

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



Adsorción de fósforo en suelos de diferentes texturas:
Efecto del grado de contaminación por crudo

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO
PRESENTADO ANTE LA ILUSTRE
UNIVERSIDAD CENTRAL DE
VENEZUELA POR LA BR. ROSA
ELENA OCHOA PADRÓN COMO
REQUISITO PARA APROBAR LA
ASIGNATURA PROYECTO
GEOQUÍMICO II Y OPTAR AL
TÍTULO DE LICENCIADO EN
GEOQUÍMICA.**

Caracas, Julio 2008

ACTA

APROBADO EN NOMBRE DE LA UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA por los
Miembros del Jurado Examinador

Dra. Noemí Chacón
Tutor

Prof. Armando Ramírez
Tutor

Prof. Williams Meléndez
Jurado

Prof. Carlos Yanes
Jurado

DEDICATORIA

Inmensamente dedicada y agradecida con Dios porque desde el principio me dio fuerzas para continuar y me puso en la carrera perfecta.

A mis mamás: Rosa Matilde, Silvia, Mari, Gladys, Juana, Caro y Ruth, por darme lo más lindo que tengo, la vida! Gracias a todas por creer en mí, sin su apoyo no hubiese podido estar en esta Casa de Estudios que es uno de mis grandes sueños. Les estaré eternamente agradecida.

A ti, Niquita, porque me acompañaste en cada paso desde el cielo, en las alegrías y tristezas, siempre te sentí conmigo. También a Jhonson, Fefi y Rosma que son mis compañeros de batallas y mis mejores amigos. Los adoro a todos.

AGRADECIMIENTOS

- A la Universidad Central de Venezuela por darme el privilegio de ser parte de su comunidad, aprender y crecer en sus aulas formándome como el profesional que soy.

- Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) por brindarme toda la colaboración posible en la realización de este estudio haciendo uso de sus instalaciones y servicios.

- Al proyecto **“Impacto ecológico de las actividades de explotación petrolera en áreas boscosas y ecosistemas asociados en el sur del estado Anzoátegui”**, según convenio NO. 05-300 entre el IVIC e INTEVEP, por su tangible realidad en Venezuela y por darme la oportunidad de formar parte del equipo de trabajo.

- A todo el personal del Laboratorio de Ecología de Suelos (IVIC) y en especial a la Dra. Noemí Chacón, por creer en mí al abrirme las puertas del Laboratorio. Todos contribuyeron en mi crecimiento personal, profesional y académico. Gracias por todas las veces que aliviaron mi “cara de trauma”.

- A todos los CECOBIANOS, por todas esas horas de estudios, días y noches, por todos los momentos compartidos y por ofrecerme una mano amiga desde el 1° semestre, cada uno por su parte ayudó a que yo estuviera escribiendo estas líneas en este manuscrito.

- A la Flia. Zambrano Arnone por brindarme toda la ayuda posible estos últimos meses, y en especial a Euler, de la forma en que se vea eres mi príncipe de cuentos de hadas. Llegaste en el momento justo para ayudarme a salir adelante con la tesis. Te estaré eternamente agradecida por cada atención, trasnocho y corredera de tu parte.

RESUMEN

El principal objetivo de este estudio fue determinar la influencia de diferentes texturas del suelo y el grado de contaminación por crudo en la adsorción de fósforo (P) sobre suelos colectados al sur del estado Anzoátegui. Con este estudio se pretende entonces generar información que permita diseñar estrategias de recuperación de áreas afectadas por la actividad de la industria petrolera. El estudio de adsorción de P fue realizado siguiendo la metodología de Walbridge *et al.* (1991), aplicado a cuatro suelos de diferente textura y contaminados a dos proporciones 3% y 6% de crudo pesado. Las réplicas fueron equilibradas con una solución de $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{CaCl}_2$ con un rango de concentración de 0; 10; 50; 80; 100 mg/L P suelo arenoso y areno-francoso, 0; 10; 50; 100; 200 mg/L P suelo franco-arenoso y 0; 10; 50; 100, 200; 300 mg/L P suelo arcilloso. Los datos de adsorción de P se ajustaron satisfactoriamente al modelo lineal de Langmuir. En los suelos con alta proporción de arena como el franco-arenoso, areno-francoso y arenoso fue observada una tendencia a disminuir la capacidad de adsorción de PO_4^{3-} al incrementar la proporción de crudo añadido, lo que sugiere que el crudo muy probablemente está compitiendo con los iones fosfatos por los sitios de adsorción en el suelo; mientras que en el suelo arcilloso el máximo de adsorción no varió significativamente entre tratamientos (SC, MSC3% y MSC6%) por lo que sugiere que la alta proporción de arcilla en este suelo no conduce a que exista competencia por los sitios de adsorción entre el crudo y los iones PO_4^{3-} . La clase textural del suelo influye en la capacidad de adsorción de P en presencia de crudo, obteniéndose que la textura fina obedece a los mayores máximos de adsorción y las texturas gruesas mostraron los menores valores.

