales con capacidad de donar electrones, especialmente, -COOH, y -OH fenólicos. También está dentro de estos grupos donadores de electrones, -OCH₃, -NH₂, =N, -SH y -C=O. En la Tabla 2 se presentan algunos grupos funcionales oxigenados en las sustancias húmicas antes mencionadas.

Tabla 2. *Distribución de grupos funcionales oxigenados en ácidos húmicos y fúlvicos (meq/100 g).*

Grupos Funcionales	Ácidos húmicos	Ácidos fúlvicos
Acidez total	560 – 890	640 – 1420
-COOH	150 – 570	520 – 1120
OH ⁻ ácidos	210 – 570	30 – 570
OH ⁻ alcohólicos y débilmente ácidos	20 – 490	260 – 950
-C=O cetónicos y quinónicos	30 – 140	120 – 420
-OCH ₃	30 – 80	30 – 120

Fuente: Oliver, 2009.

Los AH tienen un papel primordial en la retención de metales pesados como el Cd, formando enlaces fuertes en sus grupos carboxílicos y fenólicos, con mayor capacidad y fuerza de retención que el resto de fases absorbentes; mientras que los ácidos fenólicos movilizan los metales por fenómenos de complejación y solubilización (Bravo *et al.*, 2014).

Propiedades y funciones de la materia orgánica en el suelo

La materia orgánica contribuye al crecimiento vegetal mediante sus efectos en las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo. La importancia de cada factor varía de un tipo de suelo a otro y depende de las condiciones ambientales como el clima y el manejo agrícola. En la Tabla 3, se observa las propiedades físicas, químicas y biológicas de la materia orgánica, su influencia y función sobre la calidad del suelo.

Tabla 3. *Propiedades y funciones de la materia orgánica sobre el suelo*

Propiedad	Influencia	Función
Físicas	Estructura del suelo	Incrementa la habilidad del suelo a resistir la erosión. Procura la síntesis de compuestos orgánicos complejos que ligan partículas de suelo en unidades estructurales llamadas agregados. Promueve la granulación, manteniendo condiciones de porosidad óptimas.
	Retención hídrica	Permite mayor retención de agua (absorbe 20 veces más la masa de agua).
	Solubilidad	Poco carácter soluble, no es lixiviada y por lo tanto su larga permanencia resulta aprovechable para el perfil del suelo.
	Color	La coloración oscura que le confiere al suelo produce alteraciones en sus propiedades térmicas
Químicas	Capacidad amortiguadora y efectos de pH	Con poca acidez o alcalinidad del suelo, la MO exhibe capacidad amortiguadora en un amplio rango de pH.
	Capacidad quelante	Forma complejos con elementos de transición mejorando la disolución de minerales, disponibilidad de fósforo, reduce la toxicidad de metales y la pérdida de nutrientes.
	Capacidad de intercambio catiónico (CIC)	Su alta capacidad de carga, estimula en el suelo la retención de cationes como: Ca^{2+} , NH_4^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} y micronutrientes aportados por metales de transición.
	Xenobióticos	La MO puede alterar la acción biodegradable y persistente de ciertos fertilizantes en el suelo.
Biológicas	Actividad enzimática	Inhibe o estimula la actividad enzimática, el crecimiento de las plantas y microorganismos.
	Recuperación de ecosistemas	Los nutrientes que aporta la MO al suelo, ayudan a mitigar los daños de origen antropogénico, restaurando el orden natural en diversos ecosistemas.

La adición de materia orgánica al suelo puede resultar en un incremento o disminución del pH, dependiendo de la influencia que tenga ésta adición en el balance de protones de la CNA_t (capacidad neutralizante de la acidez del suelo). La adición de materia orgánica a

suelos alcalinos produce una disminución del pH debido a: 1) la mineralización del nitrógeno, del azufre y del fósforo orgánicos, 2) disociación de ligandos orgánicos y 3) hidratación del CO₂ producido en la descomposición de la materia orgánica (Zapata, 2004).

Enmiendas orgánicas

Son materiales que al adicionarlo al suelo aumenta la estabilidad de los agregados y la capacidad de retención de agua, aumenta la capacidad de intercambio catiónico y puede crear las condiciones físicas, químicas y biológicas favorables para la sobrevivencia y el desarrollo inicia de las plantas y aprovechamiento de los sustratos (Dávila, 2019).

Abonos orgánicos: Son aquellos materiales procedentes de residuos animales o vegetales, que contienen los porcentajes mínimos adecuados de materia orgánica y nutriente. Estos materiales pueden ser aplicados al suelo, directamente o luego de un período de fermentación. Se clasifican según su origen, en abonos vegetales y animales.

a. **Abonos vegetales:** Son residuos de origen vegetal, que, al incorporarse al suelo, pasan a formar parte de su materia orgánica, de manera temporal o permanente. Se clasifica en abonos verdes y residuos de cosechas. Los abonos verdes son materiales orgánicos constituidos de restos de vegetales. Su composición varía dependiendo de la naturaleza de los restos vegetales, especie y grado de desarrollo de la planta. Los residuos de cosechas son restos obtenidos de actividad agrícola, residuos vegetales que constituyen un valioso recurso natural al ser incorporados al suelo, contribuyen con la fertilidad y controla la erosión del mismo (Beloso, 1991).

b. **Abono animal:** Son productos de la fermentación de excremento de origen animal. Existen numerosos tipos de esta variedad de abono según su origen, recibiendo diferentes denominaciones dependiendo de las condiciones en que se haya producido el proceso de fermentación (Beloso, 1991).

Compost: Es el resultado de una degradación controlada (temperatura, humedad y oxígeno) de la materia orgánica presente en los residuos sólidos. El origen de los residuos es variable y existen diversas maneras de obtenerlos: urbanos, domésticos, estiércoles, lodos de depuradora etc. A medida que se ejecute el proceso de compostaje, el material se desinfecta y se estabiliza, dando como resultado un producto inocuo para el medio ambiente (Zambrano, 2005). El compost funciona como medio de almacenamiento de nutrientes del suelo, contrarresta los procesos erosivos causados por el agua y el viento, aumentando la porosidad, permeabilidad y proporciona una textura friable. Mejora la retención de agua en el suelo, proporciona alimento a los organismos benéficos del suelo, contribuyendo a su mineralización. Disminuye los cambios bruscos de temperatura en el suelo, optimiza las condiciones químicas, físicas y biológicas del suelo. Favorece la estabilidad de la estructura del suelo, aumenta el contenido de macro y microelementos, la población microbiana que contiene son benéficas y ayuda a la fertilización de los suelos. El compost contribuye a la recuperación de los suelos agotados por el uso intensivo de monocultivos (Dávila, 2019).

Vermicompost: Es la descomposición natural en que el material orgánico que es procesado por macroorganismos existentes en el medio de reacción, también es degradado por el aparato digestivo de lombrices. En el intestino de la lombriz ocurren procesos de fraccionamiento, desdoblamiento, síntesis y enriquecimiento enzimático y microbiano, y en

consecuencia se produce un incremento significativo de la velocidad de degradación y mineralización del residuo, obteniéndose un producto de alta calidad. Se basa en la producción de humus, partiendo de un sustrato orgánico (Zambrano, 2005). Es el producto de la optimización de un material sometido a compostaje.

3. Compost de cacao

El cacao, *Theobroma cacao* L., familia *Sterculiaceae*, es un importante cultivo, proveniente de un árbol de las regiones húmedas tropicales del norte de América del Sur y Centro América. Es un producto cotizado mundialmente ya que, con sus semillas, se elabora chocolate y otros productos de interés comercial (Chacón *et al.* 2007).

Con la producción de este cultivo, luego que los granos son extraídos, grandes cantidades de cáscaras de mazorcas quedan sin utilizar en las zonas agrícolas productoras. En consecuencia, continúa la carga mundial de residuos de postcosecha de cacao que se estima puede ser mayor a 40 millones de toneladas métricas (Vriesmann *et al.*, 2012). La valorización de los residuos de la mazorca de cacao se ha intentado a través del reciclaje de este producto, mediante su transformación a compost (Fidelis y Rajashekhar, 2017) con el propósito de mejorar la fertilidad de los suelos, promover el hábito del reciclaje, sustituir parcialmente el requerimiento de fertilizantes minerales, mejorar la existencia de materia orgánica del suelo y ayudar a combatir la contaminación por nitrógeno (Vitinaqailevu y Rajashekhar, 2019).

En Venezuela, las zonas del país que se caracterizan por la producción comercial de este rubro se ubican en la región Oriental, Centro-Norte Costera y en la Sur Occidental. La zona Sur del Lago de Maracaibo en el estado Zulia (región Sur Occidental) ocupa el tercer lugar en la producción nacional de cacao (Chacón *et al.*, 2007). Aunque actualmente, en esta zona se ha incrementado sustancialmente la producción.

Debido a la importancia comercial del cacao, diversos países productores y exportadores, incluyendo Venezuela, se muestran interesados en conocer los niveles de metales pesados presentes en el rango de contaminantes en las zonas de cultivo. En este sentido, el cadmio (Cd) ha sido objeto de discusión en los últimos años, debido a las progresivas regulaciones de la Comunidad Europea, que establece un límite máximo al contenido permisible de este metal en el chocolate y otros derivados del cacao comercializados en Europa, según los reglamentos CE 1881/2006 y CE 488/2014 (FAO/WHO, 2014; Lanza *et al.*, 2016).

En ese sentido, es necesario tomar en cuenta el concepto de contaminantes metálicos del cacao según el Codex Alimentarius, el cual lo define como aquellos metales, no añadidos intencionalmente, que se encuentran presentes en el cacao como resultado de la producción, fabricación, elaboración, preparación, tratamiento, empaquetado, transporte, almacenamiento o como producto de contaminaciones ambientales con potencialidad de presentar riesgos sobre la salud de las personas (Codex Alimentarius, 1995). Estos metales pueden hallarse en los suelos de forma natural o como resultado de la actividad antropogénica, ser absorbidos por las plantas, concentrados en las semillas y tomados de ellas por el ser humano, lo cual constituye un riesgo potencial para la salud (Prieto *et al.*, 2009).

Por esa razón, es fundamental para el estado venezolano contar con datos de referencia sobre el contenido de cadmio en los cultivos de cacao que permitan fijar una posición clara ante las regulaciones internacionales que podrían representar un riesgo para las exportaciones del producto nacional al bloque comunitario.

4. Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

El intercambio de iones se considera un mecanismo importante en el sistema del suelo y la materia orgánica del mismo. En el intercambio de iones, los iones disueltos se reemplazan con otros iones que tienen carga eléctrica similar. El mecanismo de intercambio de iones implica el reemplazo selectivo de iones cargados con la especie de interés. La eficacia del proceso de intercambio iónico depende de la concentración de metales y la presencia de los denominados grupos funcionales en la superficie del material (arcilla o la micela coloidal del suelo). Además, la actividad de los cationes metálicos en suelos naturalmente ácidos con un pH del suelo en aumento, tiende a disminuir debido a un cambio en la CIC (Hamid *et al.*, 2020).

Bueno y Fernández (2019) definen la CIC como la propiedad química responsable en gran medida de la fertilidad de los suelos, constituyendo una bóveda donde los suelos guardan los nutrientes necesarios para el desarrollo de las plantas. Nutrientes como el potasio, magnesio, calcio, nitrógeno, encuentran allí un lugar donde almacenarse y solubilizarse en el agua del suelo para formar así la llamada solución de suelo y de esa manera poder ser absorbidos por las plantas. Afirman que técnicamente, la CIC del suelo hace referencia al número de sitios de intercambio de cationes que este pueda tener. Cuantos más sitios de intercambio, mayor será la capacidad de almacenaje de cationes y mayor su disponibilidad para las plantas. La adición de materia orgánica al suelo permite mayor disponibilidad de nutrientes, no solo por efecto de la descomposición y mineralización de sus elementos nutrientes, sino también por el aumento de la CIC. En general, en los suelos la CIC está relacionada con la cantidad y el tipo de arcillas del que está compuesto. La materia orgánica, descompuesta y transformada en humus, entra a asociarse con las arcillas y determinan un incremento en la CIC de los suelos.

Las fracciones de arcilla coloidal y de humus del suelo se encuentran cargadas negativamente y en consecuencia, atraen y absorben iones positivos (cationes) hacia las posiciones de intercambio. Éstos pueden ser los comúnmente llamados cationes básicos o cationes ácidos tales como los H^+ y Al^{3+} . Éstos cationes no son solubles en agua al encontrarse absorbidos, pero pueden intercambiarse con H^+ , que se encuentra en la proximidad ácida del sistema radicular de las plantas, por lo tanto, se encontrará en disolución y será susceptible de ser absorbido por la planta. El grado en que los centros de intercambio se hallan saturados de cationes en conjunto con las proporciones de los distintos cationes respecto a cada uno de los demás, indica la capacidad de acumular nutrientes del suelo. La determinación de CIC se basa en que los iones (amonio por lo general) lixiviarán del suelo los cationes metálicos adsorbidos como una disolución adecuada para su análisis mediante técnicas de emisión y de absorción atómica. En el caso de emplearse amonio, éste representa una proporción suficientemente pequeña, lo cual permite ignorarla al momento de realizar cálculos. La carga sobre las partículas de humus y de mineral depende no sólo de la naturaleza de la superficie sino también del pH, aumentando la carga negativa, y por lo tanto la CIC, conforme se incrementa el pH (Faithfull, 2005).

En las enmiendas orgánicas, la capacidad de intercambio catiónica aumenta durante el proceso de compostaje debido al aumento de grupos activos y se estabiliza cerca de la quinta semana alrededor de 70 a 80 cmol/kg de materia seca, lo cual caracteriza a un material maduro. En ciertos casos, la CIC puede aumentar como resultado del bloqueo de sitios activos de intercambio por el complejamiento de iones tales como Cu, Fe y Al, debido a interacciones con compuestos de Fe y Al, considerándose un factor que indica biomadurez, independientemente del origen del material que constituye la enmienda. Un compost de buena calidad posee valores de capacidad intercambio catiónico cercanos a 60 cmol/kg (Zambrano, 2005).

En su mayoría, la CIC de los materiales orgánicos está controlada por la abundancia de grupos funcionales, ya que una alta capacidad de intercambio catiónico es un indicador de una buena capacidad de adsorción de los materiales orgánicos (Harvey *et al.*, 2011).

5. Fitotoxicidad

Los nutrientes esenciales para las plantas como N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Cl, Zn, Mn, Cu, B, Mo; presentes en el suelo, son absorbidos mediante el sistema raíz. Esto ocurre a través de mecanismos pasivos como el flujo de transpiración o mediante mecanismos activos, gracias a la acción de las proteínas transportadoras asociadas a la membrana celular. Los elementos son transportados a las plantas a través de dos rutas: el apoplasto y el simplasto. Una vez dentro de la raíz los nutrientes disueltos se transfieren al resto de la planta a través de un sistema vascular conocido como xilema. Además de nutrientes, las plantas también pueden absorber compuestos inorgánicos no esenciales considerados contaminantes potenciales como los metales pesados (Cristaldi *et al.*, 2017).

Los cultivos que crecen en suelos altamente contaminados con metales pesados por lo general, presentan reducción de transpiración, limitada germinación y crecimiento inhibido, clorosis de las hojas y deformación de las raíces. La influencia de metal sobre la planta se observa de manera pronunciada, especialmente en las primeras etapas del desarrollo vegetal (Wyszkowska *et al.*, 2013).

Ciertos tipos de plantas tienen ventajas sobre otros organismos biológicos, en el almacenamiento de metales pesados, en los que se destaca la capacidad de almacenar estos elementos en la semilla (Iannacone *et al.*, 2005).

La Agencia de Protección Ambiental (EPA) y la Administración de Drogas y Alimentos (FDA) de los Estados Unidos, recomiendan el uso de semillas de plantas vasculares, debido a su gran sensibilidad, para los ensayos ecotoxicológicos, ofreciendo ventajas sobre otras especies terrestres, debido a que permite usar cuantitativamente el crecimiento de la raíz. La sensibilidad de las especies vegetales a los metales pesados varía significativamente según reinos y familias, siendo las plantas vasculares ligeramente más tolerantes. La respuesta de las plantas vasculares a metales pesados es atribuida a factores genéticos y fisiológicos (Prieto *et al.*, 2009).

Todas las plantas tienen la capacidad de absorber metales del suelo, pero en distinto grado, dependiendo de la especie vegetal y de las características y contenido en metales del suelo. Las plantas pueden adoptar distintas estrategias frente a la presencia de metales en su

entorno, unas basan su resistencia a los metales mediante una eficiente exclusión del metal, restringiendo su transporte a la parte aérea; otras acumulan el metal en la parte aérea sin ser tóxica para la planta. La exclusión es más característica de especies sensibles y tolerantes a los metales y la acumulación generalmente corresponde a especies que aparecen siempre en suelos contaminados (Poschenrieder *et al.*, 2006).

La tolerancia de las plantas a los metales pesados se relaciona directamente con los procesos que reducen la absorción y el transporte de metales y con la desintoxicación de las membranas celulares y el interior de las células. Al aumentar la concentración de metales se induce la síntesis de fitoquelatos, cuya función principal es sostener homeostasis de los metales en la célula. Concentraciones altas de cadmio, cobre y zinc interrumpen la homeostasis del suelo debido a la interferencia en el control genético, inhibiendo la actividad enzimática y microbiana de las proteínas, causando daños metabólicos y en consecuencia la diversidad de microorganismos del suelo es severamente afectada (Wyszkowska *et al.*, 2013).

Las pruebas de fitotoxicidad representan una de las pruebas biológicas más importantes debido al efecto que evalúa y los resultados inmediatos que ofrece. Su concepto es entendido en un sentido amplio y dinámico referente al efecto de la materia orgánica sobre la planta, ya que existen indefinidos números de sustancias tóxicas que interactúan juntas, pero en cada caso, de una manera específica. En cuanto a la concentración y tiempo de duración de los efectos de los materiales que se utilizan, deben ser identificados y establecidos. Los cambios dinámicos hacen referencia a que muchas veces, la presencia de sustancias tóxicas de materia orgánica descompuesta no presenta un estado permanente. La sensibilidad de la planta o semillas a las toxinas por lo general resulta ser una condición transitoria (Zambrano, 2005).

En este sentido, la aplicación al suelo de residuos orgánicos frescos (sin compostar) tienden a producir toxicidad en las plantas debido principalmente a la inmadurez e inestabilidad de la materia orgánica existente y al contenido de sustancias fitotóxicas de naturaleza orgánica (Acosta *et al.*, 2006). Los ácidos alifáticos de cadena corta (ácido graso de bajo peso molecular y ácidos grasos volátiles) como el ácido acético y algunos compuestos fenólicos producidos durante la descomposición activa de los compuestos orgánicos, inhiben la germinación de las semillas, el crecimiento de las raíces y el rendimiento de los cultivos (Zucconi, *et al.*, 1981a, 1981b).

Los suelos cercanos a fuentes de contaminación se caracterizan por presentar altos niveles de metales, siendo las plantas los organismos más vulnerables a las alteraciones producidas por dicha contaminación. Los metales pueden ser absorbidos a través de los sistemas radiculares, bioacumularse en hojas, tallos y raíces, afectando su reproducción, desarrollo y crecimiento, inclusive ocasionar daños genéticos. Una forma de determinar la biodisponibilidad de agentes químicos sobre la biota en suelos y su posterior efecto, se puede lograr realizando pruebas de fitotoxicidad (Olivares *et al.*, 2015).

6. Respiración microbiana

La evolución de CO₂ también conocido como respiración del suelo, es usado ampliamente para referenciar la actividad biológica general de la biota del suelo, la cual está constituida por microorganismos tales como: bacterias, hongos, actinomicetos, protozoos, además de

macroorganismos tales como: lombrices, insectos, nematodos etc., y raíces de plantas, hojarascas etc. Químicamente, la respiración del suelo es la oxidación biológica de la materia orgánica para transformarse en CO₂ (Paz, 2006). Se define como el consumo de O₂, o desprendimiento de CO₂ producto de la actividad metabólica de los microorganismos presentes en el suelo, así como el intercambio de gases que se origina del metabolismo de organismos aeróbicos y anaeróbicos (Hernández, 2003).

La respiración puede ser medida de manera directa o indirecta. El método directo, consiste en medir la velocidad de consumo de O₂ o desprendimiento de CO₂, siendo éste el método más empleado debido a que permite determinar un índice de respiración de las muestras bajo condiciones específicas. El método indirecto consiste en un autocalentamiento en el que se mide el incremento de temperatura debido a la liberación de calor de la actividad biológica y química de la muestra. Su mayor limitante es que no está correlacionado con el índice de respiración porque gran número de reacciones químicas y bioquímicas no indican que la respiración sea exotérmica (Vergara, 2013).

Esta determinación se puede llevar a cabo en campo o en laboratorio y puede establecerse mediante métodos que incluyan adición de sustrato o no.

Las comunidades microbianas representan las principales fuentes impulsoras responsables de la sostenibilidad a mediano y largo plazo de los ecosistemas debido a su capacidad de regular la formación y descomposición de la materia orgánica del suelo y los residuos vegetales, la disponibilidad de nutrientes esenciales, ciclo y secuestro de carbono, biodegradación de muchas sustancias orgánicas tóxicas y también la biotransformación de metales tóxicos en el suelo (Xu *et al.*, 2019).

Los microorganismos y enzimas del suelo reflejan condiciones que aportan información temprana de cambios ecológicos en la calidad del suelo debido a la perturbación y contaminación producida por la presencia de metales pesados (Alloway, 2012).

Al incrementar la actividad microbiana incluyendo las actividades enzimáticas, en respuesta a la adición de abonos orgánicos, se influye activamente en el contenido de materia orgánica del suelo y por lo tanto, en la disponibilidad y toxicidad de metales pesados como el cadmio. La adición de abonos orgánicos para mejorar el contenido de carbono orgánico del suelo, puede hacer que el cadmio sea biológicamente menos móvil y menos tóxico para la comunidad microbiana del suelo, posiblemente debido al aumento de la población microbiana resistente al cadmio (Raiesi y Dayani, 2020).

7. Metales pesados

Los metales pesados son definidos como todo aquel elemento químico metálico que tenga una alta densidad (> 5 g/mL) y sea tóxico en concentraciones muy bajas. Se encuentran generalmente como componentes naturales de la corteza terrestre, en forma de minerales, sales u otros compuestos. No pueden ser degradados o destruidos fácilmente de forma natural o biológica ya que no tienen funciones metabólicas específicas para los seres vivos (Prieto *et al.*, 2009). Ubicándose en este grupo el Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Fe, Mn, Pb, Ni, Mo, Sn, V, Zn; “la toxicidad de estos metales está sujeta a las características físicas y forma química en las que se encuentre en el medio y de las características fisicoquímicas del medio receptor” (Venegas, 2015).

En la clasificación de metales pesados se encuentran dos grandes grupos:

- **Oligoelementos:** Son necesarios en pequeñas cantidades (trazas) para el desarrollo y crecimiento de ciertos organismos, tales elementos, son: Ni, Se, Zn, Mo, Mn, As, Co y Cr.
- Metales pesados sin función biológica:** Son metales que producen daños en organismos vivos, son altamente tóxicos aún en concentraciones muy pequeñas, son bioacumulables y agentes contaminantes del medio ambiente. Algunos de ellos son; Cd, Pb, Sb, Hg y Bi.

Contaminación de suelos con metales pesados

El conjunto de las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo lo hacen un sistema clave, especialmente importante en los ciclos biogeoquímicos, en los que es capaz de realizar funciones de filtración, descomposición, neutralización, inactivación, almacenamiento, etc. Por todo ello, el suelo actúa como una barrera protectora de otros medios más sensibles, como los hidrológicos y los biológicos. Sin embargo, cuando se superan ciertos umbrales de concentración de sustancias contaminantes y se alteran las funciones reguladoras del suelo, es cuando se habla de contaminación (Larios, 2014).

La contaminación es un proceso que ocurre por acciones antrópicas, en las cuales entra y se acumula en el suelo uno más contaminantes en concentraciones tales que logran alterar sus funciones al igual que otros sistemas asociados como el agua, aire y organismos vivos. Existen diversas fuentes de contaminación procedentes de residuos industriales, derrames de petróleo y productos agroquímicos, fangos etc. Desde el punto de vista administrativo se considera un suelo contaminado aquel en el cual la concentración de uno o varios contaminantes, cuyos niveles están establecidos bajo una norma legal dependiendo de cada país, representa un riesgo para la salud pública y organismos de diversos ecosistemas (Jara, 2018).

Biodisponibilidad de metales pesados

Los metales y compuestos presentes en las diferentes fracciones del suelo, varían en el grado de movilidad, es decir, su biodisponibilidad es dependiente de procesos e interacciones físicas, químicas y biológicas. Los enlaces a metales pesados y su biodisponibilidad dependen de propiedades del suelo referentes a la composición granulométrica, contenido de materia orgánica, presencia y forma de cationes, capacidad de sorción, pH, contenido de micro y macro nutrientes, potencial de óxido reducción, actividad microbiana, resistencia del suelo entre otros (Fijalkowski *et al.*, 2012).

La movilidad relativa de los elementos traza en suelos es de suma importancia en cuanto a su disponibilidad y su potencial para lixiviarse de los perfiles del suelo hacia aguas subterráneas y difiere de su origen (natural o antrópico) y dentro de este último, al tipo de fuente antrópica (Méndez *et al.*, 2009). Mientras que las especies en que aparece los metales pesados en el suelo, determinan su movilidad en el mismo (Fijalkowski *et al.*, 2012).

Los procesos de acumulación de metales pesados en el suelo representan riesgos significativos para los seres vivos, por tal razón, se han realizado diferentes estudios para evaluar la dinámica y solubilidad de los metales pesados en el suelo y de ésta manera

remediar el problema, restaurando y mejorando los suelos, especialmente los de actividad agrícola.

En el caso particular del cadmio, éste es un metal que se encuentra presente en el suelo a concentraciones relativamente bajas. Sin embargo, supone un riesgo para la salud pública y el medio ambiente debido a que se caracteriza por ser bioacumulable en diferentes cultivos, persistente y tóxico. La Unión Europea establece que el valor límite de concentración de cadmio en suelos agrícolas es de 1 a 3 ppm en materia seca de suelo a pH entre 6 y 7. En cuanto a factores de toxicidad, el mercurio y el cadmio tiene factores más altos (40 y 30 respectivamente) comparados a otros metales pesados que tienen factores de 1 a 10 (Wang, 2020).

La composición mecánica del suelo es uno de los factores que determina el grado de contaminación del suelo y tejidos vegetales con metales pesados. Comparando suelos ligeros con suelos pesados, los últimos debido a grandes cantidades de fracción en suspensión, tienen mayor capacidad para retener elementos metálicos, mientras que los suelos ligeros no tiene tal capacidad de sorción, sin embargo, en un estado comparable de contaminación, los metales pueden encontrarse disueltos y disponibles para ser absorbidos por las plantas (Fijalkowski *et al.*, 2012).

Los suelos con alta capacidad de absorción de cationes, contienen una gran cantidad de minerales arcillosos, contribuyendo a la acumulación de elementos metálicos. Al incrementar el contenido de materia orgánica al suelo, se puede minimizar la absorción de metales pesados por tejidos vegetales (Fijalkowski *et al.*, 2012). Sin embargo, existe mayor biodisponibilidad de metales pesados en suelos con bajo contenido de ácidos húmicos y a medida que aumenta el pH del suelo (entre 6,5 y 7,5), los metales como el zinc y en menor grado, el cobre se vuelven menos tóxicos para las plantas (Wyszkowska *et al.*, 2013).

Estudios han señalado que la movilidad, la especiación y distribución puede verse influenciada por la materia orgánica mediante la interacción de metales con grupos funcionales asociados a materia orgánica. Por esta razón, las enmiendas orgánicas como el compost podrían favorecer la fijación y estabilidad de los metales de una manera efectiva debido a su alto contenido de materia orgánica y microorganismos (Clemente y Bernal, 2006).

Por otra parte, dada las características de la materia orgánica disuelta (MOD) su papel fundamental en la migración y transformación de metales pesados en el suelo (Zhu *et al.*, 2016), en la absorción de grandes cantidades de cationes de metales pesados y como portador natural migratorio de metales (Zhao *et al.*, 2019). Se ha encontrado que la MOD en el suelo puede afectar de manera directa o indirecta la transformación, biodisponibilidad, migración y toxicidad a través de su influencia sobre la adsorción, desorción, quelación, complejación, intercambio iónico, precipitación y floculación de metales pesados (Liu *et al.*, 2019; He *et al.*, 2018). Esto hace que la MOD, sea el compuesto que determina la dinámica de las diferentes interacciones en el suelo. Sin embargo, los efectos de la MOD derivado de diferentes fuentes de material orgánicos sobre el comportamiento de los metales pesados en sistemas suelo-planta permanecen en estudio debido a que siguen siendo poco entendido (Wang, Peng *et al.*, 2020).

Factores del suelo que contribuyen a la disponibilidad de metales pesados

a. Condiciones redox: El potencial de redox es el responsable, que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido alterando su solubilidad. Por ejemplo, en ambientes reductores como suelos anegados, se reduce la biodisponibilidad del cadmio debido a la formación de sulfuro de cadmio. Cuando los sulfatos se reducen a sulfuros, la tendencia es a producir la precipitación de los metales, bajo la forma de CdS, CuS, MnS, FeS₂, ZnS, HgS (Dávila, 2019).

b. Potencial de hidrógeno: La mayoría de los metales están más disponibles a pH ácido, con excepción de As, Mo, Se y Cr los cuales se movilizan a pH alcalino. El pH afecta el equilibrio entre la especiación metálica, solubilidad, adsorción e intercambio de iones en el suelo, además, altera el proceso de ingreso del metal a las raíces (Lamb *et al.*, 2009). En suelos ácidos, ocurre una competencia de los iones H⁺ con los cationes metálicos por los sitios de intercambio. Con pH bajo, se produce la desorción de los metales pesados, aumentando la concentración y biodisponibilidad de los mismos en el suelo (Piotrowska y Kabata, 1997). Con el aumento de pH, los metales son removidos de la solución del suelo y adsorbidos por los coloides del mismo, disminuyendo su biodisponibilidad (Pinamonti *et al.*, 1997). El potencial de hidrógeno afecta la carga eléctrica de los componentes de la fracción coloidal del suelo (menores a 2 micras), constituida por las arcillas, óxidos y materia orgánica humificada que poseen carga dependiente del pH, la cual se hace más negativa a pH alcalino y más positiva a pH ácido (Dávila, 2019).

c. Materia Orgánica del suelo: La materia orgánica del suelo constituye todo material vivo o inerte que contiene carbono orgánico. Existe tres formas distinguibles de materia orgánica del suelo: 1) restos vegetales y animales en fase de descomposición microbiana (1-10%), encontrándose libre en el suelo o ligeramente asociada a la fracción mineral a través de enlaces lábiles de naturaleza física; 2) sustancias no húmicas (10-40 %), constituidos por compuestos orgánicos tales como polisacáridos, ligninas, proteínas, pigmentos, resinas, generalmente de origen vegetal o productos de síntesis de microorganismos; 3) sustancias húmicas (40-60%), los cuales constituyen el mayor reservorio de carbono en los suelos (Sales, 2006).

d. Conductividad eléctrica (CE): El aumento de la salinidad puede incrementar la movilización de metales y su retención por dos vías. En el primer caso, los cationes Na⁺ y K⁺ pueden reemplazar a metales pesados en la zona de intercambio catiónico. En el segundo caso, el Cl⁻ SO₄⁻ forman compuestos estables con metales tales como Pb, Zn, Cu, Cd y Hg (Galán, 2000).

e. Contenido y tipo de arcillas: Generalmente las arcillas se caracterizan por tener cargas eléctricas negativas principalmente, en su superficie. Estas cargas son responsables de la CIC del suelo, inmovilizan o frena la dinámica de los cationes metálicos en la solución del suelo, haciendo que los metales permanezcan por mayor tiempo alojados en el suelo, disminuyendo su solubilidad y biodisponibilidad (Kabata, 2000).

f. Presencia de macro y micronutrientes en la solución del suelo: Cuando se adiciona nitrógeno y fósforo en diferentes proporciones y formas químicas, la absorción de algunos

metales por las plantas, como por ejemplo el cadmio, se ve alterada debido a que se produce cambios de la CIC y del pH de los suelos. Los cambios de pH como consecuencia de aplicación de los fertilizantes y la continua modificación de la fracción Cd-disponible. Tiller (1989) realizó estudios que demuestran que el añadir pequeñas cantidades de zinc (menor a 10 kg/ha) hace que disminuya el contenido de Cd en ciertos cultivos. Sugiere dos explicaciones: en la primera, explica que la deficiencia de zinc genera una situación de estrés en la planta, que daría lugar a una reducción de la membrana de las raíces facilitando la absorción de Cd. En la segunda explicación, la deficiencia de zinc produce la liberación de agentes quelantes hacia la rizósfera, con el fin de atrapar iones zinc, haciendo que aumente indirectamente la disponibilidad de cadmio.

g. Formación de óxidos de hierro, manganeso y aluminio: La presencia de estos óxidos juegan un papel muy importante en la retención de metales pesados debido a su alta capacidad de fijación e inmovilización de éstos. La importancia de los óxidos hidratados para la retención de estos metales, dependerá de las condiciones de óxido-reducción del suelo, ya que en condiciones reductoras se incrementa la disolución de los óxidos. Se ha demostrado que los óxidos de hierro y manganeso tienen mayor capacidad de adsorción de metales pesados, en comparación a los óxidos de aluminio y otros minerales de arcilla (Hernández, 2017).

h. Otros Factores: Existen factores que afectan la solubilidad de metales en el suelo y su biodisponibilidad para las plantas, entre ellos se tiene la actividad microbiana, que puede inmovilizar metales favoreciendo la precipitación de sulfatos y óxidos de hierro hidratados. Las bacterias del suelo afectan la biodisponibilidad al absorber metales a través de grupos funcionales orgánicos en su pared celular o inclusive al acidificar el suelo (Soler *et al.*, 2010). Los metales se unen a la superficie celular de hongos y bacterias a través de mecanismos que incluyen interacciones electrostáticas, fuerzas de Van der Waals, enlace covalente, interacciones redox, precipitación extracelular o la combinación de esos procesos; los grupos cargados negativamente (carboxil, hidroxil, fosforil) de la pared celular bacteriana absorben los iones metálicos y estos son retenidos Rajendran *et al.* (2003) y Azevedo *et al.* (2003).

Dinámica de los metales pesados en el suelo

La dinámica de los metales pesados en el suelo se puede clasificar siguiendo cuatro vías: movilización a las aguas superficiales o subterráneas; transferencia a la atmósfera por volatilización; absorción por las plantas e incorporación a las cadenas tróficas, mediante retención de metales pesados en el suelo de distintas maneras, ya sea disueltos o fijados, por adsorción, complejación y precipitación (García y Dorronsoro, 2005).

El sistema edáfico puede almacenar o transportar nutrientes y/o contaminantes a través de mecanismos internos como la formación de complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos, las reacciones de óxido-reducción, las reacciones de precipitación-disolución, la inmovilización por los organismos del suelo y las reacciones de adsorción-desorción, principalmente. Estas reacciones se ven influenciadas y condicionadas por determinados componentes del suelo como, la materia orgánica, las arcillas, los óxidos de hierro, aluminio y manganeso o los carbonatos, y algunas características y propiedades del suelo tales como pH, potencial redox o la capacidad de intercambio catiónico (Larios, 2014).

Los metales experimentan una serie de reacciones en las cuales se involucran las fases sólida y acuosa del suelo, las cuales varía tanto espacial como temporalmente. La composición química de la solución del suelo es dinámica y está influenciada por equilibrios entre:

- 1) La fase sólida: filosilicatos que incluyen a los minerales de arcillas como caolinitas, ilitas, esmectitas, etc; oxihidruros que incluyen hidruros de Mn, Fe y óxidos de Al y Mo.
- 2) La fase acuosa: que consiste en agua y constituyentes disueltos, por ejemplo: iones metálicos libres, iones metálicos complejados, carbono orgánico disuelto y otros ligandos (Adriano, 1986).

El cadmio

El cadmio es un elemento químico representado por el símbolo Cd, ubicado entre el Zn y el Hg en la tabla periódica lo que le confiere características similares entre sí. Clasificado como un metal de transición (grupo d), dúctil y maleable, de color blanco con un ligero matiz azulado. Su número atómico es 48, su masa atómica es 112,411 uma, configuración electrónica terminal es $4d^{10} 5s^2$, y su ion monoatómico más estable es Cd^{2+} . Presenta un punto de fusión de 320 °C y un punto de ebullición de 755 °C. Es un metal pesado altamente tóxico, no cumple ninguna función biológica al igual que sus homólogos de transición como el Hg, Pb, As, Cr, TI, entre otros.

Se encuentra en el medio ambiente en forma orgánica e inorgánica. Debido al carácter tan estable que presenta los enlaces -C-Cd a condiciones normales ambientales, el cadmio se encuentra en diversos compuestos de origen orgánico. En su forma inorgánica se encuentra en rocas sedimentarias, rocas volcánicas y aguas geotermales, principalmente como óxido de cadmio (CdO) y en minerales como greenockita (CdS) y octavita ($CdCO_3$). Su abundancia en la corteza terrestre es relativamente baja, llegando a encontrarse en un intervalo de entre 0,1 y 1 mg/kg.

La dinámica del cadmio en el suelo está estrechamente relacionada con la movilidad, transporte y distribución del metal en este sistema, descrito por procesos de adsorción y desorción dependientes de la forma química en las que se presenta el metal y de las características del suelo (Correa, 2018). Las fuentes naturales de liberación de cadmio a la atmósfera, básicamente están asociadas a la actividad volcánica, incluyendo el vulcanismo subterráneo. Las concentraciones de metales pesados en algunas rocas se muestran en la Tabla 4:

Tabla 4. Concentración de metales pesados en rocas (mg/kg)

Elementos	Granito	Basalto	Esquisto	Caliza	Arenisca	Suelos
Cd	0,09	0,13	0,22	0,03	0,05	0,35
Co	1,00	35,00	19,00	0,10	0,30	8,00
Cr	4,00	90,00	90,00	11,00	35,00	70,00
Cu	13,00	90,00	39,00	5,50	30,00	30,00
Ni	0,50	150,00	68,00	7,00	9,00	50,00
Pb	24,00	3,00	23,00	5,70	10,00	35,00
Zn	52,00	100,00	120,00	20,00	30,00	90,00

Fuente: Larios, 2014.

La composición de la materia orgánica y la fase mineral del suelo, al igual que el pH, tienen efectos significativos en la adsorción de metales pesados como el cadmio. Suelos con altos contenidos de materia orgánica u óxidos de hierro adsorben más Cd que los que tienen grandes cantidades de arcillas tipo 2:1, no obstante, presentan alta capacidad de intercambio catiónico (CIC) (Lofts *et al.*, 2005).

Fuentes de contaminación de cultivos vegetales con cadmio

La absorción de cadmio por vegetales, se facilita por la presencia de sustancias ácidas en la rizósfera. Los exudados radiculares, especialmente los ácidos carboxílicos, incrementan la absorción de cadmio. Generalmente la cantidad de cadmio absorbido por las plantas está asociada a la especie, la edad y el desarrollo radicular del vegetal (Herrera, 2011).

- **Fertilizantes:** El cadmio está asociado a minerales de zinc y de fósforo a manera de impureza, por lo que fertilizantes fabricados a base de estos elementos pueden contener cadmio y en consecuencia acumularse, posteriormente, en los organismos vivos que absorban material vegetal, proveniente de suelos tratados continuamente con ese tipo de fertilizantes (Lora y Bonilla, 2010).

- **Suelo:** La presencia de cadmio en el suelo ocurre de dos maneras, por fuentes naturales o por actividades antropogénicas. Las de origen natural se atribuye a suelos ubicados en zonas volcánicas y aguas geotérmicas, en las cuales se encuentra rocas sedimentarias y volcánicas provistas de cadmio en sus diversas formas inorgánicas. Por otra parte, las actividades antropogénicas más importantes en la contaminación de los suelos agrícolas con cadmio, destacan las emisiones atmosféricas, que se originan de minas metalúrgicas, ya que se el cadmio se extrae como subproducto del Pb, Zn, Cu y otros metales; las incineradoras municipales y emisiones industriales procedentes de la producción de pigmentos para cristales, anticorrosivos, baterías de Ni/Cd, e insecticidas. Estudios datan que la mayor incidencia de contaminación de suelos proviene principalmente de los fertilizantes fosfatados 61 %, deposición atmosférica 27 %, enmiendas calcáreas 7 %, lodos residuales 4 % y abonos orgánicos como estiércol 1 %. La Unión Europea establece que el valor límite de concentración de cadmio en suelos agrícolas es de 1-3 ppm (materia seca de suelo a pH 6-7). En general el contenido de cadmio de un suelo dependerá del material parental y de las prácticas de manejo del suelo (Dávila, 2019).

- **Agua:** Las concentraciones de cadmio en el agua se estima que son menores a 0,01 µg/L, según los valores referenciados por la Organización Mundial de la Salud (OMS), no obstante, ese valor está sujeto a los métodos analíticos empleados en la actualidad para su determinación lo cual son de capacidad limitada. En términos generales, la contaminación de las aguas para los cultivos se debe a las actividades antropogénicas antes señaladas, y fangos procedentes de aguas residuales que se utilizan en la agricultura.

Toxicidad del cadmio

Afectaciones en la salud humana

La población humana básicamente se encuentra expuesta al cadmio mediante la contaminación del aire, agua, suelos, alimentos y tabaco. Las vías de entradas al organismo

más comunes son: ingestión de alimentos contaminados (pescados, cereales y mariscos), consumo de tabaco contaminado con cadmio presente en los fertilizantes fosfatados. Se han determinado altas concentraciones de cadmio en mariscos, hígado, riñón, semillas de oleaginosas, granos de cacao y en ciertas setas. Cereales como el arroz y trigo, vegetales de hoja verde, patatas y hortalizas de raíz como las zanahorias y algunos tubérculos, contiene las concentraciones más altas de cadmio y se estima que más del 80 % de la ingesta del metal proviene de estos tipos de alimentos. La absorción gastrointestinal alcanza hasta un 5 % de la ingestión total de cadmio, mientras que la absorción por los pulmones podría alcanzar hasta una 50 % del total.

Una vez absorbido el cadmio, interfiere en procesos enzimáticos, viaja a través del torrente sanguíneo a distintos tejidos y órganos, causando patologías, destacándose en este caso, riñones e hígado debido a que retienen de 30 a 50 % de la carga corporal total del metal, cuyo tiempo de vida media en el organismo es de 10-30 años aproximadamente. Los responsables de la retención de cadmio en hígados y riñones corresponden a las metalotioneínas, las cuales ejercen una función protectora al facilitar la eliminación del metal, mediante la formación de un complejo de cadmio-metalotioneína que es filtrado por el glomérulo y posteriormente excretado a través de la orina (Sánchez, 2016).

El cadmio ha sido clasificado en la categoría I (carcinógeno para los humanos, con evidencia epidemiológica suficiente) por la OMS. Además, lo definen como sustancia mutagénica o tóxica para la reproducción. En Japón, se descubrió la enfermedad llamada itai itai, la cual se caracteriza por la deformación de huesos, enfermedad causada por el consumo de arroz contaminado con cadmio procedente de relaves mineros (Dávila, 2019).

El cadmio se acumula en el organismo, principalmente en los riñones, causando hipertensión arterial. La absorción pulmonar es mayor que la intestinal, en consecuencia, el riesgo se incrementa cuando el cadmio es inhalado. En humanos, las exposiciones prolongadas se traducen en insuficiencia renal, cáncer de pulmón, cáncer de mama, cáncer de próstata, vejiga y endometrio. Produce osteoporosis tanto en humanos como en los demás animales. El ingreso medio diario, para humanos, se estima en 0,15 µg de manera aérea y 1 µg procedente del agua (Rodríguez, 2017).

El rango tolerable de la Organización Mundial de la Salud es de 7 µg de Cd por kg de peso corporal por semana, es decir, 60-70 µg de Cd por día para una persona (adulta); y el cadmio en agua para consumo humano 5 µg/L, mientras que el cadmio vía aérea el límite tolerable es de 5 ng/m³ (Sánchez, 2016).

Efecto tóxico del cadmio en las plantas

El cadmio reduce la absorción de nitratos y el transporte de los mismos de la raíz al tallo de los cultivos, al inhibir la actividad nitrato reductasa en tallos (Gouia *et al.*, 2000). La tasa de transferencia de cadmio dependerá de la naturaleza de la planta y del suelo, el pH del suelo, contenido de sustancias húmicas, disponibilidad de materia orgánica, uso de fertilizantes, meteorología y la presencia de diversos elementos tales como el zinc (Dávila, 2019).

La toxicidad de cadmio sobre las plantas es muy notoria por la clorosis, producto de la deficiencia de hierro, fósforo o reducción del transporte de elementos como el manganeso

para su absorción (Godbold y Huttermann, 1985). La clorosis férrica se produce porque el suelo se encuentra en un medio muy alcalino y aunque la presencia de hierro u otros elementos sea abundante, su falta de solubilidad evita que sea absorbido por la planta, provocando la defoliación completa de la planta. Esto es fácilmente distinguible por la coloración amarillenta que muestran las hojas de las plantas.

El cadmio interfiere en la entrada, transporte y utilización de los elementos esenciales como el Ca, Mg, P y K, así como del propio recurso hídrico, provocando desequilibrios nutricionales e hídricos en las plantas (Sánchez *et al.*, 2017).

Por otra parte, respecto a la determinación de cadmio en el suelo y enmiendas orgánica o en alimentos, existen diversos métodos de análisis para determinación cuantitativa y cualitativa, dentro de los que destacan, métodos electroquímicos y espectrométricos. En cuanto a los métodos espectrométricos los más conocidos son: Espectroscopia de Absorción Atómica con Descomposición Térmica – Amalgamación (TDA-AAS), Espectroscopia de absorción atómica por Generación de Hidruros (HGAAS), Espectroscopia de absorción atómica con atomización electrotérmica (ETAAS), Espectroscopia de absorción atómica con atomización en llama (FAAS), Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado por inducción (ICP-AES), entre otras.

8. Espectroscopia de absorción atómica

Cuando a un átomo en su estado basal se le aplica una determinada cantidad de energía, ésta es absorbida por el átomo, haciendo que llegue a un nuevo estado de energía conocido como estado excitado. Cuando el átomo en su estado excitado regresa a su estado fundamental, cede una determinada cantidad de energía cuya magnitud es igual a la energía de excitación, haciendo emitir radiación a una determinada longitud de onda.

En los métodos analíticos que se llevan a cabo mediante espectrofotómetros de absorción atómica, la muestra es vaporizada mediante un proceso a altas temperaturas. Este proceso es conocido como atomización y se llevan a cabo mediante tres formas principalmente: con llama, electrotérmica y con plasma. Cuando se dispone de concentraciones de metales muy bajas, se utiliza convenientemente la atomización electrotérmica, también conocida como horno de grafito. Por otra parte, si se dispone de concentraciones muy altas, no se requiere de una sensibilidad muy significativa, por lo que una atomización en llama suele ser una alternativa eficiente. Los costos de los equipos de atomización varían considerablemente unos respecto de otros, dependiendo de la capacidad de análisis de diferentes metales, tiempo y sensibilidad. Los equipos de atomización con plasma tienen un costo más elevado debido a su capacidad de analizar un gran número de diferentes metales. También se cuenta en el mercado con otros tipos de formas de atomización, debido a que algunos elementos pueden ser analizados mediante una reacción química que genera productos volátiles, siendo el caso de la atomización a través de generación de hidruros. Elementos como Se, Bi, As, Sb, Te y Ge generan hidruros volátiles al reaccionar con boro hidruro de sodio en medio ácido. En cuanto a la atomización electrotérmica u horno de grafito, en este caso, emplea un calentamiento mediante una resistencia, logrando optimizar la sensibilidad del análisis en comparación con técnicas de atomización en llama (Skoog, 1984).

Fundamento de la técnica de espectroscopia de absorción atómica

Los métodos analíticos basados en absorción atómica, constituye un medio sensible para la cuantificación de más de 60 elementos, y son potencialmente muy específicos debido a que las líneas de absorción atómica son notablemente estrechas y además, las energías de transición electrónica son únicas para cada elemento.

Los anchos de línea crean problemas de medición que no se encuentra en los métodos de absorción molecular. Aunque la Ley de Beer solo es aplicable a la radiación monocromática, es posible obtener una relación lineal entre absorbancia y concentración sólo si el ancho de banda es pequeño respecto al ancho de pico de absorción. Por lo tanto, esta técnica se basa en el mismo fundamento que las demás técnicas de absorción atómica en las cuales se hace incidir un haz de energía a una determinada longitud de onda sobre una muestra atomizada con capacidad de absorber radiación (Skoog, 1984).

La absorción de esa radiación cumple con la Ley de Lambert-Beer expresada de la siguiente manera:

$$A = \epsilon b C$$

donde A, indica la absorbancia; ϵ representa un coeficiente de proporcionalidad molar conocido como absorptividad molar; b significa la anchura de paso óptico o camino óptico; y C indica la concentración del analito. Mediante esta expresión se observa la relación existente entre la absorbancia y la concentración del analito debido a que son directamente proporcionales.

Instrumentos

Comercialmente existen fabricantes que ofrecen instrumentos para desarrollar esta técnica analítica. Dependiendo del grado de complejidad y costo de los equipos, es conveniente que el usuario escoja el diseño más adecuado para los fines que se propone.

Existen espectrofotómetros de uno y doble haz. El primero, es un instrumento típico para análisis de varios elementos y consiste en varias fuentes de cátodo hueco, un divisor periódico, un atomizador y un espectrofotómetro de rejilla de difracción que utiliza un fotomultiplicador como transductor. La corriente oscura se ajusta a cero con un obturador frente al transductor, se hace el ajuste a 100 % T simultáneamente al aspirarse el blanco dentro de la llama (o se quema en un atomizador sin llama). Luego se obtiene la transmitancia reemplazando el blanco por la muestra.

El espectrofotómetro de doble haz divide por medio de un divisor periódico con espejo el haz que proviene de la fuente (cátodo hueco), pasando una mitad a través de la llama y la otra mitad fuera de ella. Los dos haces se juntan por medio de un espejo semiplataado y llegan a un monocromador de rejilla. Un tubo fotomultiplicador actúa como transductor y la salida de éste, es empleado para alimentar un fotomultiplicador sincrónico que funciona en fase con el divisor periódico (Figura 3). En consecuencia, se amplifica la relación de señales de referencia y muestra que luego pasan al dispositivo lector (unidad digital o un registrador).

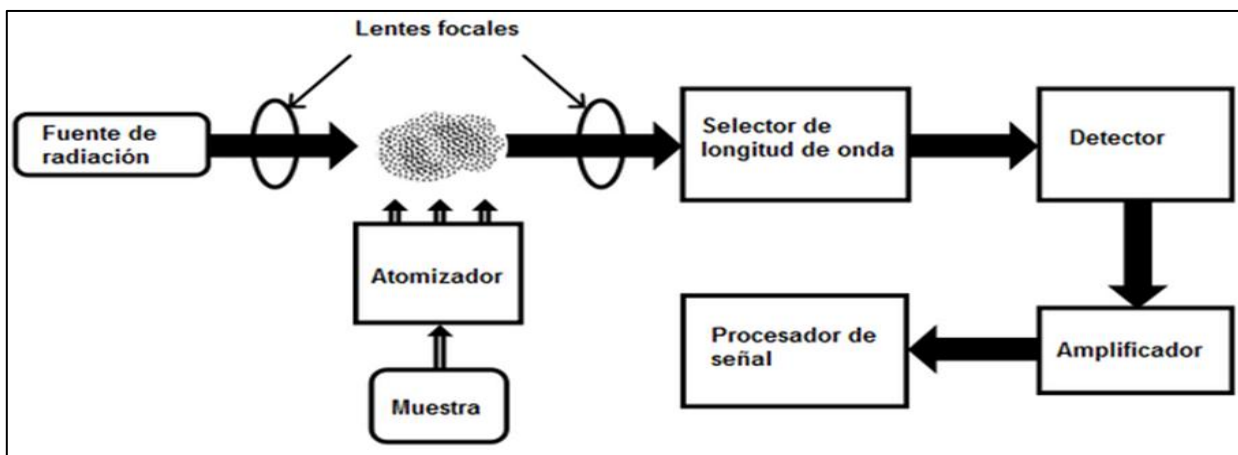


Figura 3. Diagrama de bloque de instrumentación en un espectrofotómetro de absorción atómica (adaptado de Martínez, 2020).

Componentes del espectrofotómetro de absorción atómica electrotérmica (horno de grafito)

- **Fuente:** Son dispositivos de radiación que deben originar una banda estrecha de intensidad adecuada y estable, durante tiempos prolongados. Las fuentes más comunes son: lámparas de cátodo hueco y las lámparas de descarga gaseosa.

Las lámparas de cátodo hueco consisten en un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico, sellado en un tubo de gas lleno de neón o argón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo está construido con el metal cuyo espectro se desea obtener o en su ausencia puede servir como una película de dicho metal. En algunos casos, los cátodos están constituidos por más de un elemento metálico, de manera que se pueden utilizar para determinación de varios de esos elementos sin necesidad de cambiar la lámpara.

Las lámparas de descarga gaseosa producen un espectro lineal como consecuencia del paso de una corriente eléctrica por un vapor de átomos metálicos, por ejemplo, las lámparas de sodio y mercurio. Este tipo de lámpara son muy útiles para producir espectros de los metales alcalinos (Skoog, 1984).

- **Sistema nebulizador-atomizador:** El nebulizador y el atomizador suelen estar integrados en uno solo. En este sistema, el nebulizador transforma la muestra líquida, aspirada y dirigida como una fina niebla hacia el atomizador, lugar donde se forman los átomos en su estado basal. En los atomizadores sin llama se evaporan y se calcinan a bajas temperaturas unos pocos micro litros de muestra sobre una superficie de carbón (horno de grafito), tantalio u otro material conductor, calentado por medio de electricidad. El conductor puede ser un tubo hueco, una banda o varilla, o tiene forma de bote o cubeta. Luego de la calcinación se incrementa la corriente a 100 A o más, elevándose la temperatura hasta 3000 °C, produciendo la atomización de la muestra en pocos segundos (Figura 4). De esta manera, se mide la absorción de las partículas atomizadas en la región situada por encima del conductor calentado. La atomización se realiza normalmente, en una atmósfera de gas inerte para evitar la oxidación del tubo de grafito (Wang y Holcombe, 1992).

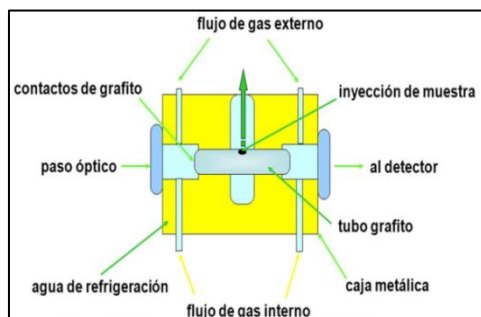


Figura 4(a)



Figura 4(b)

Figura 4. Atomizadores. a) Horno de grafito; b) Tubo de grafito (Adaptado de Wang y Holcombe, 1992).