ÍNDICE GENERAL

	pp.
INTRODUCCIÓN	12
MARCO TEÓRICO	
Bases teóricas	14
Antecedentes	31
Planteamiento del problema	33
Objetivos de la investigación	34
Importancia de la investigación	35
MARCO METODOLÓGICO	
Área de estudio	37
Colección de muestras de suelo	37
Experimento de adsorción de fósforo	38
Variables	40
Análisis estadístico	40
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
CONCLUSIONES	65
RECOMENDACIONES	67
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
APÉNDICES	74

ÍNDICE DE FIGURAS

	pp.
Figura 1. Efecto del pH en la concentración relativa de las tres especies iónicas de fosfatos.	14
Figura 2. Ciclo del fósforo.	16
Figura 3. Adsorción de cationes por coloides de humus.	23
Figura 4. Esquema de sitios de fijación de fósforo.	25
Figura 5. Isotherma de adsorción e isoterma de Langmuir para el suelo arcilloso (SC)	50
Figura 6. Isotherma de adsorción e isoterma de Langmuir para el suelo franco-arenoso (SC)	52
Figura 7. Isotherma de adsorción e Isotherma de Langmuir para el suelo areno-francoso (SC)	53
Figura 8. Isotherma de adsorción e Isotherma de Langmuir para el suelo arenoso (SC)	54
Figura 9. Isotherma de adsorción e Isotherma de Langmuir para el suelo franco-arenoso en los diferentes tratamientos con crudo	55
Figura 10. Isotherma de adsorción e Isotherma de Langmuir para el suelo areno-francoso en los diferentes tratamientos con crudo	56
Figura 11. Isotherma de adsorción e Isotherma de Langmuir para el suelo arenoso en los diferentes tratamientos con crudo	57
Figura 12. Modelo hipotético del mecanismo de adsorción de P en suelos de textura gruesa contaminados artificialmente con crudo	58
Figura 13. Isotherma de adsorción e Isotherma de Langmuir para el suelo arcilloso en los diferentes tratamientos con crudo	59
Figura 14. Modelo hipotético del mecanismo de adsorción de P en suelos arcillosos contaminados artificialmente con crudo	60

ÍNDICE DE FIGURAS

	pp.
Figura 15. Segundo máximo de adsorción. Isotherma de adsorción para suelo arenoso sin crudo (SC), (MSC3%) y (MSC6%)	62
Figura 16. Segundo máximo de adsorción. Isotherma de adsorción para suelo areno-francoso sin crudo (SC)	63
Figura 17. Isothermas de adsorción de Langmuir para suelo franco-arenoso control sin crudo (SC)	98
Figura 18. Isothermas de adsorción de Langmuir para suelo franco-arenoso bajo tratamiento de 3% crudo (MSC3%)	99
Figura 19. Isothermas de adsorción de Langmuir para suelo franco-arenoso bajo tratamiento de 6% crudo (MSC6%)	100
Figura 20. Isothermas de adsorción de Langmuir para suelo areno-francoso control sin crudo (SC)	101
Figura 21. Isothermas de adsorción de Langmuir para suelo areno-francoso bajo tratamiento de 3% crudo (MSC3%)	102
Figura 22. Isothermas de adsorción de Langmuir para suelo areno-francoso bajo tratamiento de 6% crudo (MSC6%)	103
Figura 23. Isothermas de adsorción de Langmuir para suelo arcilloso control sin crudo (SC)	104
Figura 24. Isothermas de adsorción de Langmuir para suelo arcilloso bajo tratamiento de 3% crudo (MSC3%)	105
Figura 25. Isothermas de adsorción de Langmuir para suelo arcilloso bajo tratamiento de 6% crudo (MSC6%)	106
Figura 26. Isothermas de adsorción de Langmuir para suelo arenoso control sin crudo (SC)	107
Figura 27. Isothermas de adsorción de Langmuir para suelo arenoso bajo tratamiento de 3% crudo (MSC3%)	108
Figura 28. Isothermas de adsorción de Langmuir para suelo arenoso bajo tratamiento de 6% crudo (MSC6%)	109