En el horno de grafito la atomización se lleva a cabo en tres fases. En la primera fase, la muestra es secada usando una corriente que incrementa la temperatura del tubo de grafito hasta los 110 °C, obteniéndose un residuo sólido. En la segunda fase, la temperatura se incrementa hasta 1200 °C, haciendo que todo el material orgánico que constituye la muestra se transforme en CO₂ y H₂O y los materiales inorgánicos volátiles se evaporen. En la tercera fase, los metales de la muestra son atomizados por el rápido incremento de la temperatura llegando a 2000-3000 °C.;

El tubo de grafito en el diseño de un atomizador electrotérmico clásico, consta de un tubo cilíndrico de grafito cuya longitud es de 1-3 cm y el diámetro es de 3-8 mm, generalmente.

Los tubos de grafito se encuentran comercialmente diseñados de tres materiales diferentes: Grafito normal, grafito normal recubierto con grafito pirolítico y los tubos de grafito pirolítico. El material de los tubos construidos de grafito normal, se obtiene del procesamiento y extracción de coque. Posee características que lo hace una buena alternativa de uso para esta técnica de análisis. Sin embargo, por ser muy poroso, hace que se pierda parte del vapor atomizado, lo que produce que disminuya la señal de absorción, y además presenta efecto de memoria.

Los tubos construidos de grafito normal recubierto con grafito pirolítico cuentan con un material de grafito sometido a calentamiento aproximadamente 2800 K en presencia de metano. Su condición menos porosa, hace que sea más resistente. También, existen tubos de grafito pirolítico puro con el fin de que se obtenga un producto menos poroso, en consecuencia, más resistente y duradero.

- **Monocromador:** Es un dispositivo óptico que sirve para medir la composición de la luz según su distribución de longitudes de onda (distribución espectral) ya sean electromagnéticas o no a partir de una fuente emisora que produzca una amplia gama de longitudes de onda. Es un elemento dispersante, constituido por una rendija o ranura de entrada que limita la radiación lumínica producida por la fuente que luego es confinada en un área determinada con un conjunto de espejos. La función primordial del monocromador es proporcionar un haz de energía radiante con una longitud de onda y una anchura de banda dada. La salida espectral de cualquier monocromador usado como una fuente de radiación continua, independientemente de su distancia focal y anchura de rendijas,

consiste en una gama de longitudes de onda con un valor promedio de longitud que se presenta en el indicador del monocromador.

La función secundaria consiste en el ajuste del rendimiento de energía. El flujo lumínico que emerge de la rendija de salida puede variarse ajustando el ancho de la rendija, sin embargo, esta dimensión también controla la anchura de banda espectral. Los requisitos básicos de los monocromadores son: simplicidad de diseño, resolución, gama espectral, pureza de la radiación de salida y poder de dispersión. El funcionamiento de un monocromador comprende tres factores relacionados: la resolución, el poder de captación de la luz y el poder de dispersión. La resolución depende de la dispersión y perfección en la formación de imagen, mientras que la pureza está determinada principalmente por la cantidad de luz dispersada.

- **Detector:** Es el encargado de transformar la señal de luz proveniente de la fuente de radiación, en una señal con la capacidad de ser mensurable y cuantificable de manera electrónica. Puede estar diseñado con fotoceldas, fototubos, fotodiodos o fotomultiplicadores, dependiendo de los rangos de longitud de onda, la sensibilidad y de la velocidad de respuestas requeridas (Skoog, 1984). La señal eléctrica es procesada y amplificada (amplificador) a fines de interpretación mediante el sistema de lectura que una vez procesada (procesador de señal), es expresada al analista de diferentes maneras, por lo general, como absorbancia.

Procesos de calentamiento en espectroscopia de absorción electrotérmica

El proceso de atomización y calentamiento ocurre en cuatro etapas esenciales:

1. *Secado:* permite eliminar el disolvente o diluyente.
2. *Mineralización o calcinación:* Etapa en la que ocurre la destrucción de toda la materia orgánica del analito.
3. *Atomización:* Se logra llevar los átomos a su estado fundamental.
4. *Barrido o limpieza:* Etapa en la cual se elimina los residuos de muestra o partículas extrañas que puedan quedar en el tubo de grafito (Chukiwanka, 2018).

Interferencias

En espectroscopia de absorción atómica se presentan dos tipos de interferencias: espectrales, y químicas.

- Las interferencias espectrales se producen cuando la absorción de una especie que interfiere se sobrepone o aparece muy cerca del analito, lo que impide la resolución por el monocromador. También se produce interferencias de esta naturaleza debido a la presencia de productos de la combustión que poseen bandas de absorción anchas o productos en forma de partículas que dispersan la radiación, haciendo que ambos casos disminuyan la intensidad del haz transmitido, dando lugar a errores analíticos positivos. Este tipo de interferencias son corregidas utilizando sistemas ópticos de corrección de fondo. También es posible de corregir eliminando a la especie interferente, pudiéndose lograr de varias formas, como precipitación, intercambio iónico, entre otros. En horno de grafito, se puede corregir este tipo de interferencias mediante la eliminación de la especie interferente durante la pirólisis (Chukiwanka, 2018).

- Las interferencias químicas son más comunes que las espectrales y ocurren como consecuencia de diversos procesos químicos producidos durante la atomización, alterando las características de absorción del analito. Muchos de los procesos que se producen en el manto de una llama, se encuentran aproximadamente en equilibrio, por lo tanto, es posible considerar los gases quemados en la llama como un disolvente a los cuales es posible realizarles cálculos termodinámicos. Este proceso implica la formación de compuestos de baja volatilidad, reacciones de disociación e ionización. Los efectos de este tipo de interferencia pueden ser minimizados si se realiza el trabajo bajo condiciones controladas.

La formación de compuestos de baja volatilidad es muy común en este tipo de interferencias, debido a la formación de aniones y cationes (menos frecuentes) que forman compuestos de baja volatilidad con el analito y en consecuencia, reducen la velocidad de atomización, obteniéndose resultados menores a los esperados (Chukiwanka, 2018).

En ciertas ocasiones es posible eliminar o atenuar el efecto de las interferencias debido a la formación de especies de baja volatilidad mediante el uso de llamas de altas temperaturas. También se emplea agentes liberadores que son cationes que reaccionan con la interferencia e impide que este interactúe con el analito. Existen los agentes protectores los cuales impiden las interacciones, formando con el analito, especies estables pero volátiles. (Skoog, 1984).

Por el contrario, se forman especies volátiles durante la atomización del analito que pueden conllevar a interferencias las cuales son atenuadas mediante el uso de modificadores de matriz, aumentando la volatilidad de la matriz de la muestra y así poder evitar la volatilización prematura del elemento a analizar debido a la alta temperaturas que ocurre la mineralización. Al emplearse modificadores, se optimizan las condiciones del análisis lo que se traduce en el mejoramiento de los límites de detección del instrumento (Volynsky, 1998). Como ejemplo de esto se tiene la determinación de cadmio, cuya temperatura de ebullición es de 768 °C, pero con el uso del modificador, se volatiliza a 1630 °C. El cambio de temperatura permite que elimine toda la matriz sin que se elimine el cadmio.

Otros factores involucrados en la interferencia, viene dado por los efectos de la viscosidad y la tensión superficial de la solución destinada al análisis (interferencias físicas), que, aunque parezcan mínimos en el horno de grafito, interfieren en la volatilización del soluto afectando la etapa de secado. Así, una muestra que tenga baja tensión superficial o baja viscosidad, se escurrirá a lo largo del tubo afectando el lugar donde se seca la muestra y en consecuencia, el lugar desde donde se vaporiza y atomiza el analito, lo que conlleva a que el analito se vaporice muy cerca de los extremos del tubo, tendiendo a escaparse, haciendo que disminuye la señal de absorbancia (Wang y Holcombe, 1992).

Técnicas analíticas

En espectroscopia de absorción atómica, las determinaciones de la concentración de analito de interés se realizan a través de curvas de calibración y el método de adición de un patrón cuando el caso lo requiera, los cuales se describe a continuación:

Curvas de calibración: Teóricamente la absorbancia debe ser proporcional a la concentración del analito. Sin embargo, ocurren desviaciones con respecto al rango lineal

que supone la teoría de proporcionalidad, lo que conlleva a la necesidad de obtener curvas de calibración empírica. Por otra parte, existe muchas variables que no pueden ser controladas durante la producción de vapor atómico que haga justificable la absorbancia de por lo menos una solución patrón cada vez que se realice un análisis. Por esta razón, cualquier desviación del patrón respecto a la curva de calibración original se puede utilizar con el fin de corregir el resultado analítico (Skoog, 1984).

Método de adición de un patrón: Representa un método ampliamente utilizado en espectroscopia de absorción atómica. Consiste en transferir dos o más alícuotas de las muestras a matraces aforados, diluyendo una de ellas a un volumen previsto para luego obtener la absorbancia de esa solución. La segunda alícuota se le agrega una cantidad conocida de analito y luego de diluirla al mismo volumen que la anterior, se mide su absorbancia. También se puede obtener datos para otras adiciones de concentraciones de analito. Cuando existe una relación de linealidad entre concentración y absorbancia (establecidas mediante varias adiciones de concentraciones conocidas de analito), es posible aplicar la siguiente relación:

$$A_x = kC_x$$

$$A_T = k(C_s + C_x)$$

donde C_x es la concentración del analito en la muestra diluida y C_s es la contribución a la concentración del analito agregado como patrón; A_x y A_T representan las dos absorbancias medidas. La combinación de las dos ecuaciones forma la siguiente expresión:

$$C_x = C_s \frac{A_x}{(A_T - A_x)}$$

Al realizar varias adiciones, es posible graficar A_T en función de C_s . La recta resultante se extrapola a $A_T = 0$. Dicho valor se substituye en la última expresión, revelándose que en la intersección $C_x = -C_s$.

Este método tiene la ventaja de compensar las variaciones debidas a las interferencias físicas y químicas en la solución de la muestra (Skoog, 1984).

Parámetros analíticos

Sensibilidad: Se define como la concentración de un elemento en $\mu\text{g/mL}$ (ppm) que produce una señal de transmitancia de 0,99 o la correspondiente absorbancia de 0,0044 (Skoog, 1984). Es el cambio en la respuesta de un instrumento de medida dividido por el cambio correspondiente en el estímulo, es decir, es el cambio en la respuesta con respecto al cambio de concentración, $\Delta R/\Delta C$. La sensibilidad del método es representada por la pendiente de la curva de calibración (Chukiwanka, 2018).

Límite de detección (LOD): Se define como la concentración de una especie que produce una señal analítica igual al doble de la desviación estándar de la señal de fondo. Es la menor cantidad de un analito en una muestra la cual puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada con un valor exacto. Según Skoog, (2018) como el cociente de

tres veces la desviación del blanco (S) de una muestra y la pendiente de la curva de calibración (m):

$$LOD = \frac{3S_{blanco}}{m_{curva\ de\ calibración}}$$

Límite de cuantificación (LOQ): Es la concentración mínima que puede ser determinada con un nivel aceptable de exactitud y precisión. Es un parámetro para ensayos cuantitativos de bajos niveles de compuestos en matrices de muestras. Se emplea cuando se determina analitos a niveles de trazas (Chukiwanka, 2018). Se determina midiendo la señal del blanco, luego calcular su respectiva desviación estándar y seguidamente se aplica la siguiente expresión:

$$LOQ = \frac{10S_{blanco}}{m_{curva\ de\ calibración}}$$

Precisión: Expresa el grado de concordancia entre una serie de múltiples medidas a partir de una misma muestra homogénea en las condiciones prescritas. La precisión se estudia con el objetivo de conocer la variabilidad del método de ensayo. Esta variabilidad se debe a errores aleatorios inherentes a todo método de ensayo. Estadísticamente, la precisión de un método viene descrita mediante expresiones como: desviación estándar absoluta (s), desviación estándar relativa (RSD) y la varianza (s²). El cálculo de la RSD se utiliza la siguiente ecuación:

$$RSD = \frac{s}{\bar{X}} * 100$$

donde, S representa la desviación estándar y \bar{X} la media del grupo de muestras.

Exactitud: Expresa la proximidad entre el valor que es aceptado convencionalmente como valor verdadero o un valor de referencia y el valor experimental encontrado. Indica si los resultados obtenidos mediante un método analítico están próximos al valor verdadero o al aceptado convencionalmente, el cual puede ser obtenido de diferentes maneras. Una alternativa es comparar los resultados del método a evaluar con los de otro método referencial, validado, cuya exactitud haya sido demostrada. Una opción diferente, es analizar una muestra de concentración conocida, como un patrón de referencia certificado (Chukiwanka, 2018). El porcentaje de recuperación es una manera de expresar la exactitud de un método mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{Concentración obtenida}}{\text{Concentración real}} \times 100$$

Selectividad/Especificidad: Es el grado por el cual un método puede determinar un analito particular dentro de una mezcla compleja sin ser interferido por otros componentes de la mezcla. Es la capacidad del método para medir con exactitud y específicamente el analito en presencia de componentes que se espera que estén presentes en la matriz de la muestra.

La selectividad es un indicativo de cuan fuertemente un resultado es afectado por otros componentes de la muestra.

La especificidad es la capacidad de un método para evaluar inequívocamente al analito en presencia de los componentes que pueden estar presentes, tales como impurezas, productos de degradación y los componentes de la matriz (Chukiwanka, 20018).

Coefficiente de correlación (R) y coeficiente de determinación (R^2): El coeficiente de correlación indica el grado de relación entre la concentración y la respuesta del equipo. Su valor máximo es 1. Si R es cercano a la unidad indica que existe correlación con una probabilidad elevada. Un valor nulo demuestra ausencia de relación lineal entre variables (Chukiwanka, 2018).

Reproducibilidad: Representa la variabilidad que se obtiene cuando una muestra es analizada por varios laboratorios, teniendo un valor más amplio (Chukiwanka, 2018).

Repetitividad: Es la menor precisión esperada. Provee información de la variabilidad que se espera cuando un método es aplicado por un solo analista en un equipo durante un corto período de tiempo (Chukiwanka, 2018).

Comparación entre las técnicas espectroscópicas

En Tabla 5, se presenta una comparación entre las diferentes técnicas espectroscópicas desde el punto de vista analítico, con el fin de resaltar las variables más relevantes pertinentes y que se considerarán en la determinación de cadmio.

Tabla 5. Cuadro comparativo de algunas técnicas espectrométricas

Parámetro	FAAS	ETAAS	ICP-AES	ICP-MS
Tiempo de análisis por elemento	10-15 s/e	3-4 min/e	6-60 e/min	2-5 min/e _{totales} análisis simultáneo
Límite de detección (µg/mL)	Bueno	Excelente	Excelente	Excelente
Rango dinámico	10 ³	10 ²	10 ⁵	ppb-ppt 10 ⁵ -10 ⁶
Precisión	0,1-1 %	1-5 %	0,1-2 %	1-3 %
Interferencias espectrales	-	Muy pocas	Muchas	-
Interferencias químicas	Muchas	Controlables	Pocas	Moderadas
Análisis elemental	> 60	> 70	> 70	76
Volumen de muestra	Alta	Muy baja	Medio	Baja
Análisis semicuantitativo	-	-	+	+
Complejidad de operabilidad	Fácil	Moderada	Fácil	Moderada
Sistema automatizado	-	+	+	+
Costo del análisis	Bajo	Medio	Muy Alto	Alto

FAAS: Espectroscopía de absorción atómica en llama
ETAAS: Espectroscopía de absorción atómica electrotérmica
ICP-AES: Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente
ICP-MS: Espectroscopia de masas por plasma acoplado inductivamente
e: elemento

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las actividades antropogénicas, representa el principal factor al que se le atribuye el incremento del contenido de metales pesados en los suelos de uso agrícola, produciendo modificaciones y alteraciones en las propiedades físicas, químicas y biológicas del sistema y de la materia orgánica de los mismos.

Las altas concentraciones de cadmio en suelos agrícolas, ha sido un tema de alarma durante muchos años, debido a las implicaciones de origen económico a las que conlleva. Razón por la cual es necesario no solo controlar los niveles de este elemento sino también la forma de atraparlo y/o inmovilizarlo al menos desde el punto de vista agrícola.

En Venezuela, los niveles de cadmio en suelos han sido poco estudiados, algunos datos del sector privado, indican que las zonas costeras presentan concentraciones que pueden afectar los sistemas agrícolas. En el caso particular del cultivo de cacao, las áreas más importantes desde el punto de vista económico son el oriente del país (estados Sucre y Monagas), en el centro los estados Miranda, Aragua y Carabobo y en occidente la zona Sur del Lago de Maracaibo y la zona sur del estado Táchira y Apure. Donde se concentra más del 95 % de la producción nacional de cacao. Sin embargo, hasta ahora en el país, no se han desarrollado estudios que evalúen los mecanismos de inmovilización del cadmio en los suelos cultivados con cacao.

En este sentido, se considera una oportunidad importante de investigación, no sólo por la importancia del rubro a nivel nacional e internacional, sino también dada las actuales exigencias del mercado internacional en cuanto a la presencia y tolerancia del cadmio en cacao.

ANTECEDENTES

Un estudio realizado en Andalucía (España), del efecto de enmiendas orgánicas e inorgánicas, el pH del suelo y la solubilidad de Cd y otros metales en CaCl_2 y en EDTA de un suelo contaminado por el vertido de la mina de Aznalcóllar. Se estudió el efecto de las enmiendas en la producción de *Agrostis stolonifera* L. y en la extracción de elementos trazas por el cultivo. Las concentraciones de los elementos fueron determinadas empleando un espectrofotómetro ICP-OES. La aplicación de enmiendas aumentó el pH de los suelos debido al efecto alcalinizador del CaCO_3 y al aporte de cationes básicos por parte de la materia orgánica y disminuyó las concentraciones de metales solubles en CaCl_2 , así como las concentraciones de Cd extraíbles con EDTA. El material vegetal de suelos enmendados con tres tipos de enmiendas presentó concentraciones de Cd menores que el material vegetal del suelo control. Concluyendo que las enmiendas y el desarrollo de una cubierta vegetal, aportan beneficios en la restauración de las propiedades física, químicas y biológicas de suelos contaminados (Pérez *et al.*, 2006).

Estudios realizados en la provincia de Hubei, China, por Liu *et al.* (2009), datan el efecto de la aplicación de compost elaborado a base de estiércol de aves mezclado con paja, en la inmovilización y biotoxicidad del Cd en suelos cultivados con trigo (*Triticum aestivum* L.). Los suelos tratados, con varios niveles de cadmio (0 - 50 mg de Cd por 1 kg de suelo) fueron modificados con 0; 30; 60 y 120 g/kg de compost. Las fracciones de Cd en suelo se evaluaron mediante un procedimiento de extracción secuencial. El contenido de Cd se determinó por absorción atómica de horno de grafito. Los resultados de la aplicación del compost indican una disminución de la fitotoxicidad del cadmio por la acción del compost, además, se atribuyó al aumento del pH del suelo a la formación de complejos de Cd con la materia orgánica y la coprecipitación con fósforo. La adición de compost fue efectiva al dar como resultado un 70 % menos de Cd soluble e intercambiable en el suelo, reducir la fitotoxicidad de Cd en más de un 50 % la absorción del metal por el tejido y las semillas de trigo mejorando a su vez el rendimiento de los cultivos.

En Madrid, España, se examinó la capacidad de tres materiales compostados para inmovilizar cadmio y evaluar el potencial de recuperación para suelos contaminados con dicho metal. Se empleó corteza de pino compostada; desperdicios de hongos compostado y residuos de poda y biosólidos compostados (cada material posee 81; 75; y 47 % de materia orgánica total, respectivamente). Los compost fueron contaminados con Cd en una proporción de 80 y 200 mg/kg y luego de 4 semanas de incubación, se sometieron a extracción secuencial. Cada fracción extraída de Cd fue analizada mediante espectrometría de absorción atómica. Según los resultados, el compost de biosólidos obtuvo la mayor capacidad para inmovilizar Cd, atribuyéndose esto a la mayor humificación de su materia orgánica, mayor capacidad de intercambio catiónico y al mayor contenido de componentes inorgánicos, particularmente Fe (Tapia, 2010).

Lora y Bonilla (2010) en Cundinamarca, Colombia, analizaron muestras de suelo que contenían cadmio y cromo, indicando contaminación. Con uno de los suelos analizados, realizaron un bioensayo, para conocer el efecto de remediación, empleando lechuga y pasto ryegrass. Las fuentes y las dosis de los materiales remediados corresponden a diferentes dosis de CaSO_4 , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ y FeSO_4 , y de diatomácea activada (algas microscópicas con caparazón silíceo). El diseño empleado fue de bloques completamente al azar, con tres replicas y un testigo, para cada una de las especies vegetales en cuestión. Los resultados muestran que el contenido de Cd y Cr de lechuga y de pasto era elevado en el testigo. Para ryegrass, la aplicación de 6000 kg/ha de CaCO_3 o de 600 kg/ha de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ redujo el Cd, a niveles no tóxicos; para lechuga, la aplicación de 6000 kg/ha de CaCO_3 o de 2000 kg/ha de diatomácea activada, hizo que disminuyera considerablemente el Cd en la planta. La determinación del contenido de Cd se realizó mediante espectroscopia de absorción atómica.

En otra investigación Sánchez (2013), modela los procesos químicos asociados a la dinámica del cadmio mediante el estudio del proceso de adsorción y fraccionamiento secuencial del metal, en dos (02) suelos venezolanos de uso agrícola identificados como Mariara y El Tigre, mediante ensayos de incubación de estos suelos con una dosis de cadmio a escala de laboratorio e invernadero, con distintos tratamientos de fertilizante fosfatado, en ausencia y presencia de un cultivo de maíz (*Zea mays*). Los resultados

mostraron que el suelo con mayor contenido de arcilla, materia orgánica y pH ácido, adsorbe más cadmio. En el suelo Mariara, para los distintos tratamientos con fósforo, el 40 % del contenido promedio de Cd total se encontró ligado a la fracción intercambiable, materia orgánica e hidrosoluble, mientras que en el suelo El Tigre se obtuvo que 70 % del contenido total de Cd en el suelo se encontraba en la fracción intercambiable, de los cuales 16 % del cadmio está ligado a la fracción de los oxihidróxidos de Fe y Mn, y el resto en las demás fracciones. En ambos suelos, los niveles de cadmio en el tejido vegetal de plantas de maíz fueron superiores a las establecidas como concentraciones normales en plantas ($\geq 0,1$ mg/kg). A los 15 días las plantas cultivadas en el suelo Mariara no mostraron síntomas visibles de fitotoxicidad, sin embargo, se observó necrosis en las plantas cultivadas en el suelo El Tigre, indicando riesgo en la calidad de las plantas de maíz cultivadas en ese suelo con la dosis de cadmio aplicada.

Por otra parte, en suelos de una región altoandina de Colombia cuyo sistema de uso corresponde a pasturas y cultivos con aplicación de fertilizantes fosfatados se han estudiado para conocer la influencia en la retención y el factor de movilidad de Cd en los suelos de la subcuenca Río Las Piedras, (Cuaca, Colombia). Dichos suelos, utilizados para cultivo de papa (*Solanum tuberosum*) y pasto kikuyo (*Pennisetum clandestinum*), se caracterizaron por sus propiedades físicas y químicas, encontrando niveles altos de acidez, alto contenido de carbono orgánico, alta capacidad de intercambio catiónico y baja densidad. Para determinar la influencia en la retención y el factor de movilidad del cadmio, la calidad de la materia orgánica fue evaluada mediante índices de humificación obtenidos por la caracterización de sus diferentes fracciones. Para la capacidad de retención de cadmio se utilizaron muestras compuestas de suelo provenientes de tres sistemas de uso (bosque, pastura y cultivo), seis concentraciones de Cd suministrado en soluciones de CdCl₂ (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; y 3,0 mg/L) en condiciones controladas, con tres replicas por tratamiento. La evaluación de la adsorción de cadmio total en suelos y ácidos húmicos se determinó mediante espectroscopia ICP-MS. Los resultados demuestran que el proceso de adsorción de cadmio y su movilidad en suelos, están asociados con las características físicas y químicas del suelo. Los suelos fuertemente ácidos favorecen la contaminación y toxicidad por bioacumulación de Cd, efecto que es contrarrestado por el incremento de la calidad en la materia orgánica del suelo y el pH (Bravo *et al.*, 2014).

Cortés *et al.* (2016) estudiaron el efecto de los ácidos húmicos purificados a diferentes concentraciones, en dos suelos agrícolas colombianos, Andisol y Vertisol, sobre la extracción secuencial de metales pesados después de ser incubados 60 y 90 días. La movilidad de los metales se redujo con la adición de dichos ácidos, reteniendo mayormente Ni, Cu, Zn y Cd en la matriz del suelo. El contenido de todos los metales se determinó por espectrofotometría de absorción atómica y por espectrometría ICP-MS. Los ácidos húmicos presentaron pH fuertemente ácido, una elevada capacidad de intercambio catiónico que se asocia a su alto nivel de carbono orgánico y deficiencia de bases, excepto Na. La evaluación del efecto de la adición de ácidos húmicos sobre la extracción secuencial de metales se efectuó mediante la comparación de cada uno de los tratamientos con y sin aplicación de ácidos húmicos y para cada metal por separado. El Cd, presentó un mayor factor de movilidad, el cual disminuyó, con la adición de los ácidos húmicos como consecuencia del incremento de los sitios de intercambio. El incremento del tiempo de incubación permitió la interacción de los metales con los componentes de los suelos,

produciendo disminución de su movilidad debido a la formación de complejos estables y/o al incremento de la capacidad de intercambio catiónico de los suelos.

Otro estudio realizado también por Cortés *et al.* (2017) para determinar la toxicidad de Cu, Ni, Cd, Pb y Zn en dos suelos agrícolas colombianos, Andisol y Vertisol mediante bioensayos con *Lactuca sativa* y *Vibrio fischeri*, se realizaron adicionando los metales individualmente a las muestras de suelo, hasta superar el nivel máximo permitido por la Junta de Andalucía, con 626 mg/kg de Cd a partir de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. La incubación de los suelos la realizó bajo condiciones controladas en laboratorio. El contenido total de Cd en cada incubación, se determinó en extractos acuoso mediante un espectrofotómetro ICP-MS. Los resultados indican que el suelo Vertisol presentó mayor capacidad de inmovilización de los metales, según el contenido de arcillas y pH neutro, reflejándose en menor toxicidad sobre las especies del ensayo, siendo esto indicativo de que el suelo actuó como protector contra la movilidad de contaminantes. La capacidad de ambos suelos para inhibir la toxicidad se incrementó con el tiempo, debido a la interacción de los metales con los diferentes componentes de los suelos, disminución de su movilidad por la formación de complejos estables y por el incremento del pH.

En Wuhan, China, estudiaron las propiedades del estiércol de vaca y sus derivados del vermicompost, incluidos el pH, capacidad de intercambio catiónico, composición elemental y estructural de la superficie, etc., con el objetivo de determinar el potencial de estos productos para eliminar Pb^{2+} y Cd^{2+} en solución acuosa. Realizaron una serie de ensayos por lotes en los cuales quedó demostrado la efectividad de ambas enmiendas para actuar como adsorbentes de dichos metales. Sin embargo, los resultados reflejan que el vermicompost, manteniéndose un control mediante adsorción química, fue mucho más efectivo para eliminar y retener iones de Pb^{2+} y Cd^{2+} que el estiércol de vaca. Las concentraciones en las soluciones fueron determinadas mediante espectrometría de absorción atómica de llama. Los resultados se traducen en la eficiencia de estos productos para adsorber metales pesados, ampliando el camino del material compostado para su reciclaje y buen uso ambiental (Zhu *et al.*, 2017).

Munive *et al.* (2018) observó el efecto de las enmiendas orgánicas ((compost y vermicompost de estevia (*Stevia rebaudiana*)) además de una planta fitorremediadora, maíz (*Zea mays*), con el fin de reducir la contaminación por metales pesados en los suelos del centro de Perú. Se emplearon suelos agrícolas de la localidad Mantaro y Muqui del valle del Mantaro, cuyos contenidos de Pb y Cd superan el límite de calidad ambiental permitido para los suelos en el país. Los resultados indican que los suelos de la localidad de Muqui, contienen mayor cantidad de Pb y Cd, presentando menor rendimiento agrícola. La planta de maíz absorbe los metales pesados del suelo demostrándose esto, por la acumulación de plomo y cadmio en la raíz de la planta. Los cálculos del Factor de Bioconcentración y Factor de Translocación, indican que el maíz es una planta exclusora o estabilizadora. De esta manera, se confirma que la aplicación de las enmiendas orgánicas contribuye a solubilizar el Pb y Cd del suelo. Sin embargo, el vermicompost de estevia fue más efectivo absorbiendo los metales pesados del suelo.

Estudios realizados en Brasil para examinar cómo los diferentes métodos de compostaje (compostaje de hileras, contenedor de malla de alambre para compostaje y el compostaje de pilas estáticas con aire pasivo) afectan el producto final y cómo sus características influyen

en su capacidad de adsorción de metales como Pb, Zn y Cd de los desechos mineros. Se estudió las propiedades físicas y químicas de los compost, así como sus capacidades de adsorción, mediante pruebas de equilibrio de lotes con Pb, Zn y Cd en soluciones de un solo elemento. Todos los compost revelaron características de adsorción, a un pH casi neutro (6,4 - 7,7); presencia considerable de materia orgánica (193,92 - 418,70 g/kg); una sustancial, aunque variada capacidad de intercambio catiónico (29 - 75 cmol/kg. Las concentraciones de Cd, se determinaron utilizando espectrofotómetro de absorción atómica FS-AAS, obteniéndose un porcentaje de eliminación de 55,4 - 89,8 %. Los resultados indican que los compost comparten características intrínsecas similares, demostrando que los diferentes métodos de compostaje influyeron en las propiedades físicas y químicas de productos finales. También muestran evidencia de que los compost, son materiales orgánicos de bajo costo, y pueden ser una excelente alternativa para la remediación de suelos contaminados por Pb, Zn y Cd (Lima *et al*, 2018).

Recientemente, en investigaciones similares, se evaluó la contaminación por metales potencialmente tóxicos (PTM) junto con la acidificación del suelo ya que éstas han representado una grave amenaza para la sostenibilidad agrícola de la región tropical en el mundo. En este estudio, se aplicó un vermicompost (VC) producido a partir del estiércol de ganado de vermicompostaje en un ambiente tropical para remediar un suelo ácido tropical en Hainan, China. Se evaluó la eficacia de VC en la reducción de PTM disponibles en suelos mediante experimentos de incubación con un suelo enriquecido con Cd, Cr y Ni y un suelo de campo contaminado con Cd. Se determinaron los cambios dinámicos de las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo, después de aplicar la enmienda de VC para comprender los mecanismos de inmovilización de PTM. Los resultados mostraron que la enmienda de VC redujo significativamente las cantidades extraíbles con CaCl_2 0,01 M de Cd, Ni y Cr en los suelos enriquecidos y el Cd extraíble con CaCl_2 se redujo en un 49,3% cuando se enmendó VC al suelo de campo contaminado con Cd. Los estudios termodinámicos mostraron que VC tenía una alta capacidad de adsorción de Cd, Ni y Cr, con la adsorción máxima (obtenida del modelo Langmuir) de 33,45; 26,17 y 20,88 mg/g, respectivamente. La reducción en los metales extraíbles con CaCl_2 después de aplicar la enmienda de VC fue consistente con el orden de adsorción máxima de VC para Cd, Ni y Cr. Por otra parte, se ha conseguido que el vermicompost aumentó el pH del suelo entre 0,7 y 1,5 lo que se relaciona positivamente con la tasa de aplicación de VC, pero negativamente con la disminución de los metales extraíbles. Estos resultados indican que la adsorción de metales con VC y un aumento en el pH del suelo después de aplicar la enmienda de VC, probablemente sean responsables de la menor disponibilidad de Cd, Ni y Cr en el suelo contaminado. Además, la adición de sustancias orgánicas estables y la posterior formación de agregados estables al agua, también pueden ser beneficiosos para inmovilizar PTM y mejorar la calidad del suelo tropical estudiado (Liu *et al.*, 2019).

En Perú se realizó un estudio para evaluar los efectos de compost, dolomita y magnocal (producto natural compuesto de minerales extraídos de canteras, cuyas fuentes nutricionales básicas son: Ca, Mg, Mn, S como sulfato y arcillas bentoníticas), sobre las propiedades fisicoquímicas del suelo, contenido de cadmio en el grano de cacao y para relacionar el cadmio del grano, fracción física y química de la materia orgánica con respecto a la sustancia química y propiedades del suelo. Los resultados indican que las propiedades químicas del suelo, aumentaron, mostrando diferencias estadísticas significativas, cuyos

valores promedio fueron: pH (4,59), materia orgánica (2,98 %), capacidad de intercambio catiónica (4,93 meq/100 g), acidez intercambiable (1,36 meq/100 g), esta última disminuyó con respecto al control. Con respecto a la fracción química la mayor concentración de Cd total se encontró en la humina con 40,16 %, seguido de los ácidos húmicos con 34,51 % y en menor cantidad en los ácidos fúlvicos con 25,33 %. Mientras que el cadmio total cuantificado en el suelo fue de 0,84 ppm y el cadmio disponible representaba 30,95 % del cadmio total. Se empleó espectroscopia de absorción atómica en llama para la determinación del cadmio (Dávila, 2019).

Se determinó correlaciones positivas significativas entre el Cd total y el Cd de la fracción pesada; Cd de la fracción liviana libre con el potasio y el Cd de los ácidos húmicos; Cd de los ácidos fúlvicos con el Cd de la humina; de igual modo se determinó correlaciones negativas significativas entre la CIC, Mg y el Cd de la humina; Cd de la fracción liviana libre y el Cd de los ácidos fúlvicos y finalmente entre el Cd de la fracción liviana libre y el cadmio del grano. El cadmio en granos de cacao, disminuyó hasta 0,25 ppm, por el efecto de la aplicación de los correctores; el mayor contenido de cadmio total en la fracción física de la materia orgánica que registraron fue 0,45 ppm, con respecto a la fracción química, que fue de 0,39 ppm. Los resultados demuestran la eficacia de utilizar compost para disminución de cadmio en suelos (Dávila, 2019).

Saengwilai *et al.* (2019), estudiaron dos variedades de arroz tailandés (*Oryza sativa* L), Chorati y Mali Daeng, que se cultivaron en un suelo contaminado con Cd. Dicho suelo tratado con estiércol de vaca, estiércol de cerdo, fertilizante orgánico y leonardita. Las concentraciones totales y extraíbles de Cd fueron 22,8 - 24,7 mg/kg y 13 - 21,7 mg/kg, respectivamente. Dichas concentraciones fueron determinadas por espectrofotometría de absorción atómica en llama (FAAS). Se consiguió que los efectos específicos de las enmiendas dependen del tipo de enmienda y la variedad de arroz. El estiércol de vaca y la leonardita aumentaron sustancialmente el crecimiento de la variedad Mali Daeng en suelos contaminados con Cd. Sin embargo, no hubo un efecto significativo sobre la biomasa total de Chorati. La leonardita mejoró significativamente la producción de grano de Chorati y redujo el contenido de Cd en el grano de arroz a 0,14 mg/kg. La leonardita aumentó la CIC en suelos contaminados, ayudando a reducir la biodisponibilidad de Cd para las plantas. Ambas variedades de arroz tenían potencial de exclusión, ya que acumulaban Cd principalmente en las raíces. En general, los tratamientos de enmienda orgánica redujeron la disponibilidad de Cd en el suelo. Estos hallazgos indican que las enmiendas orgánicas inmovilizaron Cd en el suelo y mejoraron el crecimiento y la producción de arroz al tiempo que redujeron el contenido de Cd en el grano de arroz.

Otro ejemplo más reciente de este tipo de investigaciones es el trabajo de Wang, Tang *et al.* (2020), el cual está centrado en la disponibilidad y acumulación de Cd en el suelo y nutrientes minerales (Ca y Si) en lechuga (*Lactuca sativa*) y la transferencia trófica posterior a lo largo del sistema de lechuga-caracol (*Helix aspersa*). La investigación se realizó con y sin adición de enmiendas (biochar o microhidroxiapatita, μ HAP). Los resultados indican que el contenido de Cd extraíble con CaCl_2 en el suelo disminuyó con la aplicación de ambas enmiendas. Se añadieron diferentes concentraciones de solución de $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ a las muestras de suelo para obtener 2,5 mg/kg y 5 mg/kg Cd suelos contaminados, incubándose durante 3 meses. Las concentraciones totales de Cd se midieron

en ICP-OES. El suelo modificado con μ HAP aumentó la capacidad de absorción de Cd^{2+} en mayor medida (15,9 mmol/kg) que el biochar (12,6 mmol/kg). Acumulación de Cd, Ca y Si en tejidos de lechuga (raíces y brotes) variaron con especies enmendadas y niveles de Cd en el suelo. El análisis de regresión lineal mostró que el contenido de Cd se correlaciona negativamente con el contenido de Ca y Si en la raíz ($r^2 = 0,96$, $p < 0,05$). Pero no fue significativa la correlación entre el contenido de Cd del brote y la lechuga Ca y Si ($p > 0,05$). Después de 15 días de alimentación de caracoles, se encontró casi 90 % de contenido de Cd en vísceras de caracol. Se encontró biomagnificación de Cd, en sistema brote de lechuga - vísceras de caracol.

Martínez y Marrugo (2021) desarrollaron un trabajo para evaluar el efecto de la adición de diferentes tipos de enmiendas (biochar, vermicompost y cal) sobre la inmovilización de metales pesados (mercurio, plomo, cadmio y arsénico) en suelos mineros del sur de Bolívar, Colombia; realizando tratamientos por triplicado utilizando un diseño estadístico de bloque completamente aleatorio con dos factores (enmienda y dosis) de 3×3 , para un total de 30 unidades experimentales incluyendo el control. Realizaron la caracterización tanto del suelo como de las enmiendas empleadas, establecieron un sistema en pots de dos litros de capacidad y luego de ser estabilizado durante 30 días se tomaron muestras para el análisis elemental empleando la técnica de espectroscopia de absorción atómica con atomización electrotérmica en horno de grafito. En general, las concentraciones de metales pesados en los distintos tratamientos fueron ligeramente menores a las encontradas en el suelo control, y la enmienda que mostró mayor reducción de la biodisponibilidad de Pb, Cd y Hg fue el biochar con reducciones entre 54-84% con respecto al control. Con el vermicompost se observaron reducciones significativas de los metales evaluados ($p < 0,05$), especialmente en el Pb. Por último, observaron una ligera disminución en la biodisponibilidad al aumentar el nivel de dosis de la enmienda para el Cd y el Pb con biochar y para el As con cal; sin embargo, estas diferencias no fueron significativas ($p > 0,05$).

El trabajo desarrollado por Irfan *et al.* (2021) para mejorar el crecimiento de plantaciones de maíz e inmovilizar metales pesados en suelos contaminados principalmente con plomo, cadmio y cromo, mediante el uso de biochar y compost; investigaron el efecto comparativo del biocarbón y el compost sobre suelos enriquecidos con Pb, Cd y Cr en concentraciones de 20, 10, 20 mg/Kkg respectivamente. Los tratamientos de biocarbón y compost incluidos 0; 0,05; 1,2 y 4 % se aplicaron por separado al suelo, recogiendo las cosechas de las macetas luego de 60 días de tratamiento. El análisis elemental fue realizado mediante la técnica de absorción atómica empleando un espectrofotómetro (SHIMADZU AA-6300). Sus resultados muestran reducción significativa ($p < 0,05$) de Pb, Cd y Cr extraíbles con AB-DTPA en el suelo siendo de 79, 61 y 78 % con 4 % de biocarbón, seguido de 61, 43 y 60 % con 4 % de compost en comparación con el control, respectivamente. Concluyeron que tanto el biochar como el compost disminuyeron la disponibilidad de metales pesados en el suelo. Sin embargo, el biocarbón fue más eficaz para reducir el contenido de metales pesados.

HIPÓTESIS

Los coloides entre la materia orgánica del suelo y los metales pesados, forman complejos metálicos que podrían funcionar como agentes de remediación para suelos contaminados con metales pesados. En ese contexto, las enmiendas orgánicas podrían ser empleadas como agentes de remediación de suelos agrícolas contaminados con cadmio, llevándose a cabo el estudio bajo condiciones de laboratorio controladas, con el fin de evaluar la dinámica del cadmio y el potencial de remediación del compost a base de los restos de cosecha del cacao, para hacer posible su aplicación a nivel de campo.

OBJETIVOS

Objetivo General

Proponer un método de recuperación y mejoramiento de suelos contaminados con cadmio, mediante el uso de una enmienda orgánica (compost a base de los restos de cosecha del cacao) como agente de remediación.

Objetivos Específicos

- Caracterizar una enmienda orgánica (compost a base de los restos de cosecha del cacao) mediante análisis de sus propiedades químicas, físicas y biológicas para establecer una línea base de estudio de la dinámica del cadmio en dicha enmienda.
- Estudiar la dinámica del cadmio en la enmienda orgánica (compost a base de los restos de cosecha del cacao), mediante ensayos de incubación en ausencia de cultivos, en condiciones de laboratorio.
- Determinar la capacidad de absorción de cadmio por la enmienda orgánica mediante análisis cuantitativo, empleando espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Esta investigación se llevó a cabo en las instalaciones del Laboratorio de Investigaciones en Análisis Químico, Industrial y Agropecuario (LIAQIA).

I. Selección y muestreo de la enmienda orgánica y el suelo utilizado en ésta investigación.

El área seleccionada para la toma de muestra del material (compost de cacao y suelo San Juan) empleado en ésta investigación fue el Campo Experimental San Juan de Lagunillas del Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas (INIA), del estado Mérida, localizado geográficamente en Los Andes venezolanos, formando parte de la cuenca media inferior del río Chama (Figura 5). En la población de San Juan de Lagunillas, municipio Sucre del Estado Mérida. Su ubicación geográfica queda determinada por las coordenadas: Latitud 08°30'55,7'' N, Longitud 71°20'24,8'' W. Altitud 1077 msnm.

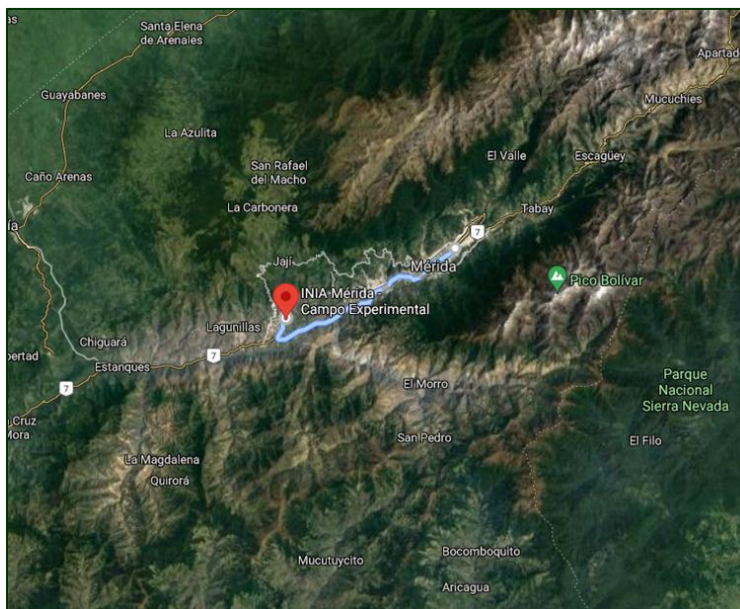


Figura 5. Ubicación relativa del Campo Experimental San Juan de Lagunillas del INIA-Mérida

El material utilizado como enmienda orgánica fue un compost a base de restos de postcosecha procedente de diferentes pilas de almacenamiento, sometido a un proceso de compostaje bajo condiciones de humedad y temperatura controladas.

Una vez transcurrido el tiempo de compostaje (aproximadamente, seis meses), el material fue trasladado hasta el laboratorio para su almacenamiento y evaluación.

La muestra fue secada al aire, triturada y tamizada empleando un tamiz de 2 mm.

El suelo seleccionado para el estudio es procedente de dicho Campo Experimental que ocupa una extensión de dos hectáreas y se encuentra dividido en seis áreas denominadas parcela 1; parcela 2; parcela 3; parcela 4; parcela 5 y parcela 6. De cada parcela se procedió a realizar una toma de muestra sistemática la cual fue trasladada hasta el laboratorio para su almacenamiento y utilización. Sus características físicas y químicas ya evaluadas por Carrero (2014), se encuentran en la Tabla 6 a manera de información preliminar.

Tabla 6. Propiedades físicas y químicas del suelo seleccionado

Suelo	Textura	C.E (dS/m)	C.O (%)	pH Relación 1:2,5	Ca (ppm)	Mg (ppm)	K (ppm)	P (ppm)
San Juan	FA	1,953	3,25-4,36	8,5-8,6	5282-4958	550-384	78-181	5,82-6,68

FA: franco-arcilloso

C.E: conductividad eléctrica

C.O: carbono orgánico

II. Propiedades físicas, químicas y biológicas evaluadas del compost de cacao

Para la determinación de los parámetros físicos, químicos y biológicos se utilizaron los siguientes reactivos, instrumentos, materiales y equipos.

Reactivos	Instrumentos	Materiales	Equipos
BaCl ₂ Mc	Cilindro graduado de 100 mL.	Papel milimetrado	Balanza analítica con una precisión de $\pm 0,0001$ g, modelo AA 200, marca OHAUS Adventurer TM.
Soluciones Buffer de pH 4,00; 7,00; 9,00 y 10,00.	Embudos tallo corto y largo.	Papel de filtro Whatman N° 1 y 41.	Equipo de disección; pinzas y bisturí.
Agua destilada	Envases transparentes de vidrio de 500 mL de capacidad con tapa.		Conductímetro modelo 860032, marca SPER SCIENTIFIC.
HCl 37 % Riedel-de Haën.	Viales plásticos de 20 mL de capacidad.		Environmental Measurement Instruments
(CH ₃ COO) ₂ Ba 99 % AnalaR.	Fiolas de 50 mL		pH meter 240 con electrodo combinado de vidrio, marca SPER SCIENTIFIC
Ftalato ácido de potasio (C ₈ H ₅ KO ₄) 99,5 % Riedel-de Haën	Erlenmeyer de 50; 100; 150; 250; 500 mL		Environmental Measurement Instruments.
NaOH Merck.	Bureta de 25 \pm 0,1 mL		Espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer Modelo AAnalyst 600.
Indicador de fenoltaleína Merck	Cápsulas de Petri		Incubadora, marca Incudigit TFT.
Cadmio metálico (polvo de Cd) Merck grado analítico			
Agua ultra pura de 18 Ω			
Compost de restos de cosecha de cacao			
Suelo del Campo Experimentan San Juan de Lagunillas			
Semillas de lechuga Batavia (<i>Lactuca sativa</i> L.). Marca Frutos y semillas.			

Realizado todos los ensayos experimentales requeridos, siguiendo paso a paso cada uno de los procedimientos propuestos por cada uno de los autores citados, se realizaron ensayos con réplicas (por triplicado) para la determinación de cada una de las propiedades físicas y químicas.

Propiedades físicas

Retención hídrica

Se determinó siguiendo el método de Trautmann y Krasny (1998) conocido como método del cilindro, considerando el drenaje de la enmienda orgánica por efecto de la gravedad, al hacer pasar un volumen determinado de agua destilada a través de la porción del material previamente pesado, el cual se dejó sobre un embudo para luego recoger en un cilindro graduado el líquido remanente que no fue retenido por la enmienda orgánica. Por diferencia de volumen de líquido agregado menos el líquido colectado en el cilindro, se obtuvo el valor de la capacidad de retención hídrica de material orgánico.

Densidad

Siguiendo el método de Inbar *et al.* (1989), se agregó en un cilindro graduado, una cantidad determinada de agua destilada, luego se agregó una cantidad previamente pesada de enmienda orgánica. Se observó el desplazamiento del líquido dentro del recipiente, tomando nota de la lectura del volumen recorrido verticalmente hacia arriba.

Conductividad eléctrica (CE)

Siguiendo el método de Rhoades (1996), con el cual se determinó la conductividad eléctrica del compost en una relación 1:5 enmienda orgánica y agua destilada respectivamente.

Propiedades Biológicas

Respiración microbiana o desprendimiento de CO₂

Se utilizó el método de Stotzky (1965), para medir el contenido de CO₂ desprendido por la respiración de los microorganismos, incubando 10 g de enmienda orgánica dentro de un recipiente de 500 mL de capacidad, cerrado herméticamente luego de suspender un vial en su interior, el cual contenía 20 mL de NaOH 0,1 N. El contenido del vial se cambió periódicamente acorde evolucionó el ensayo. El CO₂ desprendido se determinó mediante la titulación del exceso de NaOH con HCl 0,1 N en presencia de un indicador (fenolftaleína), previamente precipitando carbonatos con BaCl₂, como se indica en la siguiente reacción:



Fitotoxicidad

Para evaluar la toxicidad generada por el cadmio en la enmienda orgánica, se realizaron pruebas de germinación de semillas de acuerdo al método propuesto por Zucconi *et al.* (1981a, 1981b). Para ello se hizo el seguimiento de la fitotoxicidad a través de la germinación de semillas de lechuga en diferentes extractos cuya relación enmienda:agua fue de 1:1; 1:5 y 1:10 respectivamente.

Se utilizó semillas de Lechuga Batavia (*Lactuca Sativa L.*), variedad longifolia para cada muestra (compost de desechos de cacao con y sin Cd) incluyendo el blanco (agua corriente). Se prepararon 10 réplicas, de 10 semillas en placas de Petri que contenía papel de filtro en el fondo como soporte. Se agregó 1 mL de extracto líquido correspondiente a cada muestra de compost y el blanco respectivamente y se llevaron a una incubadora a 24 ± 0,1 °C durante 48 horas. Finalmente, se contó el número de semillas que habían germinado y se midió la longitud de las raíces germinadas.

El índice de germinación (IG), se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{IG} = \text{LM} \times \frac{\% \text{G}}{\text{LM}_{\text{Blanco}} \times \% \text{G}_{\text{Blanco}}}$$

dónde:

$L\bar{M}$ es la longitud media de la raíz para una muestra determinada.

$L\bar{M}_{Blanco}$ es la longitud media de la raíz en el blanco

%G es el porcentaje de germinación de la muestra

% G_{Blanco} es el porcentaje de germinación del blanco.

Propiedades Químicas

Potencial de hidrógeno (pH)

Según el valor previamente obtenido de la capacidad de retención hídrica y densidad de la enmienda orgánica, se determinó el pH de la misma mediante el método potenciométrico según Gilabert *et al.* (1990). Para ello se preparó una mezcla con una relación 1:2,5 de enmienda: agua destilada respectivamente. La mezcla se agitó durante 30 minutos y luego se dejó en reposo, para posteriormente ser medida con el pHmetro previamente calibrado.

Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Según el método descrito por Harada e Inoko (1980), se pesó 200 mg de enmienda orgánica en un recipiente de vidrio y se agregó 25 mL de HCl 0,05 N agitando intermitentemente con una varilla de vidrio, luego se dejó reposar por 20 min, filtrando al vacío. Se agregó nuevamente 25 mL de HCl 0,05 N y se filtró nuevamente al vacío. Se realizaron lavados con agua destilada hasta asegurar que estuviera libre de cloruros. Posteriormente, se agregó 25 mL de solución de Ba(OAc)₂ 1 N ajustando el pH a 7. Se dejó en reposo durante toda la noche y luego se filtró por gravedad. Se agregó nuevamente 25 mL Ba(OAc)₂ 1 N y se filtró. Se realizó lavados con agua destilada (150 mL). Se combinaron los lavados y filtrados: Finalmente, se tituló esta solución con NaOH 0,05 N estandarizado, hasta alcanzar su punto de inflexión.

Se realizó la titulación del blanco con la misma cantidad de muestra de la solución 1 N de Ba(OAc)₂, pH 7.

La diferencia entre los dos valores de titulación es igual a la liberación de protones de la muestra, obteniéndose el valor de la capacidad de intercambio catiónico.

Contenido de cadmio

- **Cadmio hidrosoluble**

La extracción y determinación del cadmio hidrosoluble se realizó según el método propuesto por Duley *et al.* (1988). Se prepararon mezclas de enmienda orgánica y suelo enriquecido con una concentración determinada de cadmio (5 mg/kg), a diferentes proporciones respectivamente (1:10; 2:10; 3:10). Luego se realizó la extracción de cadmio hidrosoluble en una relación 1:50 muestra incubada (enmienda/suelo) y agua, a temperatura ambiente. Dicha extracción se realizó de manera secuencial y sistemática para evaluar el comportamiento de la enmienda orgánica sobre el suelo al cabo de 7; 15; 30; 60 y 240 días de enriquecido el material.

- **Cadmio total**

Se realizó de acuerdo al método de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) 3050B (U.S. EPA, 1996). El cual consiste en la digestión de una muestra de materia orgánica representativa de 1-2 gramos (peso húmedo) o 1 gramo (peso seco) con adiciones repetidas de HNO_3 concentrado y H_2O_2 al 30 %. Para el análisis por absorción atómica con atomización electrotérmica, el material digerido, resultante se redujo en volumen mientras se calentó en reflujo a 95 °C. Luego se disolvió y filtró en papel de filtro Whatman N° 41. Finalmente, se diluyó a un volumen final de 100 mL, almacenando hasta su posterior determinación por espectroscopia de absorción atómica con atomización electrotérmica, siguiendo el protocolo conforme al manual de metodologías para análisis de metales (Perkin Elmer, 2003).

www.bdigital.ula.ve

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido a la importancia que representa el cacao en la economía del estado Mérida y considerando la potencialidad que presenta el municipio Sucre como productor de cacao y en la investigación y preservación del cacao Criollo ancestral, el área de estudio seleccionada para la recolección del material a emplear para éste trabajo de investigación, fue el Campo Experimental San Juan de Lagunillas, lugar que por mucho tiempo ha sido centro de estudio para el desarrollo de diferentes trabajos de investigación en el LIAQIA.

A continuación, en la Tabla 7, se muestra los resultados obtenidos (promedio) para los parámetros: densidad relativa, conductividad eléctrica (C.E), potencial de hidrógeno (pH) y capacidad de intercambio catiónico (CIC).

Tabla 7. *Resultados de las propiedades físicas y químicas de la enmienda orgánica*

Variable	Compost de Cacao	Compost de Cacao-Cd
Densidad (g/cm ³)	0,1668	0,1669
Desviación estándar (S)	0,06	0,06
C.V. (%)	0,03	0,03
C.E (Relación 1:5) dS/m	10,45	8,68
DESV.ST	0,02	0,01
C.V. (%)	0,15	0,07
pH (Relación 1:2,5)	8,45	9,00
Desviación estándar (S)	0,05	0,02
C.V. (%)	0,59	0,22
CIC (meq/100 g)	943,2751	824,7546
Desviación estándar (S)	0,6248	0,8579
C.V. (%)	0,0662	0,1040

C.V: Coeficiente de variación

Cacao-Cd: Compost de cacao enriquecido con 5 mg/kg de cadmio

Densidad

La densidad se considera un parámetro importante en materiales compostados ya que influye en el intercambio de gases y la transferencia de calor a través de materiales necesarios para la actividad microbiana (Siles *et al.*, 2020). El valor de la densidad aparente influye en la calidad del producto, en términos de propiedades mecánicas como resistencia, porosidad y facilidad de compactación (Estrella *et al.*, 2019).