ÍNDICE DE TABLAS

	pp.
Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los suelos.	41
Tabla 2. Ensayos de reproducibilidad del método aplicado a suelos de las diferentes texturas bajo tratamiento de 3% crudo a una concentración inicial de 10 mg/L de P	44
Tabla 3. Ensayos de reproducibilidad del método aplicado a suelos de las diferentes texturas bajo tratamiento de 3% crudo a una concentración inicial de 100 mg/L de P	44
Tabla 4. Ensayos de reproducibilidad del método aplicado a suelos de las diferentes texturas bajo tratamiento de 6% crudo a una concentración inicial de 10 mg/L de P	45
Tabla 5. Ensayos de reproducibilidad del método aplicado a suelos de las diferentes texturas bajo tratamiento de 6% crudo a una concentración inicial de 100 mg/L de P	45
Tabla 6. Concentración en equilibrio para muestras de suelo arcilloso en los diferentes tratamientos con crudo	47
Tabla 7. Máximo de adsorción (b) bajo los diferentes tratamientos con crudo y textura	49
Tabla 8. Correlaciones estadísticas en los suelos control sin crudo bajo diferentes texturas	51
Tabla 9. Concentración en equilibrio para muestras de suelo franco-arenoso en los diferentes tratamientos con crudo	85
Tabla 10. Concentración en equilibrio para muestras de suelo areno-francoso en los diferentes tratamientos con crudo	86
Tabla 11. Concentración en equilibrio para muestras de suelo arenoso en los diferentes tratamientos con crudo	87
Tabla 12. Concentración de fósforo remanente de los grupos control bajo los diferentes tratamientos con crudo y textura	89

ÍNDICE DE TABLAS

	pp.
Tabla 13. Análisis de datos para suelo franco-arenoso control sin crudo (SC).	91
Tabla 14. Análisis de datos para suelo franco-arenoso bajo tratamiento de 3% crudo (MSC3%)	91
Tabla 15. Análisis de datos para suelo franco-arenoso bajo tratamiento de 6% crudo (MSC6%)	92
Tabla 16. Análisis de datos para suelo areno-francoso control sin crudo (SC)	92
Tabla 17. Análisis de datos para suelo areno-francoso bajo tratamiento de 3% crudo (MSC3%)	93
Tabla 18. Análisis de datos para suelo areno-francoso bajo tratamiento de 6% crudo (MSC6%)	93
Tabla 19. Análisis de datos para suelo arcilloso control sin crudo (SC)	94
Tabla 20. Análisis de datos para suelo arcilloso bajo tratamiento de 3% crudo (MSC3%)	94
Tabla 21. Análisis de datos para suelo arcilloso bajo tratamiento de 6% crudo (MSC6%)	95
Tabla 22. Análisis de datos para suelo arenoso control sin crudo (SC)	95
Tabla 23. Análisis de datos para suelo arenoso bajo tratamiento de 3% crudo (MSC3%)	96
Tabla 24. Análisis de datos para suelo arenoso bajo tratamiento de 6% crudo (MSC6%)	96

APÉNDICES

	pp.
A. Mapa de vegetación. Sur del Estado Anzoátegui	74
B. Esquema experimental	76
C. Curvas de calibración	80
D. Cálculos numéricos para el desarrollo de isotermas de adsorción	82
E. Concentración de fósforo en equilibrio para cada muestra en las diferentes texturas de suelo y tratamientos con crudo	84
F. Concentración de fósforo remanente de los grupos control	88
G. Análisis de datos para cada muestra en las diferentes texturas de suelo y distintos grados de contaminación por crudo	90
H. Isotermas de adsorción de Langmuir (forma lineal) para cada muestra en las diferentes texturas de suelo y distintos grados de contaminación por crudo	97

INTRODUCCIÓN

El fósforo (P) es un elemento crítico en la naturaleza y un macronutriente vital para plantas y animales. Las cantidades de P biodisponible en suelos tropicales son muy bajas (Vitousek y Sanford, 1986) y su suministro depende principalmente de características como la mineralogía, textura y contenido de materia orgánica del suelo (Brady y Weil, 1999). Todo ello es aplicable a suelos en ecosistemas no alterados; sin embargo, cuando el suelo es perturbado el ciclaje natural de P en el suelo es afectado.

Existen varias perturbaciones antrópicas que afectan la dinámica del P en el suelo. Entre las más estudiadas están las perturbaciones por fuego (Chacón y Dezzeo, 2004) y el cambio en el uso de la tierra (Hernández-Valencia y Bautis, 2005). Uno de los impactos antrópicos que ha sido muy poco estudiado en cuanto a la dinámica del P en el suelo es la contaminación por hidrocarburos. Estudios recientes han demostrado que este tipo de contaminación afecta la actividad biológica y bioquímica del suelo, particularmente en aquellos de textura arenosa (Labud *et al.*, 2007). Este estudio es de gran relevancia, tomando en cuenta que la actividad microbiana es un factor determinante en el ciclaje de nutrientes esenciales del suelo. Desafortunadamente hasta la fecha no se han realizado estudios que determinen el impacto del ingreso de crudo al suelo sobre el ciclaje del P en el reservorio geoquímico.

Por lo anteriormente expuesto, la presente investigación tuvo como principal objetivo proporcionar información de línea base sobre la adsorción de P en suelos de diferentes texturas, contaminados artificialmente con crudo pesado, de modo que la

información aquí generada pueda ser utilizada en la recuperación de ecosistemas perturbados.

Basándose en lo expuesto la presente investigación está estructurada en cinco capítulos que comprenden:

MARCO TEÓRICO: enmarca la revisión bibliográfica y los antecedentes; todo ello relacionado con las variables de la investigación. Además contiene el planteamiento del problema, los objetivos y la importancia de la investigación.

MARCO METODOLÓGICO: comprende la metodología a seguir en la etapa experimental de la investigación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: muestra el análisis cuantitativo de los resultados obtenidos los cuales confrontan la teoría.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES: las cuales responden al cumplimiento de los objetivos propuestos y las soluciones a las fallas cometidas en la investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS: enmarca todos aquellos textos que fueron consultados durante la investigación y que sirvieron de base principal para su total desarrollo.

MARCO TEÓRICO

Bases teóricas

El ciclo del fósforo (P) es un sistema dinámico que involucra al suelo, la planta y los microorganismos. Las plantas absorben el P disuelto en la solución del suelo, fundamentalmente como iones fosfato (HPO_4^{-2} y H_2PO_4^-). La forma iónica tomada por las raíces de las plantas depende del pH del suelo, teniéndose así que a bajos valores de pH (pH 4 a 5,5) predomina la absorción de H_2PO_4^- , mientras que a valores de pH más altos domina el anión HPO_4^{-2} (Brady y Weil, 1999; Casanova, 2005).

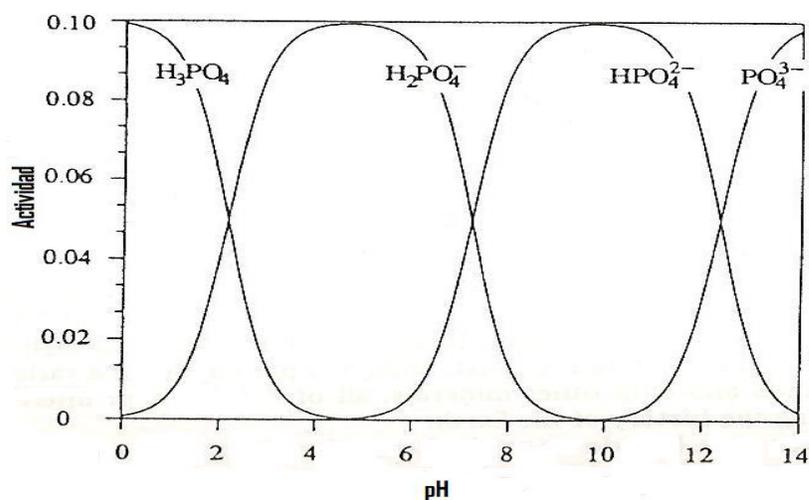
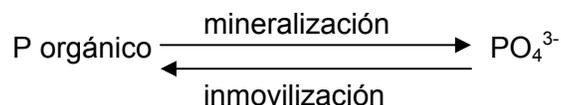


Figura 1: Efecto del pH en la concentración relativa de las tres especies iónicas de fosfatos. (Brady y Weil, 1999)

Las fuentes de P más importantes en el suelo son los minerales, la materia orgánica, los fertilizantes y los residuos animales y vegetales. Una vez en la planta, una parte del P pasa a desarrollar una serie de funciones vitales en la floración,

fructificación, formación de las semillas, procesos de fotosíntesis, fijación de nitrógeno y maduración (Osodeke *et al.*, 1993; Brady y Weil, 1999; Casanova, 2005), pero ya muertas o comidas por el hombre y animales, el P retorna al suelo en forma de residuo de plantas y desechos de animales. Ahora bien, los microorganismos descomponen los residuos e incorporan parte del P a sus células, lo que está asociado luego con la materia orgánica del suelo, la cual al mineralizarse libera el P en formas inorgánicas aprovechables por las plantas, repitiéndose así el ciclo (Brady y Weil, 1999). Es preciso destacar que los microorganismos pueden afectar el suministro de P a las plantas superiores por diferentes vías: mineralización e inmovilización, los cuales ocurren simultáneamente y donde la concentración de P en la solución del suelo va a depender de la magnitud de los dos procesos opuestos. El proceso de mineralización ocurre por oxidación de la materia orgánica cuando el organismo muere, mientras que la inmovilización de P es producida por reducción microbiana de fosfatos (Stevenson, 1986).