Por lo general, la comercialización del compost se realiza en volúmenes grandes, por lo que resulta necesario tener en cuenta el valor de la densidad aparente, relación entre peso del material y el volumen. La densidad aparente, se ve afectada por la distribución del tamaño de partículas, el contenido en materia orgánica y su grado de descomposición, debido a la humedad de los materiales orgánicos. La densidad se incrementa dependiendo del tiempo de compostaje, en consecuencia, de la reducción del tamaño de partícula y la completa descomposición del material (Salazar, 2019).

El valor promedio obtenido de la densidad aparente del compost de cacao enriquecido con cadmio y en ausencia del metal es de 0,1669 y 0,1668 g/cm³ respectivamente como se observa en la Tabla 7, cuyos resultados presentan desviación estándar menor a 0,05 y coeficiente de variación menor a uno, cumpliendo con el rango aceptable estadísticamente bajo condiciones de repetibilidad (Hurtado *et al.*, 2017). Aunque estos resultados, como era de esperarse no muestran ningún tipo de interacción con los propósitos de esta investigación, la densidad aparente, no deja de ser una variable importante en los materiales orgánicos, como ya se discutió anteriormente.

Según Jara *et al.* (2017), valores alrededor o menores a 0,2 g/cm³ para un material compostado, representan un valor adecuado, lo que indica que el compost de cacao alcanzó valores cercanos a los generalmente considerados óptimos para su uso. Valores similares de densidad aparente fueron obtenidos por Chang *et al.* (2019) en un compost de paja de maíz (0,20 g/cm³) luego de 30 días de compostaje. Estos resultados reportados en la literatura

confirman que la densidad aparente es una característica que está determinada por el origen del material orgánico.

Otro parámetro importante para evaluar la calidad de una enmienda orgánica compostada lo representa el valor de la conductividad eléctrica del material, cuyos resultados y análisis se expresan a continuación.

Conductividad eléctrica (CE)

La conductividad eléctrica es una medida del contenido de sales disueltas en el compost y representa una medida significativa debido a que refleja la salinidad del material y proporciona una medida de su potencial agronómico como enmienda orgánica (Huang *et al.*, 2017).

El valor promedio obtenido de la conductividad eléctrica medida para el compost de cacao sin cadmio y enriquecido con 5 mg/kg de cadmio fue de 10,45 y 8,68 dS/m respectivamente (Tabla 7). Estos resultados indican que el producto presenta alto contenido en sales, posiblemente como consecuencia del material de origen y restos de suelo incorporados al compost durante su elaboración.

Según algunos autores, éstos valores exceden el valor crítico requerido para el uso adecuado de enmiendas orgánicas, que se encuentra alrededor de 0,04 dS/cm (Awasthi *et al.*, 2014; Jara *et al.*, 2017) principalmente considerándose materiales compostados, maduros y estables. Sin embargo, hay estudios que contradicen el valor crítico de conductividad eléctrica para enmiendas orgánicas compostadas, afirmando que valores menores a 5 o mayores a 8 dS/m no es un indicativo de falta de madurez y estabilidad de un compost; tal es el caso de Beloso (1991), en su estudio para evaluar las propiedades físicas y químicas de diferentes materiales compostados, afirma que un intervalo de conductividad entre 5 y 8 dS/m no implica que el compost esté inmaduro, porque éste parámetro está estrechamente relacionado con el origen del material.

Por otra parte, Siles *et al.* (2020) obtuvieron valores altos de conductividad eléctrica para un compost a base de restos postcosecha de tomates (13 dS/m) resultado que atribuyen al origen del material, por el previo estudio de la conductividad de los residuos (sin compostar) de las plantas de tomate, cuyo contenido de sal era elevado, sin embargo, el alto nivel de salinidad del material, no representó un inconveniente para ser utilizado como agente remediador de suelos y plantas contaminados con metales pesados.

No obstante, Nicholson *et al.* (2003) consideran que existe riesgos al utilizar este tipo de enmiendas con elevado valor de conductividad eléctrica, creando impactos ambientales negativos por el uso prolongado de estos materiales, debido a la posible presencia de patógenos, altos niveles de sales disueltas (KCl y NaCl), e inclusive pueden propiciar la introducción de nuevas fuentes de metales pesados a la solución del suelo.

Por otra parte, es notoria la influencia del metal en el valor de conductividad obtenido para el compost de cacao enriquecido con cadmio ya que ésta muestra presentó una disminución de la conductividad eléctrica comparada al compost de cacao sin enriquecer con cadmio, lo que pudiera atribuirse a la ocupación de cargas en los sitios de intercambio, como por

ejemplo la presencia de grupos -COO^- de las sustancias húmicas cuya capacidad de formación de quelatos es alta, reteniendo cationes en formas no activas.

Un ejemplo de ésta explicación lo manifiesta Ouni *et al.* (2014) en su artículo de revisión sobre la influencia de los ácidos húmicos en los efectos directos e indirectos sobre la mejora de las propiedades de suelos salinos.

También coincide con lo argumentado en los resultados obtenidos por Rady *et al.* (2016), de la conductividad eléctrica de un suelo contaminado con metales pesados, enmendado con una mezcla de compost de diferentes materiales agrícolas. El valor de la conductividad eléctrica del suelo sin la enmienda fue de 6,73 dS/m y luego de ser tratada con el compost disminuyó a 5,83 dS/m.

Otro hallazgo similar se observa en los resultados obtenidos por Semida *et al.*, (2014) al emplear una enmienda producto de la mezcla de compost de residuos verdes, azufre, y ácidos húmicos; en distintas proporciones para disminuir el estrés de salinidad de suelos calcáreos provistos de metales pesados. Se observó un decrecimiento en la conductividad eléctrica conforme se incrementó la dosis de tratamiento con la enmienda orgánica (10; 20; 30 g/kg). La conductividad del suelo inicial fue 6,47 dS/m, y al aplicarse la enmienda su valor disminuyó a 6,21; 5,89; y 5,72 dS/m respectivamente. Atribuyeron estos resultados a la acumulación de ácidos orgánicos activos en el suelo y a la capacidad de intercambio catiónico de los ácidos húmicos.

Así como la conductividad eléctrica es una propiedad que refleja la calidad de un material orgánico compostado, de la misma manera el potencial de hidrógeno representa un factor importante para dar a conocer la capacidad de uso que se pueda aprovechar a una enmienda orgánica, por ello se expresa a continuación el análisis y discusión de los resultados obtenidos para la determinación de los valores de pH del compost en cuestión.

Potencial de hidrógeno (pH)

El pH es una de los parámetros más importantes para comprender la dinámica de los metales pesados en la solución del suelo. En la Tabla 6 se observa el valor del potencial de hidrógeno de la muestra de suelo empleada, cuyo parámetro se encuentra entre 8,5 y 8,6 ubicándose en la clasificación de moderadamente alcalino según la clasificación de Casas (2011).

En este sentido, Carrero (2014) atribuye el valor del pH a los procesos de formación de estos suelos y factores como la textura y baja precipitación.

Los valores promedios de pH del compost de cacao con y sin Cd se encuentran entre 8,43 y 8,45 respectivamente, valores que se observan en la Tabla 7, clasificándose como materiales orgánicos alcalinos. Estos resultados presentaron desviaciones estándar y coeficiente de variación ($< 0,05$ y < 1 respectivamente) aceptables estadísticamente bajo condiciones de repetibilidad.

El pH es considerado un parámetro indicativo de la madurez de una enmienda orgánica. Rivero (1999) afirma que una enmienda con $\text{pH} = 6,0$ representa un material inmaduro,

mientras que con pH entre 6,0 – 7,6 el material está en su fase de estabilización, mientras que a un pH 7,6 se ha alcanzado un alto grado de estabilización; sin embargo, Siles *et al.* (2020) expresan que un material orgánico estable presenta un pH entre 7 - 8.

Los resultados promedios obtenidos para el valor de pH del compost de cacao, aunque ligeramente más altos, son cercanos a los valores obtenidos por Huang *et al.* (2017) para diferentes enmiendas orgánicas como compost de estiércol de cerdo 7,83; abonos de estiércol de ganado 7,52; y abono de estiércol de pollo 8,73 cuyo resultado presentó mayor semejanza.

Siles *et al.* (2020) obtuvieron valores cercanos para diferentes enmiendas orgánicas como compost de poda de palmeras 7,52 y compost de estiércol de pollo y paja 7,04. Asimismo, Vitinaqailevu y Rajashekhar (2019) obtuvieron valores de pH para compost de residuos de mazorca de cacao y compost de estiércol de cabra, siendo 7,2 y 9,9 respectivamente.

Para Zambrano (2005) el pH (entre otras variables) depende fundamentalmente del origen del material a compostar. Tomando como referencia éstas descripciones, el compost de cacao clasifica para considerarse una enmienda orgánica madura y estable, aunque éste es sólo una de las múltiples variables utilizadas con este fin.

Por otra parte, la capacidad de intercambio catiónico es considerado una variable importante al momento de fijar criterios para el uso de un material orgánico compostado para fijar criterios de remediación ante la presencia de elementos potencialmente tóxicos en suelos de uso agrícola. Por ésta razón en el siguiente apartado se expone el análisis de los resultados obtenidos de dicha propiedad química durante el desarrollo de ésta investigación.

Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Generalmente el valor de capacidad de intercambio catiónico (CIC) del suelo se expresa como miliequivalente (meq) por 100 g de materia, por ello se presenta el valor obtenido de CIC del compost de cacao, mediante dicha expresión. Los resultados obtenidos en la determinación de la CIC tanto para el compost de cacao sin enriquecer con cadmio como para el que sí fue enriquecido con el elemento metálico de estudio, corresponde a 943 y 825 meq por cada 100 g de enmienda, valores señalados en la Tabla 7. Dichos valores presentan desviaciones estándar y coeficiente de variación ($< 0,05$ y < 1 respectivamente) aceptable estadísticamente bajo condiciones de repetibilidad.

Harada e Inoko (1986) señalan que la capacidad de intercambio catiónico de materia orgánica se ve afectado por condiciones tales como tiempo de reposo para la saturación, concentración de la solución y especies de cationes.

Melgarejo *et al.* (1997) en el estudio que realizaron para evaluar algunos parámetros fisicoquímicos y nutricionales en humus de lombriz y compost derivados de diferentes sustratos, resaltan que la CIC se ve afectada por un proceso de compostaje incompleto, derivado de una limitada actividad microbiana causada por el alto valor de pH del material orgánico.

Por otra parte, los resultados reflejan un decrecimiento en la capacidad de intercambio catiónico del compost de cacao enriquecido con cadmio, lo que podría interpretarse como una disminución de los sitios de intercambio, ocupados por el metal en cuestión.

Para Lwin *et al.* (2018) la descomposición de la materia orgánica se asocia con el aumento de carbono orgánico disponible, hecho que se correlaciona de manera positiva con la liberación de metales pesados, haciendo que disminuya el área superficial y la capacidad de intercambio catiónico, lo que produce un aumento en la disponibilidad y movilidad de metales en función del tiempo. En este sentido, es importante resaltar que el papel principal de las enmiendas inmovilizadoras es alterar las fases originales del metal (fracciones biodisponibles) a fases más geoquímicamente estables (formación de minerales metálicos estables) y/o precipitaciones) a través de los mecanismos combinados de adsorción, complejación y precipitación.

Los resultados obtenidos señalan que el compost de cacao presenta alta capacidad de intercambio catiónico, posiblemente debido a la naturaleza del material seleccionado, especie de cationes que lo constituyen y/o a la falta de madurez y estabilidad de la enmienda durante su proceso de compostaje. Esta propiedad, junto con el pH antes discutido, están comúnmente asociadas con estabilización de metales pesados en los coloides de la materia orgánica (Beesley y Marmiroli, 2011).

Retomando lo destacado por Melgarejo *et al.* (1997) sobre el impacto que supone una limitada actividad microbiana sobre la capacidad de intercambio catiónico de un material orgánico compostado, en el siguiente punto se dará a conocer los resultados y análisis del contenido de carbono en forma de dióxido de carbono obtenido durante los ensayos para evaluar la respiración de los microorganismos en el compost de cacao en presencia y ausencia del elemento potencialmente tóxico representado por cadmio.

Respiración microbiana

Para evaluar la actividad microbiana en el compost de cacao, en su forma original, y enriquecida con 5 mg de Cd por kilogramo de enmienda, se determinó la respiración microbiana mediante la evaluación del desprendimiento de carbono en forma de dióxido de carbono liberado por los microorganismos durante un período de incubación de 68 días. La evolución de éste experimento se puede observar a través de la Figura 6.

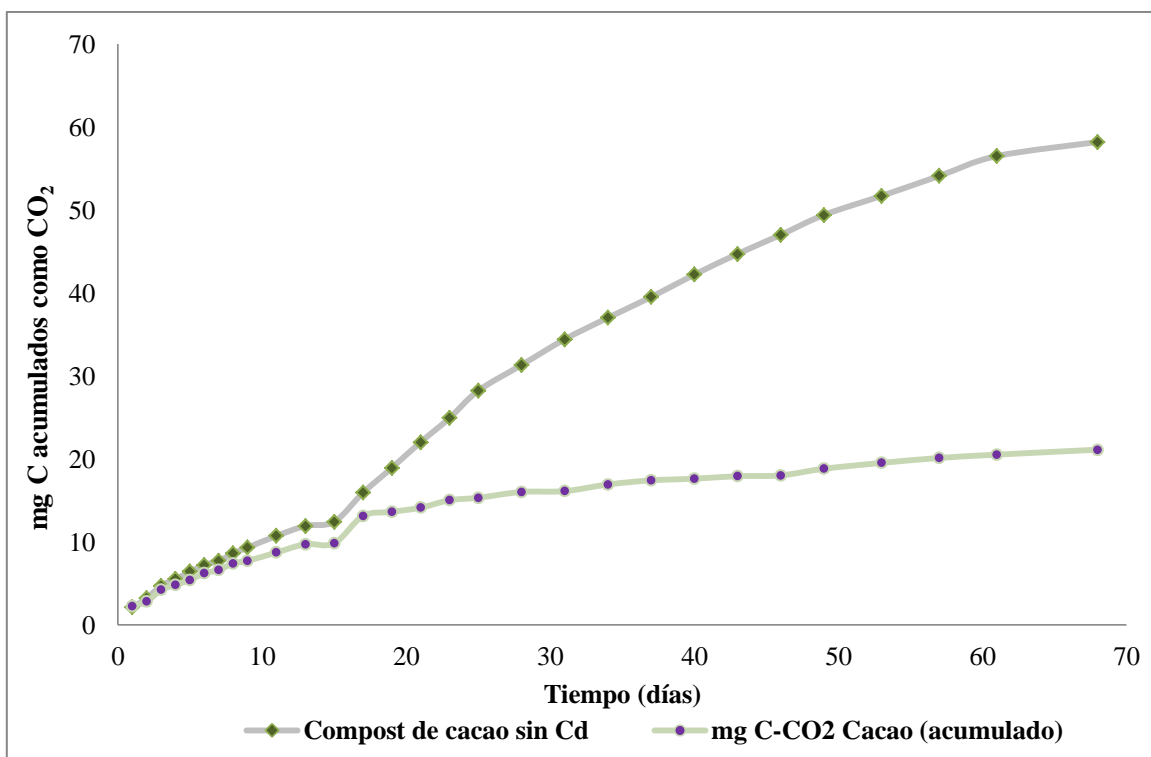


Figura 6. Contenido de carbono desprendido como dióxido de carbono a través de la respiración microbiana del compost de cacao y del compost de cacao enriquecido con Cd.

Observando la Figura 6, se aprecia que la cantidad de carbono liberado en forma de dióxido de carbono se incrementó rápidamente los primeros 10 días del experimento, y luego se percibe un crecimiento paulatino que se mantuvo constante a lo largo de todo el ensayo. Éste comportamiento puede ser un indicativo de que el material empleado no se encontraba totalmente en óptimas condiciones de estabilidad y madurez o la activación de algunos microorganismos que se encontraban en estado de latencia al momento de la incubación respiratoria. No obstante, las concentraciones de carbono como CO_2 son muy cercanas a la de materiales orgánicos estables (Zambrano, 2005).

Analizando los resultados del compost de cacao en ausencia y presencia del agente metálico, es evidente la influencia del cadmio sobre la respiración de los microorganismos en el ambiente del compost de cacao enriquecido con el metal, debido al aumento exponencial del contenido de carbono, en comparación al ambiente en el que respiran los microorganismos en ausencia del metal. Esto indica la posibilidad de interacción entre los microorganismos y el cadmio, por intermedio de la materia orgánica.

Por otra parte, existen estudios que revelan la capacidad de los microorganismos para asimilar metales pesados, hecho que puede ser explicado por el desarrollo de bacterias tolerantes a los metales pesados y con gran capacidad de degradación del material orgánico. En la literatura se consiguen investigaciones que pueden explicar la presencia de comunidades cadmio-tolerantes. Por ejemplo, Fritze *et al.* (2000) al evaluar el efecto de la ceniza de madera que contiene cadmio, en la microflora de humus de coníferas de bosque, observaron que los actinomicetos se benefician de la adición de cadmio.

Asimismo, en varios estudios (Díaz *et al.*, 1994; Díaz y Baath, 1996) añadieron Cd en forma de sulfato de cadmio, en un suelo agrícola entre seis a ocho meses. Sus resultados señalaron que la incorporación de 896 mg Cd/kg de suelo seco propiciaron el desarrollo de una comunidad de bacterias tolerantes al metal pesado, mientras que concentraciones menores de Cd revelaron menores diferencias comparadas con el suelo control.

Estas investigaciones concluyen que la comunidad microbiana asimila los sustratos en presencia de cadmio con gran eficacia, aun cuando éste elemento es considerado tóxico en concentraciones muy bajas.

Para evaluar el efecto tóxico del compost de cacao en su forma original y enriquecida con cadmio, sobre la germinación y crecimiento de cultivos, a continuación, se dará a conocer los resultados y análisis de las pruebas de fitotoxicidad realizada en ésta investigación.

Fitotoxicidad

Anteriormente se señaló que la toxicidad de una enmienda orgánica depende de factores asociados a la concentración de sales, metales pesados, compuestos orgánicos tóxicos, grado de madurez del material orgánico, entre otros. Por esa razón, es necesario evaluar la toxicidad del compost para ser usado como fuente de materia orgánica de suelos.

Para Bagur *et al.* (2011) la prueba de germinación se aplica ya que la toxicidad relacionada con las fracciones solubles en agua de los contaminantes, refleja el comportamiento de la fracción móvil de los mismos y está estrechamente relacionada al alto riesgo de dispersión, solubilización, y biodisponibilidad de contaminantes en el medio ambiente.

Para evaluar la fitotoxicidad del compost de cacao y en presencia de un elemento potencialmente tóxico como el cadmio, se realizó ensayos para los cuales se utilizaron semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.), como planta indicadora, incubadas con extractos preparados a diferente relación enmienda/agua utilizando compost de cacao sin y con cadmio y preparando un blanco con igual número de semillas utilizando la misma agua destilada, con la que fueron preparados los extractos. En las Tablas 8 y 9 se presenta los resultados del índice de germinación de las semillas de lechuga y las pruebas de fitotoxicidad del compost de cacao sin cadmio y enriquecido con 5 mg/kg del metal, respectivamente.

El análisis estadístico demuestra que no hay una distribución normal y los resultados del índice de germinación para el compost de cacao sólo y enriquecido con 5 mg/kg de Cd son diferentes entre sí, dada la propia naturaleza del ensayo. Los resultados del índice de germinación señalados en las Tablas 8 y 9, presentan gran variabilidad, lo que indica mayor sensibilidad a cambios en la composición del extracto de saturación. Sin embargo, en cualquiera de los extractos la fitotoxidad presenta severa inhibición de germinación de las semillas.

Tabla 8. Resultados del Índice de Germinación (IG) de semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.) como planta indicadora. Prueba de fitotoxicidad del compost de cacao

Compost de cacao					
Extracto	Semillas germinadas (%)	LMR (mm)	IG (%)	S	Fitotoxicidad
1:1	12	0,7	10	0,09	Severa
1:5	28	1,6	20	0,11	Severa
1:10	28	2,9	50	0,17	Fuerte
Blanco	32	5,7	N/A	N/A	N/A

N/A: No aplica

Longitud media radicular: LMR

Índice de Germinación: IG

Desviación estándar: (S)

Tabla 9. Resultados del Índice de Germinación (IG) de semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.) como planta indicadora. Prueba de fitotoxicidad del compost de cacao enriquecido con 5 mg/kg de Cd.

Compost de Cacao enriquecido con 5 mg/kg de Cd					
Extracto	Semillas germinadas (%)	LMR (mm)	IG (%)	S	Fitotoxicidad
1:1	5	0,2	0	0,03	Severa
1:5	39	1,2	20	0,10	Severa
1:10	64	1,2	40	0,08	Fuerte
Blanco	32	5,7	N/A	N/A	N/A

N/A: No aplica

Longitud media radicular: LMR

Índice de Germinación: IG

Desviación estándar: (S)

De acuerdo a los resultados obtenidos, es oportuno resaltar que el coeficiente de variación es fuertemente sensible ante cambios de origen en la variable, lo que indica que la homogeneidad o heterogeneidad del conjunto de datos, muestra una interpretación relativa del grado de variabilidad. En este sentido, el coeficiente de variación no aporta información relevante al análisis antes presentado.

En este sentido, Priac *et al.* (2017) concluyen a través de un estudio de fitotoxicidad en cuatro cultivares distintos de lechuga (Appia, Batavia Dorée de Printemps, Grosse Blonde Paresseuse y Kinemontepas) donde mostraron respuestas significativas cuando se regaron con la misma y diferente agua de descarga industrial cargada con metales, dejando en claro que se produce una escala de sensibilidad diferencial no sólo entre especies sino también entre cultivares.

Siguiendo la clasificación de toxicidad de acuerdo al índice de germinación propuesto por Trautmann y Krasny (1998), que se observan en la Tabla 10, el índice de germinación, presenta valores que son indicativos que el material puede inhibir fuertemente el crecimiento de los cultivos, indiferentemente si el compost se encuentra enriquecido o no con cadmio, lo que conlleva a inferir que el compost no completó el proceso de compostaje para considerarse maduro y estable, aunque en este caso la toxicidad generada por el metal pesado, es independiente de la madurez o estabilidad del compost. También se puede atribuir a la presencia de diversos compuestos en el material compostado (no evaluados en

este estudio), los cuales interfieren en el desarrollo y crecimiento radicular de las semillas. Tal como lo expresa Awasthi *et al.* (2017) en sus investigaciones, donde asocian la presencia de ácidos orgánicos volátiles y amoníaco, con la germinación de las semillas y el desarrollo de las raíces.

Tabla 10. Clasificación de toxicidad de acuerdo al índice de germinación (adaptado de Trautmann y Krasny 1998).

Índice de germinación	Clasificación
1,0 - 0,8	No inhibe el crecimiento de la especie
0,8 - 0,6	Inhibición moderada
0,6 - 0,4	Fuerte inhibición
< 0,4	Inhibición severa

Por su parte, Tam y Tiquia (1994) manifiestan que la tasa e índice de germinación son usados generalmente para evaluar la fitotoxicidad de una enmienda orgánica como compost debido a que la fitotoxicidad es un problema asociado con los compost inmaduros, ya que pueden contener metales pesados, amoníaco y/o compuestos orgánicos de bajo peso molecular que pueden reducir la germinación de semillas además de inhibir el desarrollo y crecimiento de la raíz.

Tang *et al.* (2006) afirman que un compost con valores de índice de germinación (IG) superiores al 80 % se encuentra libre de fitotoxinas considerando que ya se ha alcanzado su completa madurez. Sin embargo, el uso del valor de IG debe ser interpretado con precaución debido que su resultado se ve afectado por el tipo de semilla empleada y la tasa de extracción aplicada.

Por otra parte, el crecimiento de la raíz de las semillas germinadas se puede analizar a través del estudio de la longitud media radicular, la cual ofrece información del crecimiento y desarrollo en presencia y ausencia del elemento metálico, cuyo comportamiento se observa en la Figura 7, en el que se expone mayor crecimiento de la semilla en el ambiente del compost de cacao sin cadmio, aumentando proporcionalmente la concentración del extracto utilizado. Contrario a esto, ocurre en el caso del crecimiento de las semillas incubadas con diferentes proporciones de extractos de compost de cacao enriquecido con cadmio, resultados que indican un menor crecimiento en el extracto más diluido comparado a los extractos de mayor concentración de la enmienda (1:5 y 1:10), los cuales no presentaron diferencias entre sí.

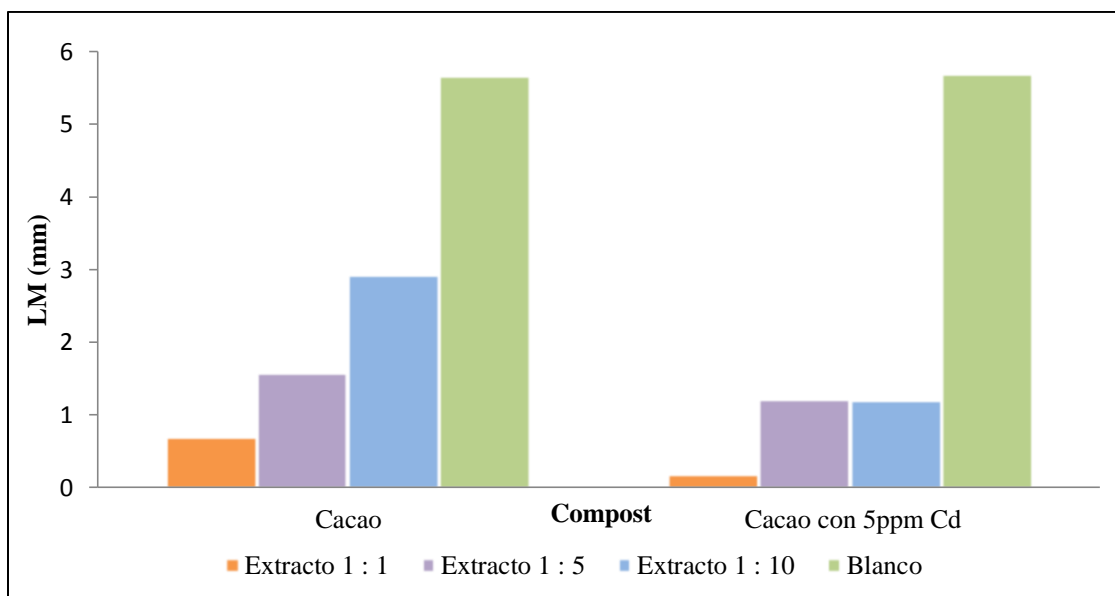


Figura 7. Longitud Media de la Radícula (LM) obtenido mediante pruebas de germinación. Análisis comparativo entre el compost de cacao y compost de cacao enriquecido con 5 mg de Cd por kg de compost.

Un comportamiento similar lo obtuvo Bagur *et al.* (2011) en su estudio para evaluar la fitotoxicidad de metaloides (As, Cu, Mn, Pb y Zn) mediante bioensayos con semillas de Lechuga (*Lactuca sativa L.*) como planta indicadora, en extractos de suelos saturados en agua de un sitio minero abandonado, obtuvieron distribución asimétrica y gran variabilidad entre los resultados del índice de germinación y la medida de longitud de las raíces, atribuido a un “efecto barrera”, que actúa acumulando formas de metales solubles a través de los procesos de transporte posteriores, concluyendo que para evaluar la fitotoxicidad moderada/baja de suelos contaminados con metales pesados, resulta más eficaz y preciso si se basa en la medidas del alargamiento de la raíz germinada en lugar de la cantidad de semillas germinadas.

La germinación se considera exitosa cuando la longitud de las raíces alcanza 3 mm, sin embargo, Zucconi *et al.* (1981b), destaca que tanto la germinación como el desarrollo radicular de un cultivo son influenciados por cualquier sustancia tóxica, siendo generalmente más sensible el desarrollo de las raíces que la germinación de la semilla.

Una demostración de esto se observa en el trabajo publicado por Charles *et al.* (2011) para evaluar el impacto de efluentes industriales de cuatro empresas de tratamiento distintas, sobre la actividad agrícola. Para ello realizaron ensayos de germinación utilizando semillas de lechuga (*Lactuca Sativa L.*) concluyendo que las mezclas de metales son más tóxicas que los metales considerados individualmente, por separado, y que el efluente industrial real que contenían varios elementos metálicos, era más tóxico que las soluciones sintéticas utilizadas para realizar un análisis comparativo. Dicho estudio demostró cómo afecta el crecimiento y desarrollo radicular de vegetales, especialmente lechuga, la presencia de diferentes elementos tóxicos actuando conjuntamente en un mismo recinto.

Aunque en ésta investigación no se hizo análisis de la relación cadmio-zinc, éste es otro factor importante señalar para explicar la influencia de metales pesados como el cadmio sobre el crecimiento radicular, y viene dado por el efecto que provoca sobre la germinación de semillas y cultivos la influencia de esa relación, ya que el cadmio y el zinc son químicamente similares y por lo tanto, compiten entre sí por los sitios de absorción radicular. Asimismo, lo manifiesta Zare *et al.* (2018) al destacar la influencia existente entre en zinc y cadmio debidos a la semejanza periódica entre ambos metales, ya que compiten por la absorción simplástica y apoplástica de la raíz, almacenamiento vacuolar por las células de la raíz, translocación a través del floema y la acumulación de elementos en las partes comestibles del vegetal. Por ello, la concentración de Zn disponible en la planta es un factor preponderante al momento de fijar criterios para reducir en gran medida la absorción de cadmio por las raíces de las plantas.

En la investigación desarrollada por Zare *et al.* (2018), resaltan el efecto de la relación Cd-Zn para evaluar la disponibilidad de Cd sobre cultivos de hortalizas de hojas, como la lechuga, en suelos contaminados debido a que este tipo de cultivo presenta mayor gradiente de disponibilidad a metales pesados.

En otra investigación dirigida por Rizwan *et al.* (2019) en el que recopilan estudios realizados por otros autores, demuestran que el papel del Zn en la acumulación de Cd por cultivos, es muy controvertido y depende de varios factores, en lo que se incluye las concentraciones de Cd y Zn en el medio, el tiempo de exposición, la especie y genotipos de plantas, y las condiciones de crecimiento.

Tomando en cuenta la especie y genotipo de planta, hay estudios que revelan la influencia de la capacidad de absorción de metales pesados por vegetales en suelos con diferentes pH, contenidos de arcilla y materia orgánica.

Como ejemplo de esta influencia, se tiene el trabajo realizado por Prieto *et al.* (2009) para evaluar la capacidad de absorción de Zn y Pb por vegetales cultivados en dos suelos con características y propiedades distintas. Para ello, añadieron de manera intencional concentraciones de los metales, con el propósito de determinar la capacidad de absorción de estos elementos en cada tipo de suelo, sembrando lechuga y después de cosechar, se evaluaron nuevamente los suelos cuyos resultados mostraron una disminución de la concentración de los metales, quedando en manifiesto la capacidad de absorción de cultivos como la lechuga para absorber dichos metales.

Por otra parte, existe una estrecha relación entre la germinación y el crecimiento radicular con los valores de propiedades físicas y químicas como el pH y la conductividad ya que un material compostado con altos valores de pH y conductividad a menudo, pueden ser un indicativo de la presencia de patógenos y altos niveles de sales disueltas que pueden representar un riesgo para el desarrollo de los cultivos.

Observando los resultados obtenidos en las pruebas de fitotoxicidad y considerando los valores de pH y conductividad eléctrica (Tabla 7), se puede decir que existe una relación entre la concentración de sales y el grado de germinación, el cual se reduce por efecto de dilución en ambos casos (compost de cacao con cadmio y sin cadmio).

En el siguiente apartado, el análisis de la determinación de la concentración de cadmio mediante la técnica espectroscópica de absorción atómica con atomización electrotérmica en horno de grafito, de las muestras compuestas de compost de cacao y suelo del Campo Experimental San Juan de Lagunillas (antes descrito) enriquecido a lo largo de 240 días.

Determinación de cadmio

Para la determinación de la concentración de cadmio mediante la técnica de espectroscopia de absorción con atomización electrotérmica en horno de grafito se optimizaron previamente todos los parámetros de funcionamiento del equipo por recomendación del fabricante los cuales se observan en la Tabla 11.

Tabla 11. *Parámetros optimizados en el equipo de espectroscopia de absorción atómica con atomización electrotérmica (en horno de grafito)*

Parámetro	Espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 600
Corrector de Fondo	Corrector de fondo Zeeman, campo magnético, calentamiento longitudinal en horno de grafito calentado transversalmente
Fuente	Lámpara de cátodo hueco
Corriente de la lámpara	7 mA
Volumen de inyección de la muestra	20 µL
Modo de medida	Área de pico
Longitud de onda del analito	228,8 nm
Modificador utilizado para la matriz	Pd
Volumen de modificador	10 µg; volumen de inyección 10 µL

Por otra parte, en la Tabla 12, se presenta el programa de calentamiento para la determinación de cadmio.

Tabla 12. *Programa de calentamiento optimizado*

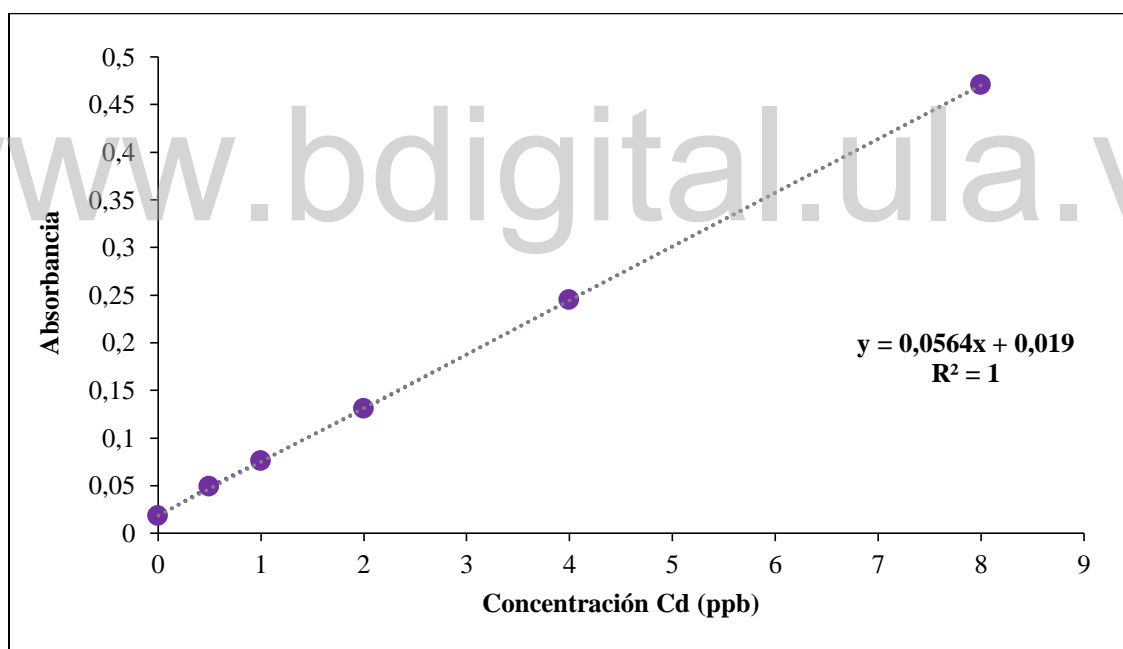
Etapas	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de espera (s)	Flujo de gas (mL/min)
Secado	110	1	30	250
Secado	130	15	30	250
Pirólisis	400	10	30	250
Atomización	1400	0	5	0
Limpieza	2450	1	3	250

En la Tabla 13, se presentan los resultados del estudio de control estadístico a través de las diferentes curvas de calibración en condiciones variadas, tales como preparación ascendente, descendente y al azar. Para ello se ha evaluado los parámetros estadísticos más relevantes y de uso práctico con fines analítico, tales como promedio, desviación estándar y coeficiente de variación.

Tabla 13. *Curvas de calibración analizadas*

Concentración de Cd (ppb)	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Media	DESV.ST	C.V
0	0,018	0,0176	0,018	0,018	0,0179	0,0002	1,1173
0,5	0,0482	0,0487	0,0489	0,049	0,0487	0,0004	0,7212
1	0,0755	0,0759	0,0769	0,0759	0,0761	0,0006	0,7853
2	0,133	0,1277	0,13	0,131	0,1304	0,0022	1,6895
4	0,2409	0,2453	0,2469	0,2455	0,2447	0,0026	1,0625
8	0,4752	0,467	0,469	0,47	0,4703	0,0035	0,7435
R²	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999		
m	0,0569	0,0561	0,0563	0,0564	0,0564		
b	0,0182	0,0188	0,0196	0,0193	0,0189		

El coeficiente de variación (CV) obtenido presentó valores menores a 2 %, lo que indica que el método y técnica aplicado para la determinación de cadmio está bajo control estadístico, siguiendo el análisis estadístico de Romero *et al.* (2017) y de SERNAPESCA (2018). A continuación, en la Figura 8 se presenta la curva de calibración del promedio de las curvas analizadas descritas en la Tabla 13.

**Figura 8.** Curva de calibración para la determinación de cadmio en muestras de compost y suelos.

Luego de la optimización de todos los parámetros del equipo se procedió a la determinación de la concentración de cadmio hidrosoluble de cada una de las extracciones de suelo del Campo Experimental San Juan de Lagunillas del INIA-Mérida, enriquecido con 5 mg/kg de suelo, tratado con compost de cacao durante 240 días.

El análisis secuencial para la determinación de concentraciones de cadmio que queda disponible en el suelo tratado con compost de cacao tuvo gran variabilidad a lo largo de 240

días de incubación de la muestra. Como se observa en la Figura 9, a los primeros 7 días de incubación, el cadmio hidrosoluble tuvo un comportamiento similar en el suelo aun cuando la relación compost y suelo era distinta. Transcurrido 15 días de incubación, la concentración de cadmio disponible disminuyó a la mitad de la obtenida inicialmente. Sin embargo a los 30 días de incubación, la concentración del metal hidrosoluble en todas las relaciones de enmienda:suelo se incrementó significativamente, observando un comportamiento muy variable entre sí y resaltando el aumento de la disponibilidad de cadmio en la extracción 2:10, la cual superó la concentración obtenida a los 7 días de incubación. Completado los 60 días de incubación la disponibilidad de cadmio disminuyó nuevamente. Finalmente, a los 240 días de incubación se incrementa la disponibilidad de cadmio con un comportamiento creciente con respecto de las extracciones 1:10; 2:10 y 3:10 respectivamente. El comportamiento discontinuo y variable, de la absorción del elemento metálico puede ser atribuido a los procesos complejos que ocurre en la solución del suelo y materia orgánica, aunado a la presencia de un agente externo como el cadmio.

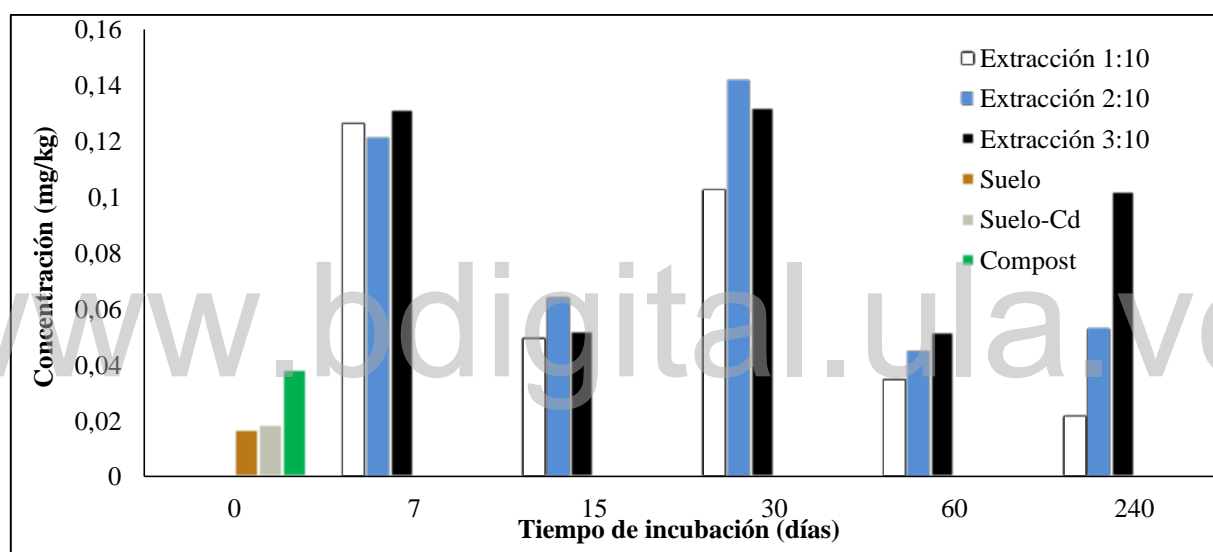


Figura 9. Determinación de cadmio hidrosoluble en distintas extracciones de muestra compuestas de compost de cacao y suelo San Juan enriquecido con 5 mg/kg de Cd.

Cabe destacar que no se encuentra hallazgos sobre el efecto del compost de cacao contaminado con metales pesados en suelos, con los cuales hacer un análisis comparativo. Sin embargo, hay evidencia de un comportamiento similar con materiales y fertilizantes orgánicos de otro origen y naturaleza los cuales dependen de factores asociados al pH y conductividad eléctrica, agentes biológicos, tiempo de contacto, entre otros, de los cuales se hace mención más adelante.

Por otra parte, la respuesta obtenida por la concentración de cadmio disponible en el suelo del Campo Experimental San Juan de Lagunillas en su estado natural y enriquecido con Cd, cuyos resultados no marcan una diferencia entre sí, se infiere que, debido a las características del suelo antes discutidas, este contribuye por sí solo, a la absorción de cadmio, inmovilizándolo y haciendo que esté menos disponible para las plantas. Sin embargo, el comportamiento del suelo en presencia del compost de cacao es contrario, debido a que las concentraciones del metal hidrosoluble en cada extracción, a lo largo de

240 días de incubación, son considerablemente mayores, lo cual indica que existen interacciones entre el cadmio y la materia orgánica suministrada al suelo, bajo condiciones de laboratorio.

En estudios similares Bravo *et al.* (2014) obtuvieron una respuesta parecida en suelos altoandinos con diferentes usos agrícolas, que presentaron alta capacidad de adsorción de cadmio, siendo superior el suelo cultivado con papa (98,66 %), hecho que atribuyeron a altos porcentajes de materia orgánica humificada y la relación de humificación, ya que la mayor parte del carbono orgánico en el suelo está representado por sustancias húmicas con gran capacidad para absorber este elemento, formando complejos estables. Estos suelos presentaron pH alcalino, alto contenido de arena y bajo en arcillas y alta capacidad de intercambio catiónico.

Para Loftis *et al.* (2005), en suelos con características parecidas a las del suelo en estudio, la composición de la materia orgánica y la fase mineral del suelo, al igual que el pH, tienen efectos significativos en la adsorción de Cd, suelos con altos contenidos de materia orgánica u óxidos de hierro adsorben más Cd que los que tienen grandes cantidades de arcillas tipo 2:1, no obstante, presentan alta CIC.

Las concentraciones de cadmio hidrosoluble en cada una de las muestras se puede observar con mayor claridad mediante una perspectiva individual de cada extracción (1:10; 2:10 y 3:10) correspondiente a la determinación de cadmio hidrosoluble, en las Figuras 10, 11 y 12 respectivamente.

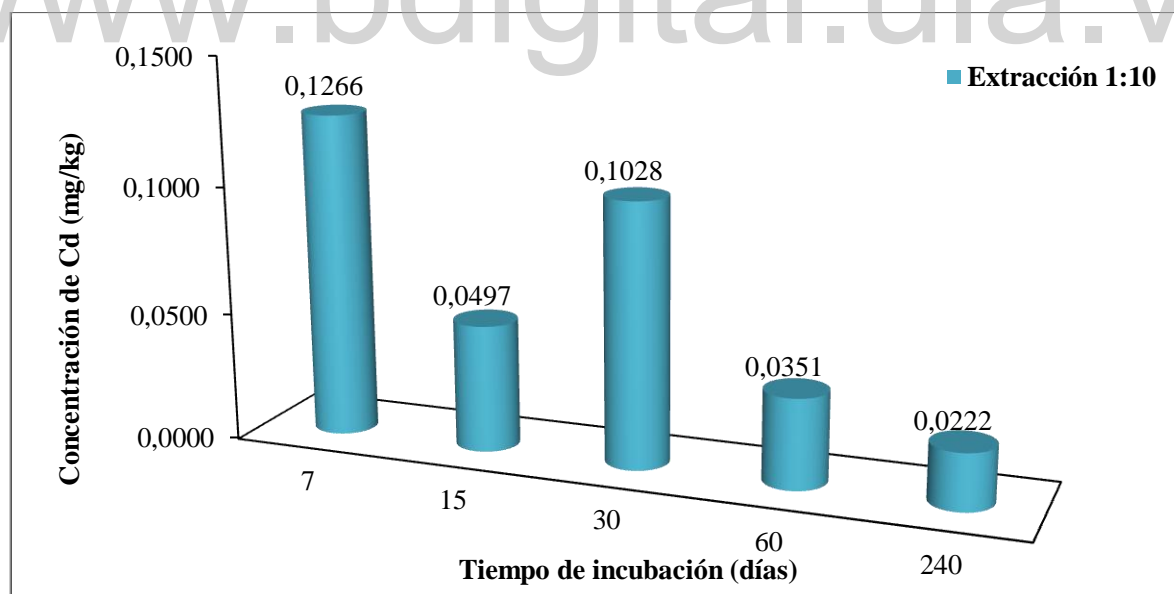


Figura 10. Determinación de Cd hidrosoluble a los 7; 15; 30; 60; y 240 días de incubación de la muestra compuesta de compost de cacao y suelo de San Juan en una relación 1:10.

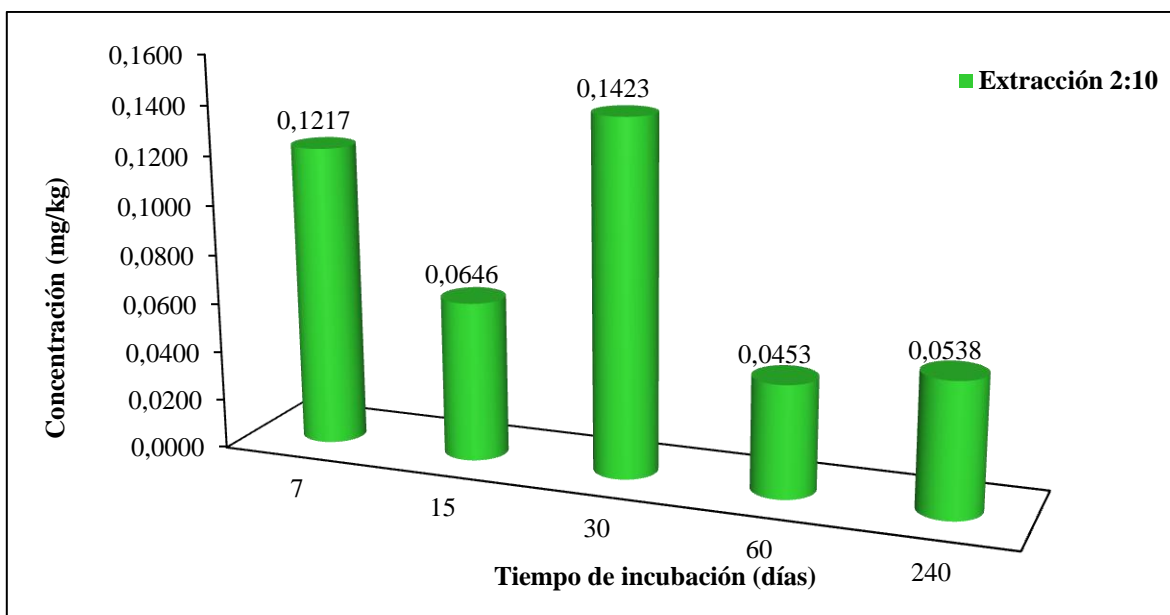


Figura 11. Determinación de Cd hidrosoluble a los 7; 15; 30; 60 y 240 días de incubación de la muestra compuesta de compost de cacao y suelo de San Juan en una relación 2:10.

Como se puede ver en todos los casos, la determinación a los 30 días de incubación, no sigue la tendencia, la cual indica que es una reducción de la concentración de cadmio hidrosoluble, excepto el caso de la muestra a 240 día en el extracto 3:10 (Figura 8), donde se ha conseguido una concentración de cadmio superior a la tendencia. Dado que el estudio es bajo un protocolo de incubación, no se puede aplicar algún estudio estadístico que permita que permita evaluar estos resultados en este punto (30 días).

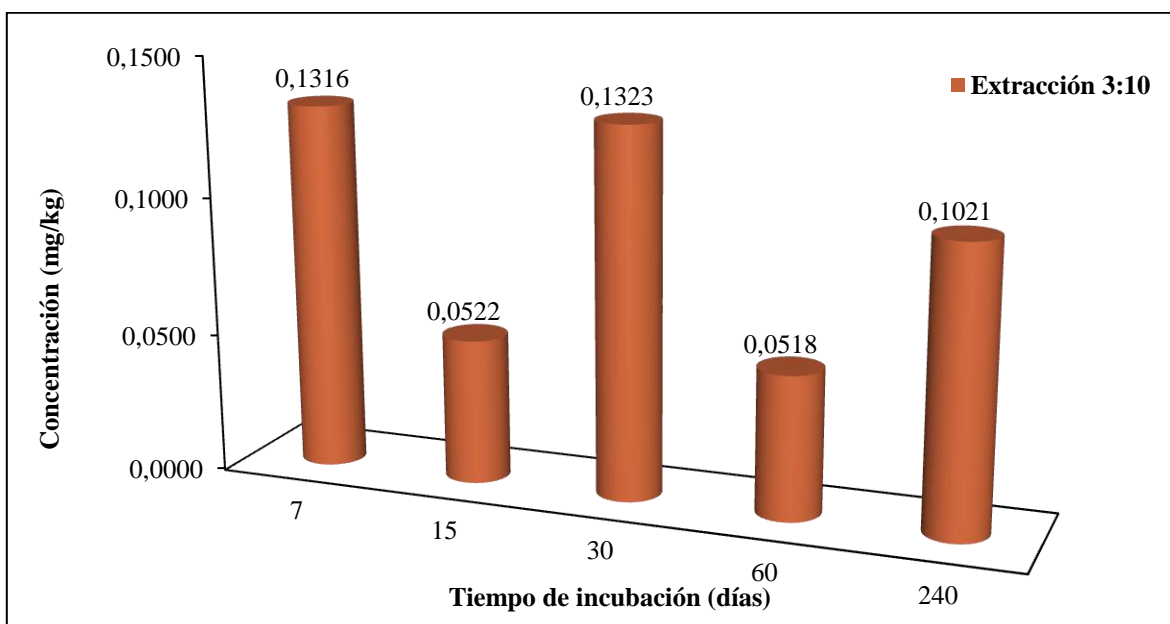


Figura 12. Determinación de Cd hidrosoluble a los 7; 15; 30; 60 y 240 días de incubación de la muestra compuesta de compost de cacao y suelo de San Juan en una relación 3:10.

Comparando el valor de la concentración de cadmio en el compost de cacao sin enriquecer con dicho metal, con el valor obtenido del mismo compost enriquecido con 5 mg de Cd por kilogramo de muestra se puede observar que se logró recuperar el total de la concentración de cadmio más lo que contenía inicialmente la enmienda compostada (110 % de recuperación), valores que se observan en la Tabla 15.

Tabla 14. Resultados de la determinación de cadmio hidrosoluble y en medio ácido (digestión ácida) del suelo del Campo Experimental San Juan de Lagunillas y del compost de cacao, enriquecidas y no enriquecidas con 5 mg/kg de Cd.

Matriz	Cd mg/kg Hidrosoluble	% R	Cd mg/kg Digestión ácida	% R
Suelo	0,0171	N/A	0,5250	N/A
Suelo-Cd	0,0189	0,3784	3,3096	66,1929
Compost	0,0385	N/A	0,6826	N/A
Compost-Cd	N/A	N/A	5,5152	110,3048

% R: porcentaje de recuperación

Por otra parte, en cuanto al suelo del Campo Experimental San Juan de Lagunillas, de acuerdo a los resultados expuestos en la Tabla 9, el método utilizado indica que existe una concentración importante de cadmio en el mismo, la cual debe ser estudiada con fines de toxicidad, además de las posibles interacciones con otros elementos como Zn y Cu, por ejemplo. Se ha conseguido que después del enriquecimiento del suelo con 5 mg/kg de cadmio, el bajo porcentaje de recuperación del elemento en la digestión ácida, indica que existe interacción entre el suelo y el Cd (al menos en condiciones de laboratorio, caso particular de esta investigación). Esto a su vez indica que la fracción mineral del suelo inmoviliza el cadmio agregado, puesto que el proceso de digestión no permite la disponibilidad del mismo. Lo que indica que dicha interacción entre el cadmio y la materia orgánica, se debe exclusivamente a la materia orgánica del suelo (MOS).

En este sentido, Clemente y Bernal (2006) señalan que la fracción orgánica más estable, a la vez más resistente a la mineralización, en general puede retener los metales pesados y en particular el Cd, en formas no disponibles, sin embargo, la materia orgánica del suelo puede tener efectos opuestos sobre la adsorción de este elemento, la fracción soluble logra acomplejarlo, facilita su movilidad en el suelo y al mineralizarse permite mayor disponibilidad para las plantas. En su trabajo de investigación sobre el potencial de remediación de los ácidos húmicos extraídos de materiales orgánicos, sobre dos tipos de suelos contaminados con metales pesados observaron que el ácido húmico podría aumentar la concentración disponible de metales pesados como el Cu por presentar mayor movilidad debido a su interacción con los ácidos húmicos en el compost. Dicha actividad es de sumo interés como ya se señaló y tema de estudio de futuras investigaciones.

Con respecto de los resultados obtenidos en la determinación de cadmio mediante digestión ácida en el suelo del Campo Experimental San Juan de Lagunillas, enriquecidos y no enriquecidos con cadmio, el porcentaje de recuperación representó sólo un 66 % del total,

lo que pone en manifiesto las formas extraíbles de metales pesados como el cadmio en matrices tan complejas como el suelo.

Asimismo, Borggaard *et al.* (2019) explican que los metales pesados totales del suelo son a menudo considerados pseudo totales determinados por extracción con ácidos fuertes como ácido nítrico, que disuelve los metales pesados presentes principalmente en carbonatos, óxidos y humus. Sin embargo, los metales pesados extraíbles y no extraíbles no es clara del todo, como lo indica la disolución parcial (meteorización) de los silicatos del suelo incluso por la materia orgánica disuelta. Por ésta razón, se debe considerar que los metales pesados del suelo existen en una forma continua de solubilidad que va desde formas fácilmente extraíbles a no extraíbles. Esta afirmación también puede aplicarse al suelo del Campo Experimental San Juan de Lagunillas, dada las características que presenta de pH, C.E y CIC, entre otras.