A pesar de la ocurrencia de todos estos procesos, las cantidades de P aprovechable generalmente son bajas, por lo que es preciso adicionar fertilizantes al suelo. Esta baja disponibilidad de P es debida en parte a la pérdida por lavado, generalmente mínimo, a la precipitación de compuestos secundarios de P de muy baja solubilidad y, a los procesos de fijación sobre la superficie de minerales como los oxihidróxidos de hierro (Fe) y aluminio (Al) y minerales de arcilla, que son muy importantes

en suelos ácidos (López-Hernández, 1977; Hsu, 1977; Parfitt y Smart, 1978; Brady y Weil, 1999; Casanova, 2005).

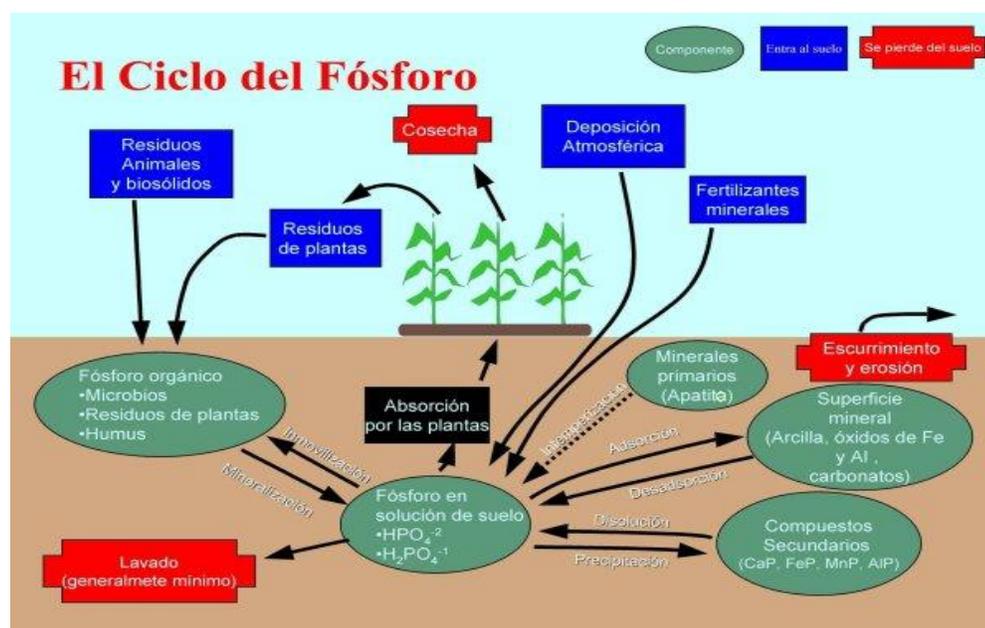


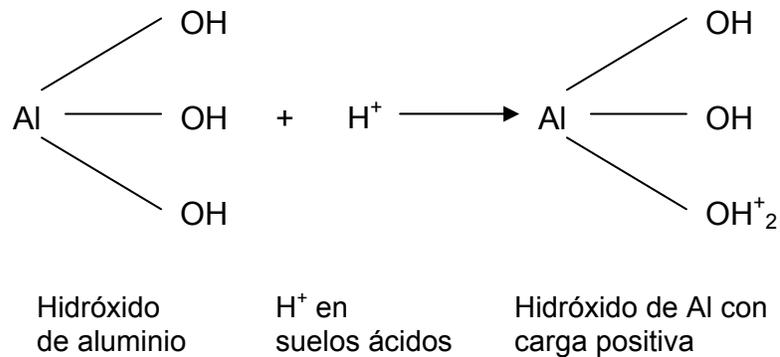
Figura 2: Ciclo del fósforo. ([www.ppi-far.org/ppiweb/mexnca.nsf/\\$webindex](http://www.ppi-far.org/ppiweb/mexnca.nsf/$webindex))

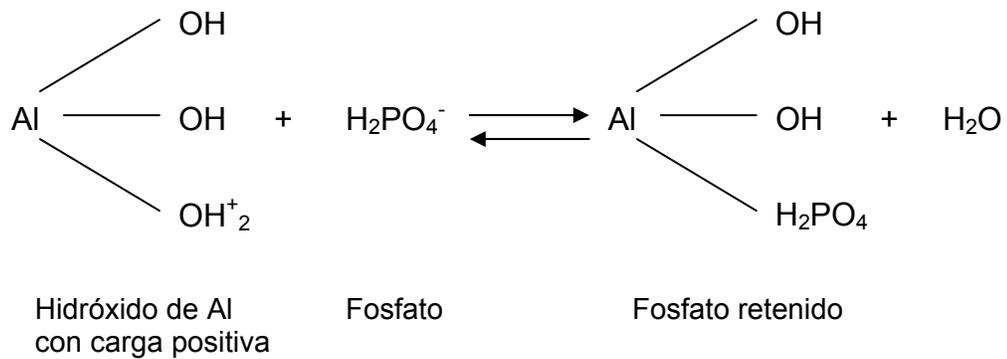
Según Casanova (2005) los suelos ácidos están asociados a regiones donde existe una alta precipitación en la que ocurre un lavado de los cationes básicos (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+), quedando así un predominio de cationes ácidos (Al^{+3} , H^+) en los sitios de intercambio y en la solución del suelo. Esta definición es semejante a los suelos encontrados al sur del estado Anzoátegui los cuales fueron estudiados en este proyecto de investigación (Chacón *et al.*, 2007).

En suelos ácidos el P inorgánico se encuentra en gran parte como complejos con Ca, Fe, Al y minerales silicatados. Los minerales de apatita son igualmente una fuente de P que, a pesar de ser común en suelos alcalinos, es lo bastante insoluble como para persistir en suelos altamente erosionados. Igualmente, algunos minerales secundarios como la estregita y variscita son bastante insolubles y estables, siendo así

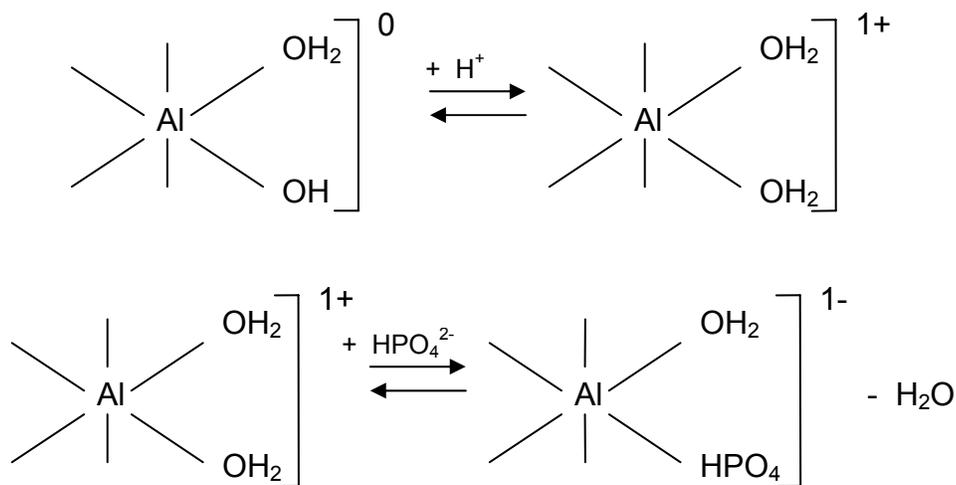
prominentes en suelos ácidos. De esta manera, es evidente que la concentración de P en la solución del suelo y su movilidad en el suelo está controlada por la solubilidad de dichos minerales y, además, por la fijación o adsorción de los iones fosfato en la superficie de las partículas que componen el suelo (Hsu, 1977, Parfitt y Smart, 1978; Parfitt, 1989; Brady y Weil, 1999).

Mecanismos de adsorción de P: La adsorción de P en suelos ácidos es llevada a cabo sobre superficies reactivas, principalmente sobre coloides de oxi-hidróxidos amorfos de Fe y Al, goethita-gibbsita, caolinita y montmorillonita (López-Hernández, 1977; Stevenson, 1986). De acuerdo con esto, la retención de fosfatos ocurre bajo ciertos mecanismos que en forma general es un intercambio de adsorción entre el ion hidroxilo (OH^-) y/o moléculas de agua de las superficies reactivas de las partículas del suelo y la especie iónica de fosfato, todo ello está influenciado por el pH del medio, como sigue:

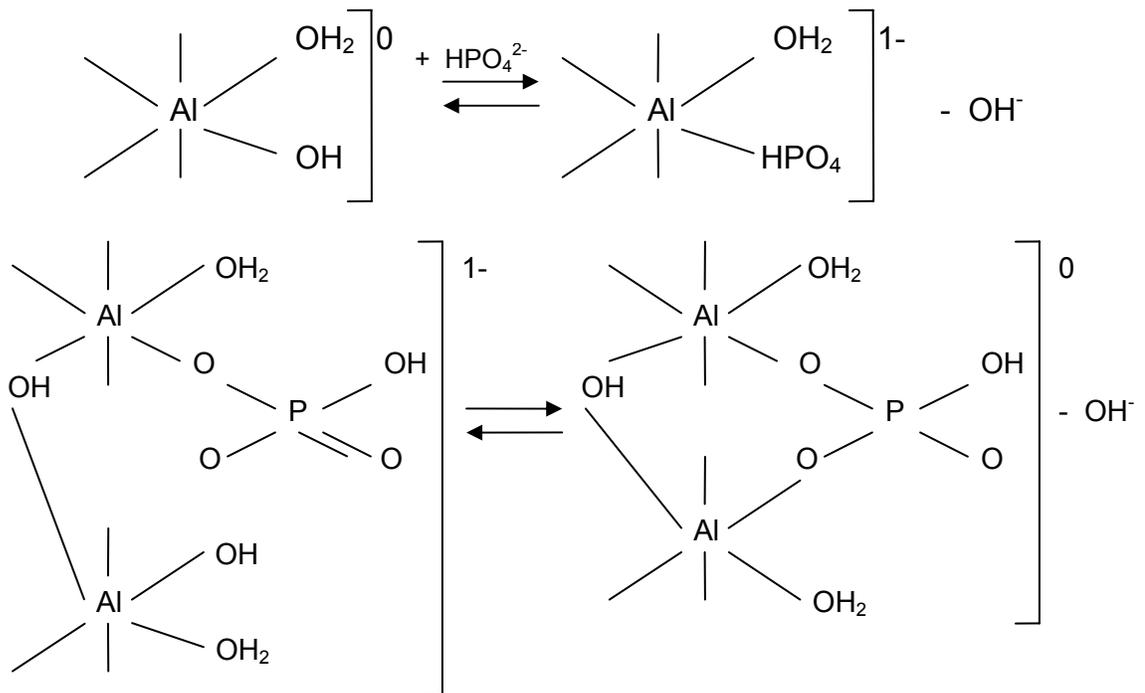




En el caso específico de los oxi-hidróxidos de Fe y Al, la adsorción de fosfatos toma varias vías, resultando en diferentes grados de fijación donde se considera la carga característica de la superficie de los óxidos y la especie de fosfato en la solución, por lo que depende fuertemente del pH del sistema. A valores de pH menores que el punto de carga cero (valor de pH en el cual la densidad de cargas positivas y negativas son iguales, por lo que la superficie de los minerales no tienen una carga neta, Casanova, 2005) se estima que la superficie de los óxidos consiste de sitios positivos y neutrales. Alternativamente, el ion fosfato puede reemplazar un ion hidroxilo estructural para enlazarse químicamente a la superficie del oxi-hidróxido:



En un cierto tiempo ocurre otra posible reacción de formación de un complejo fosfato aluminio binuclear en el cual un segundo oxígeno del ion fosfato puede reemplazar un segundo ion hidroxilo, así que el fosfato es enlazado químicamente a dos aluminio adyacentes en la superficie del oxo-hidróxido, haciendo al ion fosfato menos disponible para ser liberado a la solución del suelo: (Rajan, 1975; Brady y Weil, 1999)

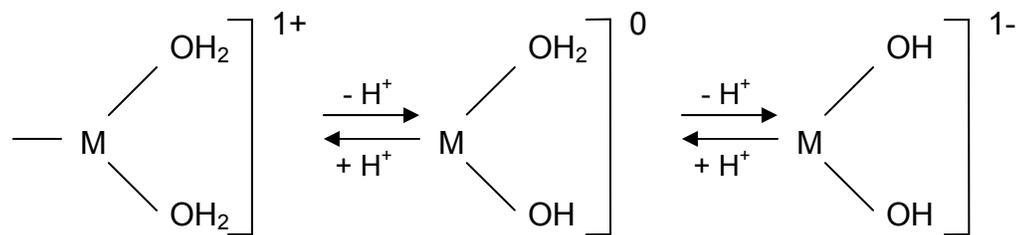


En esta misma línea, los minerales de arcilla pueden también reaccionar con el P bajo un mecanismo similar al descrito anteriormente, siendo la mayor adsorción en los bordes rotos de estos minerales (Brady y Weil, 1999; Casanova, 2005).

Factores que afectan la adsorción de P en el suelo

Efecto del pH: La reactividad de las partículas del suelo es debida en parte a la carga superficial que poseen, la cual ocurre como resultado de la sustitución isomórfica y de la ionización de grupos funcionales en la superficie de los sólidos. Las

sustituciones isomórficas en los minerales generan una carga permanente en la superficie. Tal es el caso de minerales de arcilla tipo 2:1 y, en menor medida, para los minerales tipo 1:1. Esta carga representa la principal fuente de carga negativa en el suelo. La carga total de las partículas del suelo varía frecuentemente con el pH del medio, teniéndose que el desarrollo de cargas positivas está dado a valores de pH menores que el punto de carga cero de cada mineral en cuestión (pH ácido), mientras que las cargas negativas se desarrollan a pH altos. A tal efecto, la fuente primaria de cargas dependientes del pH es considerada como la ganancia o pérdida de H⁺ de grupos funcionales como hidroxilo (OH⁻), carboxilo (COOH), fenólicos (C₆H₄OH) y amina (NH₂) en los sólidos del suelo (Bohn *et al.*, 1979).