Tomando en cuenta todo lo explicado detalladamente en los párrafos anteriores, es posible inferir que existe una relación estrecha entre los resultados obtenidos tanto en la caracterización del compost de cacao a través de la determinación de sus propiedades físicoquímicas y biológicas; como de los resultados obtenidos de la concentración de cadmio hidrosoluble extraído de las muestras incubadas de compost – suelo. Debido a la ambigüedad existente en los hallazgos reportados en la literatura, resulta una necesidad realizar un análisis individual de cada propiedad estudiada y la influencia que ejerce cada una de ellas sobre los resultados finales obtenidos y en futuras investigaciones previo a un fraccionamiento y caracterización de la materia orgánica, tanto del suelo del Campo Experimental San Juan de Lagunillas como del compost de cacao.

Influencia del pH y de la capacidad de intercambio catiónico

Considerando la influencia de un pH alcalino y la alta capacidad de intercambio catiónico del compost de cacao, es posible deducir que los valores obtenidos en la determinación de éstos parámetros, contribuyeron a la disociación de complejos, producto de la unión del metal a ligandos orgánicos de la sustancias húmicas que constituyen la materia orgánica de la enmienda, provocando la movilidad y disponibilidad del metal independientemente del criterio de relación de compost de cacao:suelo que se haya aplicado.

Para Jiang *et al.* (2012) un aumento del pH puede disminuir el efecto protón y el número de compuestos de cargas negativas en el suelo (minerales arcillosos, óxidos hidratados y materia orgánica) aumentaría, produciendo modificación en la forma de adsorción de metales pesados, cambiando desde la adsorción electrostática (fuerzas de unión débiles) hasta una adsorción específica (fuerzas de unión más fuertes).

Según Poulin *et al.*, (2017) a un pH alto, las propiedades de la materia orgánica disuelta y las del complejo formado entre el metal pesado y MOD (peso molecular, aromaticidad, hidrofiliidad, hidrofobicidad) podría reemplazar el efecto protón en el control de las cantidades de metales pesados absorbidos.

Sin embargo, existen hallazgos que muestra como el efecto del pH sobre la materia orgánica disuelta marca efectos amortiguadores ácido-base debido a la gran cantidad de grupos activos complejos en la materia orgánica disuelta (MOD). Asimismo, Bogusz *et al.*,

(2017) manifiestan que dichos grupos activos proporcionan muchos sitios de unión, lo que se esclarece con el fraccionamiento y caracterización de la materia orgánica, esto significa que la cantidad de una especie que podría absorberse en la MOD no varía considerablemente a medida que cambia el pH. Lo descrito por Bogusz *et al.*, (2017) explica el hecho de que las diferencias entre los valores de pH medidos del suelo y del compost siendo ambos débilmente alcalinos, no representan un impedimento para que el cadmio se encuentre disponible.

En ése sentido, Jiang *et al.* (2012), afirman también que los protones pueden competir con los metales pesados para combinarse con los sitios de unión en el suelo y de esa manera inhibir la adsorción de metales pesados.

La influencia del pH también supone una relación estrecha a la naturaleza del metal, debido a la existencia de un rango crítico de pH para diferentes metales.

Soares *et al.* (2011) destacan un rango crítico de pH para cada metal, por lo general, menor a 2 unidades y es conocido como borde de adsorción que se caracteriza por un aumento rápido de la absorción de metales.

De la misma manera explican Loganathan *et al.* (2012) destacando la existencia de un borde de adsorción del suelo para metales pesados como Cd, Pb y Zn que se encuentra en el intervalo de pH entre 4 y 6, con la salvedad del cadmio que se encuentra ligeramente más bajo que los demás.

Estudios realizados por Yi *et al.* (2019) para evaluar el efecto de la bioturbación y bioirrigación para removilizar materia orgánica y metales pesados como talio, cadmio, cobre y zinc; que estaban previamente enterrados en sedimentos, encontraron que los compuestos hidrófilos de bajo peso molecular forman fácilmente complejos con metales pesados, como ocurre en el caso de la interacción entre la materia orgánica disuelta de carácter hidrofílica de bajo peso molecular y metales pesados en el suelo, haciendo que los metales pesados sean más solubles y móviles. Estos tipos de compuestos podrían formar complejos solubles con los metales pesados y estos a su vez compiten con partículas por los puntos de unión en la superficie de los suelos, disminuyendo la capacidad de adsorción del suelo para elementos potencialmente tóxicos como el Cd y Hg, produciendo el aumento migratorio de estos metales pesados. Algo muy similar a lo que puede estar ocurriendo en el compost de cacao y el suelo del Campo Experimental San Juan de Lagunillas del INIA-Mérida.

El estudio realizado por Wang, Peng *et al.* (2020) para evaluar el efecto de la materia orgánica disuelta sobre el comportamiento de adsorción-desorción y biodisponibilidad de Cd y Hg en un sistema planta-suelo empleando diferentes enmiendas orgánicas sobre suelos incubados con dichos metales pesados determinaron que el Cd era más biodisponible en el sistema planta-suelo a través de la fracción intercambiable dependiendo del material orgánico empleado, ya que el resultado obtenido se atribuye a la presencia dominante de componentes de bajo peso molecular y menos carácter aromático en los compost de paja y estiércol de cerdo.

Huang *et al.* (2017) destacan que los sorbentes orgánicos modifican el pH y la CIC del suelo influyendo sobre la movilidad de los metales pesados. Asimismo manifiestan Amoah *et al.* (2020) en su investigación para evaluar la eficacia del biocarbón de virutas de madera y los residuos de carbón marrón como absorbentes estables para la reducción de Cd, Pb y Zn biodisponibles en el suelo, observaron que los sorbentes orgánicos modificaron el pH y la CIC del suelo influyendo en la movilidad de los metales pesados, destacando que la transferencia de los cationes de la solución a la fase sólida del suelo se relacionó a procesos como adsorción física, coprecipitación superficial (con carbonatos, fosfatos o silicatos), intercambio iónico y formación compleja con grupos funcionales. Infirieron en un consenso gradual de que el uso de la notación de pH no proporciona una evaluación cuantitativa adecuada de la actividad de los iones de hidrógeno en el suelo. Por ende, en cada tratamiento, la concentración de iones de hidrógeno se convirtió a pH y se utilizó para establecer correlaciones entre el estado ácido-base y la concentración de metales pesados biodisponible en las fracciones del suelo. Sin embargo, queda claro que el pH del suelo determina la interacción entre los metales pesados, los coloides del suelo y la materia orgánica.

Por otra parte, Smolders *et al.* (2013) afirman que la presencia de niveles altos de carbonato de calcio y alcalinidad en suelos calcáreos puede conducir a la coprecipitación de iones de cadmio con hidróxidos principales o carbonatos de calcio que pueden inmovilizar y estabilizar el Cd pudiendo reducir su concentración en la solución del suelo. En este caso pese a que el pH del suelo del Campo Experimental San Juan de Lagunillas tiene pH mayor a 8, este efecto no se ha observado. Por ésta razón, para Raiesi y Dayani (2020) resulta difícil dividir el efecto del pH del efecto de la materia orgánica del suelo *per se* a la movilidad y toxicidad del Cd en suelos altamente calcáreos, porque generalmente ocurren al mismo tiempo.

Influencia de la materia orgánica y su transformación

Para Walker *et al.* (2004) las enmiendas orgánicas del suelo han sido utilizadas ampliamente para inmovilizar los metales pesados del suelo cambiando la especiación de las formas biodisponibles inicialmente, es decir, metales libres, a formas menos biodisponibles como fracciones asociadas con materia orgánica, óxidos metálicos o carbonatos. El efecto residual de las enmiendas orgánicas debe tomarse en consideración sobre la solubilidad de los metales pesados debido a que la materia orgánica puede sufrir transformaciones a lo largo del tiempo.

La extracción de los metales como contaminantes del suelo, depende, además de factores como pH, CIC, CE, contenido inicial de materia orgánica, tipo de suelo y tasa de transformación de la materia orgánica a lo largo del tiempo. Haciendo énfasis en lo último, la producción de muchas sustancias orgánicas diferentes puede dar como resultado la adición de una única enmienda orgánica, debido a la descomposición de la materia orgánica con el tiempo, lo que puede conllevar a la liberación de ácidos orgánicos que alteran la disponibilidad de los metales.

Asimismo lo consideran Lwin *et al.* (2018) y Martínez *et al.* (2003), destacando que la descomposición de la materia orgánica se asocia con el aumento de carbono orgánico disponible, acción que se correlaciona positivamente con la liberación de metales.

Existen estudios que señalan el efecto negativo de algunos abonos orgánicos para enmendar suelos contaminados con metaloides, haciendo que la movilidad y disponibilidad de estos aumenten, especialmente elementos tóxicos como el arsénico, tal es el caso de la investigación desarrollada por Hartley *et al.* (2010), en el que emplearon compost de desechos verdes, observando que la aplicación de la enmienda sobre el suelo, aumentó la concentración de arsénico disponible, asociado al aumento del carbono orgánico disuelto.

Según Cao *et al.* (2003), el fraccionamiento se ha utilizado ampliamente para evaluar la movilidad y biodisponibilidad de los metales pesados en suelos, un ejemplo de esto lo representa su investigación realizada en Jacksonville, Florida, en el que observaron un efecto negativo de una enmienda fosfato – ácido fosfórico sobre la absorción de metales pesados en suelos contaminados, encontrando que el Zn y Cu disponibles se asociaron a fracciones de óxido de hierro y manganeso en un 51 y 32 % respectivamente.

Por otra parte, Thangarajan *et al.* (2013) observaron grandes aumentos en las concentraciones de As en suelos enmendados con compost, debido al carbono orgánico disponible que compite con el As por los sitios de sorción y una cantidad significativa de componentes solubles de P que desplazó al As de los sitios de unión orgánicos e inorgánicos.

Para Owsianiak *et al.* (2015) los metales pesados absorbidos por sólidos del suelo, tienen una estrecha relación con el tiempo de contacto, considerándose un factor importante para la extractabilidad de éstos elementos tóxicos.

De la misma manera, ésta dependencia la observaron Borggaard *et al.* (2019) en su trabajo desarrollado para evaluar la efectividad de plantas fitorremediadoras y enmiendas orgánicas en la extracción de múltiples elementos metálicos altamente tóxicos, en el que las cantidades de Cu, Ni, y Zn extraídos de muestras de suelos enriquecidos con dichos elementos, permanecieron en contacto con el suelo durante 1, 12 y 24 meses, obteniendo disminución de la concentración acorde transcurría el tiempo de incubación.

El trabajo de investigación realizado por Amoah *et al.* (2020) en el que utilizaron diferentes enmiendas orgánicas para tratar suelos contaminados con metales pesados, obtuvieron resultados distintos en los materiales seleccionados durante el tiempo de incubación. Haciendo particular referencia a la enmienda de estiércol de corral, se liberó metales pesados a la solución del suelo luego de un período inicial de inmovilización, respuesta que fue atribuida a una mayor tasa de descomposición de MO y la formación de complejos organometálicos solubles mediada por el agotamiento de oxígeno y las condiciones redox del suelo.

En otro estudio, realizado por Aziz *et al.* (2017) en el que evaluaron el efecto del uso de enmiendas orgánicas como estiércol de corral para la retención de metales pesados en suelos contaminados, destacan que el pH del suelo se vio afectado significativamente por la naturaleza del material y el tiempo durante el estudio. El pH disminuyó con la aplicación de la enmienda aparentemente debido a la descomposición de la materia orgánica en ácidos húmicos y fúlvicos. Deducen que al disminuir el pH del suelo, los metales Ni y Zn deben competir con los iones H^{+1} y Al^{+3} en los sitios de intercambio, aumentando la solubilidad

de estos metales en la solución del suelo y en consecuencia aumenta la proporción de iones metálicos libres de alta disponibilidad en la solución del suelo.

Influencia del tiempo de contacto

El tiempo de exposición del metal en el sistema suelo – planta se encuentra estrechamente relacionado a todos los factores antes descritos, por lo que se hace difícil separarlos. Sin embargo, el reporte de algunos autores aborda este factor de manera individual.

Kim *et al.* (2003) en su estudio para evaluar los factores que afectan la extracción de plomo con fertilizantes orgánicos e inorgánicos como EDTA en suelos contaminados con plomo, señala la influencia del tiempo de incubación del agente remediador con el suelo en la fijación del metal pesado y en consecuencia sobre la extractabilidad, que se logra gracias a la recristalización del metal pesado por la precipitación, coprecipitación y/o difusión del metal pesado en sólidos del suelo.

Sánchez *et al.* (2017) en su estudio de la evolución del contenido de mercurio en suelos agrícolas debido a la aplicación de fertilizantes orgánicos y minerales, señalan que la aplicación a largo plazo de fertilizantes orgánicos puede aumentar las actividades de metales pesados en el suelo, promoviendo su movilidad y biodisponibilidad.

Por otra parte, con la descomposición de la materia orgánica se produce una disminución del área superficial y la capacidad de intercambio catiónico lo que se traduce en un aumento en la liberación de metales pesados. Asimismo lo describe Lwin *et al.* (2018), al destacar que la descomposición de la materia orgánica afecta el área superficial en los sitios de intercambio, por tal razón la estabilidad y naturaleza de las enmiendas orgánicas son importantes para determinar la extracción a largo plazo de metales pesados entre la solución y la fase sólida del suelo, resaltando además, la importancia de evaluar la naturaleza y estabilidad de los absorbentes orgánicos y la necesidad de ser críticos al momento de seleccionar criterios para su aplicación durante tiempo prolongado sobre suelos contaminados con elementos metálicos potencialmente tóxicos.

En este sentido, el periodo de contacto del cadmio en el compost de desechos de cacao bajo condiciones de laboratorio, es un parámetro importante a considerar, una vez el material este estable y maduro, a fin de evaluar la interacción de la materia orgánica y el metal y posteriormente extender esta evaluación a campo.

Otros factores

Existen otros factores que influyen sobre la disponibilidad de metales pasados y se relacionan a la presencia de microorganismos del suelo debido a la capacidad que tienen algunos para coexistir en presencia de agentes externos como metales potencialmente tóxicos. Para Crowther *et al.* (2019) los microorganismos son capaces de contribuir con la materia orgánica disuelta que afecta la migración y transformación de metales pesados.

Por otra parte, la influencia del efecto de las propiedades intrínseca del metal sobre la absorción o desorción del cadmio se relaciona a las formas químicas en que se presenta en el suelo y la materia orgánica del mismo.

Un ejemplo de esto es explicado por Boggard *et al.* (2019) enfatizando el efecto de la naturaleza del metal sobre la absorción y desorción de cadmio, atribuyendo éste fenómeno a que generalmente el metal ingresa al suelo principalmente como compuestos solubles de Cd^{+2} y forma compuestos iónicos como CdOH^- , CdHCO_3^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4^{-2}$ y CdSO_4 en sedimentos o suelos. Los enlaces de estos tipos de compuestos son débiles lo que permite que el Cd pueda migrar fácilmente. También resaltan que los metales pesados pueden absorberse al suelo mediante sorción no específica través de complejación de enlaces coordinado de esfera exterior y mediante sorción específica a través de complejación de enlaces coordinado de esfera interna.

Tomando en consideración todo lo antes expuesto, fundamentado en los hallazgos y experiencias científicas de otros investigadores, resulta imperativo, realizar un estudio más profundo del compost de cacao para su utilización en diferentes tipos de suelos y de esa manera ampliar la ventana de posibilidades para el uso y aplicación de esta enmienda orgánica.

Como lo expresa Melgarejo *et al.* (1997), según su experiencia conociendo las ventajas de incorporar composts y humus de lombriz en la agricultura, es necesario evaluar su condición, pues de no cumplir algunos requerimientos de calidad, podrían causar efectos adversos en el suelo y las plantas tales como: la inmovilización del nitrógeno, la disminución de la concentración de oxígeno y por lo tanto una atmósfera fuertemente reductora al nivel de la rizósfera y la inhibición de la germinación de semillas por liberación de sustancias fitotóxicas. La evaluación de la calidad de tales productos es de gran importancia ya que son comercializados muchas veces como materiales con características excepcionales, cuya información sobre su fabricación, propiedades finales y usos se desconoce y en varios casos pueden ser distribuidos sin cumplir los requerimientos de madurez y estabilidad, ya que para dar por finalizado un proceso de compostaje, se toman en consideración principalmente aspectos de tipo organoléptico como el color, olor y textura al tacto del producto final, propiedades y características fisicoquímicas, actividad microbiana y propiedades y características bioquímicas (Zambrano, 2005).

CONCLUSIONES

1. La técnica instrumental de espectroscopía de absorción con atomización electrotérmica en horno de grafito utilizada para la determinación de metales pesados en muestras de suelo y compost de cacao, ofrece resultados satisfactorios para el análisis cuantitativo de elementos metálicos como cadmio.
2. Los valores obtenidos en la caracterización del compost a través de sus propiedades físicas, químicas y biológicas permitió establecer una línea base de estudio de la dinámica del cadmio en la enmienda, obteniéndose una estrecha relación con los resultados de la determinación de cadmio hidrosoluble en las muestras compuestas de suelo – compost.
3. El compost de cacao contribuyó a la disociación de complejos, que son producto de la unión del metal a ligandos orgánicos de la sustancias húmicas que constituyen la materia orgánica de la enmienda y del suelo, provocando la movilidad y disponibilidad del metal independientemente del criterio de relación de compost de cacao – suelo aplicado.
4. El compost de cacao inhibe fuertemente el crecimiento de cultivos de lechuga (*Lactuca sativa L.*) independientemente del criterio de proporcionalidad que se emplee de extractante para su aplicación; debido a la presencia de diversos compuestos en el material compostado interfiriendo en el desarrollo y crecimiento radicular de las semillas.
5. En la determinación de cadmio hidrosoluble de la muestra de suelo-compost de cacao incubada durante 240 días se observó un comportamiento discontinuo y variable de la absorción del elemento metálico, atribuido a los procesos complejos que ocurren en la solución del suelo – materia orgánica, aunado a la presencia de agentes interferentes en el material compostado.
6. El suelo del Campo Experimental San Juan de Lagunillas del INIA-Mérida, contribuye por sí solo, a la absorción de cadmio, inmovilizándolo y haciendo que esté menos disponible para las plantas, debido a las características físicas y químicas propias de éste suelo.
7. El efecto residual de las enmiendas orgánicas debe tomarse en consideración sobre la solubilidad de los metales pesados debido a que la materia orgánica puede sufrir transformaciones a lo largo del tiempo.
8. La extracción de los metales como contaminantes del suelo, depende, además de factores como pH, CIC y CE a lo largo del tiempo.
9. Emplear materia orgánica para enmendar suelos contaminados con metales pesados es un proceso complejo, debido a que puede depender de numerosos factores y variables tales como concentración, composición de la materia orgánica, características de la absorción del suelo, química de los metales pesados y varios factores y condiciones ambientales externas.

RECOMENDACIONES

- 1) Realizar un estudio más profundo del compost de cacao para su utilización en diferentes tipos de suelos y de esa manera ampliar la ventana de posibilidades para el uso y aplicación de esta enmienda orgánica.
- 2) Debido a que la descomposición de la materia orgánica se asocia con el aumento de carbono orgánico disponible, acción que se correlaciona positivamente con la liberación de metales, es recomendable determinar el fraccionamiento del carbono orgánico en la materia orgánica y especiar y caracterizar los diferentes compuestos obtenidos en el compost de cacao.
- 3) Realizar análisis de la relación cadmio-zinc y cadmio-cobre en el suelo enmendado, debido a que éste estudio puede ser un factor importante para explicar la influencia de metales pesados como el cadmio sobre el crecimiento radicular, por el efecto que induce sobre la germinación de semillas y cultivos la influencia de esa relación, ya que el cadmio, cobre y zinc presentan propiedades fisicoquímicas similares e interacciones bioquímicas que compiten entre sí por los sitios de absorción radicular.

www.bdigital.ula.ve

BIBLIOGRAFÍA

Adriano, D. (1986). *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-21510-5>

Alloway, B. (2012). Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. *Heavy Metals in Soils*, 11-50. https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_2

Amoah, C., Kwiatkowska, J., Szara, E., Thornton, S., Fenton, O., y Malina, G. (2020). Efficacy of Woodchip Biochar and Brown Coal Waste as Stable Sorbents for Abatement of Bioavailable Cadmium, Lead and Zinc in Soil. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(10), 515. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04885-4>

Awasthi, M.K., Pandey, A.K., Khan, J., Bundela, P.S., Wong, J.W.C., Selvam, A., (2014). Evaluation of thermophilic fungal consortium for organic municipal soil waste composting. *Bioresour. Technology*, 168, 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.048>

Awasthi, M. K., Selvam, A., Lai, K. M., y Wong, J. W. C. (2017). Critical evaluation of post-consumption food waste composting employing thermophilic bacterial consortium. *Bioresource Technology*, 245, 665–672. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.014>

Azevedo, M., Ferraciú, L. y Guimaraes, G. (2003). Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola*, 60(4), 793-806.

Aziz, M., Ahmad, H., Corwin, D., Sabir, M., Hakeem, K., y Öztürk, M. (2017). Influence of farmyard manure on retention and availability of nickel, zinc, and lead in metal-contaminated calcareous loam soils. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 25(3), 289-296. <https://doi.org/10.3846/16486897.2016.1254639>

Bagur, M., Estepa, C., Martín, F y Morales, S. (2011). Toxicity assessment using *Lactuca sativa* L. bioassay of the metal(loid)s As, Cu, Mn, Pb and Zn in soluble-in-water saturated soil extracts from an abandoned mining site. *Journal of Soils and Sediments*, 11, 281–289. <https://doi.org/10.1007/s11368-010-0285-4>

Beesley, L. y Marmiroli, M. 2011. The immobilization and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environ. Pollut.* 159, 474-480. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.10.016>

Beloso, M. (1991). *Estudio de la Gallinaza como fertilizante agrícola* [Tesis de doctorado no publicada]. Universidad de Santiago de Compostela.

Bogusz, A., Oleszczuk, P., y Dobrowolski, R. (2017). Adsorption and desorption of heavy metals by the sewage sludge and biochar-amended soil. *Environmental Geochemistry and Health*, 41, 1663-1674. <https://doi.org/10.1007/s10653-017-0036-1>

Borggaard, O., Holm, P., y Strobel, B. (2019). Potential of dissolved organic matter (DOM) to extract As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn from polluted soils: A review. *Geoderma*, 343, 235-246. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.02.041>

Bravo, R., Arboleda, P., y Martín, P. 2014. Efecto de la calidad de la materia orgánica asociada con el uso y manejo de suelos en la retención de cadmio, en sistemas altoandinos de Colombia. *Acta Agronómica*, 63(2), 159-169. <https://doi.org/10.15446/acag.v63n2.39569>

Bueno, R., y Fernández, J. (2019). La capacidad de intercambio catiónico del suelo: una bóveda de nutrición clave en la producción de alimentos. *Ámbito Investigativo*, 4(2), 6-12. <https://ciencia.lasalle.edu.co/cgi/viewcontent.cgi?article=1029&context=ai>

Cajal, A. (22 de agosto de 2017). *¿Cuál es la composición del suelo?*. Lifeder. <https://www.lifeder.com/composicion-del-suelo/>

Cao, X., Ma, L., y Schiralipour, A. (2003). Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyperaccumulator, *Pteris vittata* L. *Environmental Pollution*, 126(2), 157-167. [https://doi.org/10.1016/s0269-7491\(03\)00208-2](https://doi.org/10.1016/s0269-7491(03)00208-2)

Carrero, A. (2014). *Fraccionamiento de fósforo en un suelo cultivado con cacao, en la localidad de San Juan de Lagunillas, municipio Sucre del estado Mérida*. [Tesis de pregrado, no publicada]. Universidad de Los Andes.

CASAS, R. (2011). *El suelo de cultivo y las condiciones climáticas*. Ediciones Paraninfo.

Casanova, F. (1991). *Introducción a la ciencia del suelo*. Litopar.

CODEX Alimentarius (1995). *Norma general para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos*. CODEX STAN 193-1995. <https://goo.gl/XqGcyo>.

Chang, R., Guo, Q., Chen, Q., Bernal, M. P., Wang, Q., y Li, Y. (2019). Effect of initial material bulk density and easily-degraded organic matter content on temperature changes during composting of cucumber stalk. *Journal of Environmental Sciences*, 80, 306-315 <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.10.004>

Chacón, I., Gómez, C., y Márquez, V. (2007). Caracterización morfológica de frutos y almendras de plantas de cacao (*Theobroma cacao* L.) en la región suroccidental de Venezuela. *Rev. Fav. Agron. (LUZ)*, 24(1), 202-207. https://www.revfacagronluz.org.ve/PDF/supl_mayo_2007/v24supl35.pdf

Charles, J., Sancey, B., Morin, N., Badot, P., Degiorgi, F., Trunfio, G., y Crini, G. (2011). Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(7), 2057-2064. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.07.025>

Chukiwanka, L. (2018). *Validación de un método analítico por espectroscopia de absorción atómica para la determinación de cobre, molibdeno y hierro en muestras geológicas* [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de San Agustín]. <http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/5348>

Clemente, R. y Bernal, B. (2006). Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acids. *Chemosphere* 64(8), 1264 – 1273. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.058>

Correa, J. (2018). *Efecto de enmiendas cálcicas y orgánicas en la absorción de cadmio en plántones de cacao (Theobroma cacao L.) en la Región San Martín* [Tesis de pregrado no publicada]. Universidad Nacional de San Martín-Tarapoto.

Cortes, L., Bravo, I., Martin, F. y Menjivar, J. (2016). Extracción secuencial de metales pesados en dos suelos contaminados (Andisol y Vertisol) enmendados con ácidos húmicos. *Acta Agronómica*, 65(3), 232-238. <https://doi.org/10.15446/acag.v65n3.44485>

Cortés, L., Martin, F. y Sarria, M. (2017). Evaluación de la toxicidad de metales pesados en dos suelos agrícolas de Colombia mediante bioensayos. *Temas Agrarios*, 22(2), 43-53. <https://core.ac.uk/reader/231232580>

Cristaldi, A., Conti, C., Jho, E., Zucarello, P., Grasso, A., Copat, C., y Ferrante, M. (2017). Phytoremediation of contaminated soils by heavy metals and PAHs. A brief review. *Environmental Technology & Innovation*, 8, 309-326. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.08.002>

Crowther, T., Van den Hoogen, J., Wan, J., Mayes, M., Keiser, A., Mo, L., Averill, C., y Maynard, D. (2019). The global soil community and its influence on biogeochemistry. *Science*, 365, 6445. <https://doi.org/10.1126/science.aav0550>

Dávila, E. (2019). *Uso de enmiendas en la reducción del contenido de cadmio en el suelo y en los granos del cacao (Theobroma cacao L.) Clon CCN-51* [Tesis de maestría, Universidad Nacional Agraria de la Selva]. <http://repositorio.unas.edu.pe/handle/UNAS/1623>

Duley, L., Mclean, J., Sims, R. y Jurinak, K. (1988). Sorption of copper and cadmium from the water-soluble fraction of an acid mine waste by two calcareous soils. *Soil. Sci.*, 145, 207-214.

Díaz, M., Baath, E., y Frostegard, A. (1994). Multiple heavy metal tolerance of soil bacterial communities and its measurement by a thymidine incorporation technique. *Applied and Environmental Microbiology*, 60(7), 2238-2247. <https://doi.org/10.1128/aem.60.7.2238-2247.1994>

Díaz, M., y Baath, E. (1996). Development of metal tolerance in soil bacterial communities exposed to experimentally increased metal levels. *Applied and Environmental Microbiology*, 62(8), 2970-2977. <https://doi.org/10.1128/aem.62.8.2970-2977.1996>

Estrella, M., Jurado, M., Suárez, F., López, M., López, J., Siles, A., y Moreno, J. (2019). Enzymatic profiles associated with the evolution of the lignocellulosic fraction during industrial-scale composting of anthropogenic waste: Comparative analysis. *Journal of Environmental Management*, 248, 109312. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109312>

FAO/WHO. (2014). *Anteproyecto de niveles máximos para el cadmio en el chocolate y productos derivados de cacao*. Comisión del Codex Alimentarius. <https://goo.gl/5MeHzF>.

Faithfull, N. (2005). *Métodos de análisis químico agrícola. Manual Práctico*. Editorial ACRIBIA.

Fijalkowski, K., Kacprzak, M., y Grobelak, A. (2012). The influence of selected soil parameters on the mobility of heavy metals in soils. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 15(1), 81-92. https://ios.is.pcz.pl/images/ios_repo/2012/zeszyt1/2012_1_7-FIALKOWSKI.pdf

Fidelis, C., y Rajashekhar, R. (2017). Enriched cocoa pod composts and their fertilizing effects on hybrid cocoa seedlings. *International Journal of Organic Waste in Agriculture*, 6, 99-106. <https://doi.org/10.1007/s40093-017-0156-8>

Fritze, H., Perkiömäki, J., Saarela, U., Katainen, R., Tikka, P., Yrjälä, K., Karp, M., Haimi, J., y Romantschuk, M. (2000). Effect of Cd-containing wood ash on the microflora of coniferous forest humus. *FEMS Microbiology Ecology*, 32, 43-51. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2000.tb00697.x>

Galán, E. (2000). The role of clay minerals in removing and immobilizing heavy metals from contaminated soils en C. Gomes (Ed), *In Proceedings of the 1st Latin American Clay Conference* (Vol.1, pp. 351-361). Funchal.

García, I., Dorronsoro, C. (2005). *Contaminación por metales pesados. En tecnología de Suelos*. Universidad de Granada. Departamento de Edafología y Química Agrícola.

Gilabert, J., López, I., y Pérez, R. (1990). *Manual de Métodos y Procedimientos de Referencia*. Fondo Nacional de investigaciones Agropecuarias.

Godbold, D., y Huttermann, A. (1985). Effect of zinc, cadmium and mercury on root elongation of *Picea abies* (Karst.) seedlings, and the significance of these metals to forest die-back. *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological*, 38(4), 375-381.

Gouia, H., Habib, Mohamed y Meyer, C.(2000). Effects of Cadmium on activity of nitrate reductase and on other enzymes of the nitrate assimilation pathway in bean. *Plant. Physiol. Biochem.*, 38, 629-638.

Hamid, Y., Tang, L., Hussain, B., Usman, M., Lin, Q., Rashid, M., Yang, X. (2020). Organic soil additives for the remediation of cadmium contaminated soils and their impact

on the soil-plant system: A review. *Science of The Total Environment*, 707, 136121. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136121>

Harada, Y., Inoko, A. (1980). The measurement of the cation-exchange capacity of compost for the estimation of the degree of maturity. *Soil. Sci.Plant. Nutr.*, 26(1), 127-134.

Hartley, W., Dickinson, N., Riby, P., Leese, E., Morton, J., y Lepp, N. (2010). Arsenic mobility and speciation in a contaminated urban soil are affected by different methods of green waste compost application. *Environmental Pollution*, 158(12), 3560-3570. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.08.015>

Harvey, O., Herbert, B., Rhue, R., &Kuo, L. (2011). Metal Interactions at the Biochar-Water Interface: Energetics and Structure-Sorption Relationships Elucidated by Flow Adsorption Microcalorimetry. *Environmental Science & Technology*, 45(13), 5550-5556. <https://doi.org/10.1021/es104401h>

He, Y., Men, B., Yang, X., Li, Y., Xu, H., y Wang, D. (2018). Relationship between heavy metals and dissolved organic matter released from sediment by bioturbation/biorrigation. *Journal of Environmental Sciences*, 75, 216-223. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.03.031>

Hernández, P. (2017). *Efectos nutricionales y movilidad de metales(loid) pesados en un suelo ultisol por aplicación de ceniza de madera y mezclas dregs y grits* [Tesis de maestría, Universidad de Concepción]. <http://repositorio.udec.cl/jspui/handle/11594/2577>

Hernández, T., García, C. (2003). *Estimación de la respiración microbiana del suelo*. Ediciones Mundi-Prensa.

Herrera, T. (2011). *La contaminación con cadmio en suelos agrícolas*. Instituto de Edafología, Facultad de Agronomía. Universidad Central de Venezuela. Comité Editorial de Venesuelos.

Hoorman, J., Aziz, I., Reeder, R., Sundermeier, A., Islam, R. (2011). Soil Terminology and Definitions. *Fact Sheet. Agriculture and Natural Resources: The Ohio State University Extension*, 1-8. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.232.5095&type=pdf>

Huang, J., Yu, Z., Gao, H., Yan, X., Chang, J., Wang, C., Hu, J., Zhang, L., 2017. Chemical structures and characteristics of animal manures and composts during composting and assessment of maturity indices. *PLoS ONE* 12, e0178110. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0178110>

Hurtado, A., Caldera, A., Milano, B., Ibarra, C., Díaz, A., Camacho, J., Villamizar, J., y Verde, O. (2017). Notas Técnicas: Análisis de datos bajo condiciones de repetibilidad. *Archivos Venezolanos de Farmacología y Terapéutica*, 36(2). http://ve.scielo.org/scielo.php?pid=S0798-02642017000200002&script=sci_arttext&tlng=en

Iannacone, J., Alvarino, L., Caballero, C., y Sánchez, J. (2000). Cuatro ensayos ecotoxicológicos para evaluar lindano y clorpirifos. *Gayana*, 64, 139-146.

Iannacone, J., Alvarino, L. (2005). Efecto ecotoxicológico de tres metales pesados sobre el crecimiento radicular de cuatro plantas vasculares. *Agricultura Técnica (Chile)*, 65(2), 198-203. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-6538000000200003>

Inbar, Y., Chen, Y. y Hadar, Y. (1989). Solid-state-carbon-13 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of compost organic matter. *Soil Science Society of America Journal Abstract*, 53(6), 1695-1701.

Irfan, M., Mudassir, M., Khan, M., Dawar, K., Muhammad, D., Mian, I., Waqas, A., Fahad, S., Saud, S., Hayat, Z., Nawaz, T., Khan, S., Alam, S., Ali, B., Banout, J., Ahmed, S., Mubeen, S., Danish, Datta, R.,...Dewil, R. (2021). Heavy metals immobilization and improvement in maize (*Zea mays* L.) growth amended with biochar and compost. *Scientific Reports*, 11, 18416. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97525-8>

Jara, J., Pérez, M., Bustamante, M., Pérez, A., Paredes, C., López, M., y Moral, R. (2017). Composting as sustainable strategy for municipal solid waste management in the Chimborazo Region, Ecuador: Suitability of the obtained composts for seedling production. *Journal of Cleaner Production*, 141, 1349–1358. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.178>

Jara, E. (2018). *Evaluación de Lupinus condensiflorus C.P.Cm., L. ballianus C.P.Sm. y Astragalus garbancillo Cav. (Fabaceae) en la restauración de suelos que contienen plomo, cadmio y zinc* [Tesis de doctorado]. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Jaramillo, D. (2002). *Introducción a la ciencia del suelo*. Universidad Nacional de Colombia. <https://www.bdigital.unal.edu.co/2242/1/70060838.2002.pdf>.

Jiang, H., Li, T., Han, X. Yang, X y He, Z. (2012). Effects of pH and low molecular weight organic acids on competitive adsorption and desorption of cadmium and lead in paddy soils. *Environ Monit Assess*, 184, 6325-6335.

Kabata, A. (2000). *Trace elements in soils and plants*. (3a ed). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420039900>

Kim, C., Lee, Y., y Ong, S. (2003). Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere*, 51(9), 845-853. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(03\)00155-3](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(03)00155-3).

Komilis, D., y Kanellos, D. (2012). A modified dynamic respiration test to assess compost stability: Effect of sample size and air flowrate. *Bioresource Technology*, 117, 300-309. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.095>

Lacarta, J., Navarro, E., Jiménez, J., y Muñiz, S. (2012). Respuesta fisiológica de la comunidad bacteriana en suelos contaminados por cadmio y el papel de la lombriz (*A. caliginosa*) como posible biorremediador. [Tesis de maestría]. Universidad de Zaragoza.

Lamb, D., Ming, H., Megharaj, M. y Naidu, R. (2009). Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) partitioning and bioaccessibility in uncontaminated and long-term contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 1150-1158.

Lanza, J., Churión, P., Liendo, N., y López, V. (2016). Evaluación del contenido de metales pesados en cacao (*Teobroma cacao* L.) de Santa Brábara del Zulia, Venezuela. *Saber, Universidad de Oriente, Venezuela*, 28 (1), 106-115.

Larios, B. (2014). *Niveles de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en los suelos de ribera de la cuenca del río Turia* [Tesis de maestría]. Universidad Pública de Navarra.

Lima, J., Raimondi, I., Schalch, V. y Rodrigues, V. (2018). Assessment of the use of organic composts derived from municipal solid waste for the adsorption of Pb, Zn y Cd. *Journal of Environmental Management*, 226, 386-399.

Liu, L., Chen, H., Cai, P., Lian, W., Huang, Q. (2009). Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 563-567.

Liu, P., Ptacek, C. J., y Blowes, D. W. (2019). Mercury Complexation with Dissolved Organic Matter Released from Thirty-Six Types of Biochar. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 103, 175-180. <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2397-2>

Lofts, S.; Spurgeon, D. y Svendsen, C. (2005). Fractions affected and probabilistic risk assessment of Cu, Zn, Cd, and Pb in soils using the free ion approach. *Environmental Science and Technology*, 39(21), 8533-8540.

Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., y Naidu, R. (2012). Cadmium Sorption and Desorption in Soils: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(5), 489-533. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.520234>

Lora, R., y Bonilla, H. (2010). Remediación de un suelo de la cuenca alta del río Bogotá contaminado con los metales pesados cadmio y cromo. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, 13(2), 61-70. <https://doi.org/10.31910/rudca.v13.n2.2010.730>

Lwin, C., Seo, B., Kim, H., Owens, G., y Kim, K. (2018). Application of soil amendments to contaminated soils for heavy metal immobilization and improved soil quality-a critical review. *Soil Science and Plant Nutrition*, 64(2), 156-167. <https://doi.org/10.1080/00380768.2018.1440938>

Martínez, F., Cuevas, G., Calvo, R., y Walter, I. (2003). Biowaste Effectson Soil and Native Plants in a Semiarid Ecosystem. *Journal of Environment Quality*, 32(2), 472. <https://doi.org/10.2134/jeq2003.4720>

Martínez, M. (2020). *Análisis Instrumental. Espectrometría de Absorción Atómica (EAA)*. Universidad Politécnica de Valencia. <http://hdl.handle.net/10251/138418>

Martínez, D., y Marrugo, J. (2021). Efecto de la adición de enmiendas en la inmovilización de metales pesados en suelos mineros del sur de Bolívar, Colombia. *Ciencia & Tecnología Agropecuaria*, 22(2), e2272. https://doi.org/10.21930/rcta.vol22_num2_art:2272

Melgarejo, M., Ballesteros G., y Bendeck, M. (1997). Evaluación de algunos parámetros fisicoquímicos y nutricionales en humus de lombriz y composts derivados de diferentes sustratos. *Revista Colombiana de Química*, 26 (2). <https://revistas.unal.edu.co/index.php/rcolquim/article/view/16360>

Mogollón, J. y Martínez, A. (2009). Variación de la actividad biológica del suelo en un transecto altitudinal de la sierra de San Luis, estado Falcón. *Agronomía Tropical*, 59 (4), 460-478.

Munive, R., Loli, O., Azabache, A., Gamarra, G. (2018). Fitorremediación con Maíz (*Zea mays L.*) y compost de Stevia en suelos degradados por contaminación con metales pesados. *Scientia Agropecuaria*, 9(4), 551-560.

Nieto, S., Pacheco, L., Galán, C., y Páez, M. (2011). Estudio de las Interacciones Ácido Húmico-Metales Pesados y Determinación de sus Constantes de Estabilidad por Electroforesis Capilar. *Información Tecnológica*, 22 (3), 45-54. DOI: 10.4067/S0718-07642011000300007

Nicholson, F. A., Smith, S. R., Alloway, B. J., Carlton-Smith, C., & Chambers, B. J. (2003). An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Science of The Total Environment*, 311(1-3), 205-219. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00139-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00139-6)

Oliver, M. (2009). *Efectos fisiológicos de las sustancias húmicas sobre los mecanismos de toma de hierro en plántula de tomate* [Tesis de doctorado, Universidad de Alicante]. Repositorio Institucional de la Universidad de Alicante.

Olivares, Y., Gaete, H., Neaman, A. (2015). Evaluación de la fitotoxicidad de suelos agrícolas de zonas con actividades mineras de cobre de la cuenca del río Aconcagua (Chile Central). *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 31(3), 237-243.

Ouni, Y., Ghnaya, T., Montemurro, F., Abdellia, C., y Lakhdara, A. (2014). The role of humic substances in mitigating the harmful effects of soil salinity and improve plant productivity. *International Journal of Plant Production* 8 (3), 1735-6814.

Owsianiak, M., Holm, P., Fantke, P., Christiansen, K., Borggaard, O., y Hauschild, M. (2015). Assessing comparative terrestrial ecotoxicity of Cd, Co, Cu, Ni, Pb, and Zn: The influence of aging and emission source. *Environmental Pollution*, 206, 400-410. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.07.025>

Paz, J. (2006). *Propiedades bioquímicas de suelos de Prado de Galicia* [Tesis de doctorado Universidad de Santiago de Compostela]. <http://hdl.handle.net/10347/2269>

Pérez, A., Madrid, F., Madejón, E., Cabrera, F. (2006). Solubilidad y disponibilidad de elementos traza en suelos contaminados tratados con distintas enmiendas. *EDAFOLÓGIA*, 13(1), 39-44.

Perkin Elmer. (2003). *AAAnalyst 600/700/800 Manual de servicio*. <https://www.perkinelmer.com/es/Perkin-Elmer-AAAnalyst-600-Service-Manual-And-Support-Files-/133326493602>.

Pinamonti, F., Stringari, G., Gasperi, F. y Zorzi, G. (1997). The use of compost: its effects on heavy metal levels in soil and plants. *Resources, Conservation and Recycling*, 21, 129-13.

Piotrowska, M., y Kabata, A. (1997). Impact of soils amended with Zn and Pb smelter dust on Cd concentrations in potatoes. *Journal of Geochemical Exploration*, 58, 319-322.

Poschenrieder, C., Tolrà, R., & Barceló, J. (2006). Can metals defend plants against biotic stress?. *Trends in Plant Science*, 11(6), 288-295. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2006.04.007>

Poulin, B., Gerbig, C., Kim, C., Stegemeier, J., Ryan, J., y Aiken, G. (2017). Effects of Sulfide Concentration and Dissolved Organic Matter Characteristics on the Structure of Nanocolloidal Metacinnabar. *Environmental Science & Technology*, 51(22), 13133-13142. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02687>

Prieto, J., González, C., Román, A. y Prieto, F. (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 10(1), 29-44.

Priac, A., Badot, P.-M., y Crini, G. (2017). Treated wastewater phytotoxicity assessment using *Lactuca sativa* : Focus on germination and root elongation test parameters. *Comptes Rendus Biologies*, 340(3), 188-194. <https://doi.org/10.1016/j.crvi.2017.01.002>

Rady, M. M., Semida, W. M., Hemida, K. A., & Abdelhamid, M. T. (2016). The effect of compost on growth and yield of *Phaseolus vulgaris* plants grown under saline soil. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 5(4), 311-321. <https://doi.org/10.1007/s40093-016-0141-7>

Raiesi, F., y Dayani, L. (2020). Compost application increases the ecological dose values in a non-calcareous agricultural soil contaminated with cadmium. *Ecotoxicology*, 30, 17-30. <https://doi.org/10.1007/s10646-020-02286-1>

Rajendran, P., Muthukrishnan, J., Gunasekaran, P. (2003). Microbes in heavy metal remediation. *Indian Journal of Experimental Biology*, 41, 935-944.

Rivero, C. (1999). *Materia orgánica del suelo*. Revista Alcance 57. Universidad central de Venezuela. 211 p.

Rizwan, M., Ali, S., Zia ur Rehman, M., y Maqbool, A. (2019). A critical review on the effects of zinc at toxic levels of cadmium in plants. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 6279–6289. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04174-6>

Rhoades, J.D. (1996). Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids en D.L Sparks, A.L Page, P.A Helmke, R.H Loeppert, P.N. Soltanpour, M.A. Tabatabai, C.T. Johnston, M.E. Summer (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3. Book series N°5* (417-434). Soil Science Society of American Society of Agronomy (SSSA). <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c14>

Rodríguez, D. (2017). Intoxicación ocupacional por metales pesados. *Medisan*, 21(12). <http://medisan.sld.cu/index.php/san/article/view/1089>

Romero, H., Acaro, J., Camacho, A., y Castillo, A. (2017). Confiabilidad de un método para la determinación de CO₂ por cromatografía de gases. *Cumbres*, 3(1), 4-46.

Ruck, L., García, F., Kaplán, A., Ponce, J. y Hill, M. (2004). *Propiedades físicas del suelo*. Universidad de la República. Facultad de Agronomía. <http://bibliofagro.pbworks.com/f/propiedades%20fisicas%20del%20suelo.pdf>

Ron, A. (2004). *Ácidos húmicos y fúlvicos de origen orgánico en el crecimiento de plántula de tomate (Lycopersicon esculentum Mill) en invernadero*. [Tesis de pregrado no publicada]. Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro.

Saengwilai P., Meeinkuirt W., Phusantisampan T. y Pichtel J. (2019). Immobilization of Cadmium in Contaminated Soil Using Organic Amendments and Its Effects on Rice Growth Performance. *Exposure and Health*, 12, 295-306. <https://doi.org/10.1007/s12403-019-00312-0>

Salazar, H. (2019). *Evaluación de la capacidad de retención de humedad y densidad de compost obtenido por los métodos aerotérmico y aerotérmico con aireación extendida, Juliaca 2017*. [Tesis de pregrado, Universidad Andina Néstor Cáceres Velásquez]. Repositorio de Tesis-Universidad Andina Nestor Cáceres Velásquez.

Sales, B. (2006). *Caracterización de la materia orgánica de suelos representativos de ecosistemas amazónicos del Perú, Departamento de Ucayali, e influencia de su uso y manejo en el secuestro de carbono*. [Tesis de doctorado, Universidad de Sevilla]. <https://hdl.handle.net/11441/103666>

Sánchez, N. (2013). *Modelización de los procesos químicos relacionados con la dinámica del cadmio en dos suelos agrícolas de Venezuela* [Tesis de doctorado, no publicada]. Universidad de Carabobo.

Sánchez, M., Antolín, J., Martín, P., González, A., Bravo, C., y Martín, J. (2016). Evolution of mercury content in agricultural soils due to the application of organic and mineral fertilizer. *Journal of Soils and Sediments*, 17(4), 927-935. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1622-z>

Sánchez, M., Rengifo, J. (2017). Evaluación del contenido de metales pesados (Cd y Pb) en diferentes edades y etapas fenológicas del cultivo de cacao en dos zonas del Alto Huallaga, Huánuco (Perú). *Revista de Investigación en Agroproducción Sustentable*, 1(1), 87-94. <http://dx.doi.org/10.25127/aps.20171.356>

Semida, W. M., Abd El-Mageed, T. A., y Howladar, S. M. (2014). A novel órgano-mineral fertilizer can alleviate negative effects of salinity stress for eggplant production on reclaimed saline calcareous soil. *Acta Horticulturae*, (1034), 493-499. <https://doi.org/10.17660/actahortic.2014.1034.61>

Sernapesca. (2018). *Guía de Validación de Métodos Analíticos. Manual de Inocuidad y Certificación*. Ministerio de Economía, Fomento y Turismo. http://www.sernapesca.cl/sites/default/files/f59_guia_de_validaciones_de_metodos_analiticos_08.02.18.pdf.

Siles, A. B., López, M. J., Jurado, M. M., Suárez-Estrella, F., López-González, J. A., Estrella-González, M. J., & Moreno, J. (2020). Industrial composting of low carbon/nitrogen ratio mixtures of agri-food waste and impact on compost quality. *Bioresource Technology*, 316, 123946. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123946>

Skoog, D., West, D., Holler, F. Y Crouch, S. (2001). *Química analítica*. McGraw-Hill Interamericana Editores.

Soares, M., Casagrande, J., y Mouta, E. (2011). Nickel adsorption by variable charge soils: effect of pH and ionic strength. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 54(1), 207-220. <https://doi.org/10.1590/s1516-89132011000100025>

Soler, P., Madejón, E., Madejón, P. y Plaza, C. (2010). In situ remediation of metal-contaminated soils with organic amendments: Role of humic acids in copper bioavailability. *Chemosphere*, 79, 844-849.

Solórzano, P. (1997). *Fertilidad de suelos, su manejo en la producción agrícola*. Alcance 51.

Smolders, E., Ma, Y., Lombi, E., McLaughlin, M., Oliver, I., Nolan, A., y Oorts, K. (2013). Aging of nickel added to soils as predicted by soil pH and time. *Chemosphere*, 92(8), 962-968. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.013>

Stotzky, G. 1965. Microbial respiration. En: C.A. Black, D.D. Evans, J.L. White, I.E. Ensminger, y F.E. Clark, (Eds.), *Methods of Soil Analysis. Part 2. Agronomy* 9 (pp. 1550-1572). American Society of Agronomy

Tam, N., y Tiquia, S. (1994). Assessing toxicity of spent pig litter using a seed germination technique. *Resources, Conservation and Recycling*, 11(1-4), 261-274. [https://doi.org/10.1016/0921-3449\(94\)90094-9](https://doi.org/10.1016/0921-3449(94)90094-9)

Tang, J., Maie, N., Tada, Y., y Katayama, A. (2006). Characterization of the maturing process of cattle manure compost. *Process Biochemistry*, 41(2), 380-389. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.06.022>

Thangarajan, R., Bolan, S., Tian, G., Naidu, R., y Kunhikrishnan, A. (2013). Role of organic amendment application on greenhouse gas emission from soil. *Science of The Total Environment*, 465, 72–96. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.031>

Tapia, Y., Cala V., Eymar, E., Frutos, I., Gárate, A., Masaguer, A. (2010). Chemical characterization and evaluation of composts as organic amendments for immobilizing cadmium. *Bioresource Technology*, 101, 5437-5443.

Tiller, K. (1989). Heavy Metals in Soils and Their Environmental Significance. *Advances in Soil Science*, 113-142.

Trautmann, N., y Krasny, M. (1998). *Composting in the classroom*. Kendall/Hunt Publishing Company. <https://ecommons.cornell.edu/bitstream/handle/1813/3338/?sequence=1>

U.S. EPA. 1996. "Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils," Revision 2. Washington, DC. 197 K, 12.12. <https://epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3051a.pdf>

Venegas, A. (2015). *Evaluación de la adición de materiales de origen orgánico para la remediación de suelos contaminados con metales pesados* [Tesis de doctorado]. Universidad de Barcelona.

Vergara, Y. (2013). *Evaluación del efecto de la gallinaza sobre la actividad biológica de un suelo del Estado Mérida, Venezuela*. [Tesis de pregrado, Universidad de los Andes]. Red de repositorios Latinoamericanos. <http://repositorioslatinoamericanos.uchile.cl/handle/2250/224515>

Vitinaqailevu, R., y Rajashekhar, R. (2019). The role of chemical amendments on modulating ammonia loss and quality parameters of co-composts from waste cocoa pods. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 8, 153-160. <https://doi.org/10.1007/s40093-019-0285-3>

Vriesmann, L., Teo'flo R., y Petkowic C. (2012) Extraction and characterization of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) with citric acid. *LWT Food Sci Technol*, 49(1), 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.04.018>

Volynsky, A. (1998). Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects. *Spectrochimica Acta Part B*, 53, 1607-1645.

Walker, D., Clemente, R., y Bernal, M. (2004). Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyritic mine waste. *Chemosphere*, 57(3), 215–224. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.020>

Wang, P. y Holcombe, J. (1992). Pressure-regulated electrothermal atomizer for atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta*, 47B(11), 1277-1286.

Wang, P., Peng, H., Liu, J., Zhu, Z., Bi, X., Yu, Q., y Zhang, J. (2020). Effects of exogenous dissolved organic matter on the adsorption–desorption behaviors and bioavailabilities of Cd and Hg in a plant–soil system. *Science of The Total Environment*, 728, 138252. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138252>

Wang, Y., Tang, D., Yuan, X., Uchimiya, M., Li, J., Li, Z., Luo, Z., Xu, Z., y Sun, S. (2020). Effect of amendments on soil Cd sorption and trophic transfer of Cd and mineral nutrition along the food chain. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 189, 110045. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110045>

Wyszkowska, J., Borowik, A., Kucharski, M., y Kucharski, J. (2013). Effect of cadmium, copper and zinc on plants, soil microorganisms and soil enzymes. *Journal of Elementology*, 18(4), 769-796. <http://doi.org/10.5601/jelem.2013.18.4.455>

Xu, Y., Seshadri, B., Bolan, N., Sarkar, B., Ok, Y., Zhang, W., Rumpel, C., Sparks, D., Farrell, M., Hall, T., y Dong, Z. (2019). Microbial functional diversity and carbon use feedback in soils as affected by heavy metals. *Environment International*, 125, 478-488. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.071>

Yi, H., Men, B., Yang, X., Li, Y., Hui, X., Wang, D. (2019). Relationship between heavy metals and dissolved organic matter released from sediment by bioturbation/bioirrigation. *J. Environ. Sci.* 75 (S1001074217334794). <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.03.031>

Zambrano, A. (2005). *Caracterización química de enmiendas orgánicas* [Tesis de maestría]. Universidad Central de Venezuela.

Zapata, Raúl. (2004). Química de la acidez del suelo. Universidad Nacional de Colombia. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/3280>

Zare, A., Khoshgoftarmanesh, A., Malakouti, M., Bahrami, H., y Chaney, R. (2018). Root uptake and shoot accumulation of cadmium by lettuce at various Cd:Zn ratios in nutrient solution. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 441-446. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.045>

Zhao, C., Gao, S., Zhou, L., Li, X., Chen, X., y Wang, C.-C. (2019). Dissolved organic matter in urban forestland soil and its interactions with typical heavy metals: a case of Daxing District, Beijing. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 2960-2973 <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3860-7>

Zhu, W., Yao, W. y Du, W. (2016). Heavy metal variation and characterization change of dissolved organic matter (DOM) obtained from composting or vermicomposting pig manure amended with maize Straw. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(12), 2128-2139. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6364-3>

Zhu, W., Du, W., Shen, X., Zhang, H., Ding, Yin. (2017) Comparative adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} by cow manure its vermicompost. *Environmental Pollution*, 227, 89-97.

Zucconi, F., Forte, M., Monaco, A. y De Bertoldi, M. (1981a). Evaluating toxicity of in nature compost. *BioCycle*, 22, 54-57.

Zucconi, F., Forte, M., Monaco, A. y De Bertoldi, M. (1981b). Evaluating toxicity of in nature compost. *BioCycle*, 22, 54-57.

www.bdigital.ula.ve