En tal sentido, es posible afirmar que la cantidad de fosfatos que pueden ser adsorbidos en suelos ácidos presenta un máximo a un valor de pH entre 3,5 – 5,0, decreciendo la capacidad de retención por estas superficies cuando el pH aumenta (López-Hernández, 1977).

Efecto de la mineralogía: La adsorción de fosfatos en los minerales de arcilla es llevada a cabo a bajos valores de pH, sin embargo, depende de la capacidad de intercambio aniónico que posea cada tipo de arcilla, teniéndose así a la caolinita la cual posee una mayor afinidad por los iones fosfatos en comparación a la montmorillonita

por tener una mayor cantidad de grupos hidroxilos en su estructura, siendo reactivo con el anión intercambiable principalmente en los bordes rotos de la arcilla (Bar-Yosef *et al.*, 1988; Casanova, 2005). Por otro lado, los oxi-hidróxidos de Fe y Al atraen más fuertemente a los iones fosfatos, tanto en las caras superficiales como en los bordes rotos, lo que es un reflejo de su mayor capacidad de intercambio aniónico con respecto a los minerales de arcilla. Asimismo, los oxi-hidróxidos amorfos de Fe y Al adsorben fosfatos por el mismo mecanismo, pero estas formas tienden a dominar las reacciones de adsorción por poseer una mayor área superficial por unidad de peso (Parfitt, 1989; Casanova, 2005). De acuerdo con esto, el tamaño de partícula de los minerales también afecta la adsorción de fosfatos.

Efecto de la textura: La textura del suelo describe el tamaño de las partículas del suelo y es considerada una propiedad básica pues no está sujeta fácilmente a cambios. Tres grandes grupos de clases texturales son reconocidos: suelos arenosos, suelos arcillosos y suelos francos, y además de dar una idea de la distribución de tamaño de partículas, indica la naturaleza general de las propiedades físicas del suelo e influye en la capacidad del suelo para retener y liberar nutrientes para las plantas (Brady y Weil, 1999).

En un suelo arcilloso el tamaño de las partículas es tan pequeño que tienen un comportamiento como coloides y la mineralogía viene dada por: minerales de arcilla, óxidos de Fe y Al, alofano y arcillas asociadas y humus. La alta reactividad de estas partículas es debida a la gran área de superficie específica que poseen y a la carga superficial. Partículas con una gran área superficial poseen una alta capacidad para retener agua, llevan asociado un mayor número de cargas superficiales positivas y

negativas generadas como está explicado anteriormente y, por ende, a bajos valores de pH en el suelo la capacidad para retener especies aniónicas como los fosfatos aumenta considerablemente.

Por el contrario, en suelos arenosos los granos de arena tienen relativamente baja área de superficie específica debido a su gran tamaño en comparación a las partículas tamaño arcilla, por lo que la capacidad para adsorber fosfatos es menor. La mineralogía de este tipo de suelos está dada principalmente por minerales primarios como el cuarzo, el cual no posee cargas superficiales a causa de su alta cristalinidad, y además están presentes oxi-hidróxidos de Fe y Al, los que son generalmente los responsables de la adsorción de fosfatos en los suelos ácidos por poseer cargas positivas asociadas a su superficie, aunque en menor magnitud que los coloides del suelo.

Los suelos francos por su parte pueden ser definidos como una mezcla de granos de arena, limo y arcilla, por lo que exhiben propiedades de esas clases de partículas en proporciones que dependen de la cantidad que posean de cada una de ellas. De esta manera, la capacidad para adsorber fosfatos va a depender en forma general de la cantidad y tipo de arcilla que contenga el suelo. A mayor cantidad de arcilla (coloides) es incrementada la adsorción de fósforo y viceversa (Bohn *et al.*, 1979; Brady y Weil, 1999).

Efecto de la materia orgánica: El papel de la materia orgánica bien descompuesta es dual, ya que puede adsorber fosfatos o bloquear los sitios activos de adsorción en las superficies de partículas inorgánicas, de modo que es visualizado a través de varios mecanismos de fijación de la especie iónica (Fig. 4). Primero, grandes moléculas orgánicas pueden adherirse a las superficies de minerales de arcillas u oxi-

hidróxidos de Fe y Al, bloqueando los sitios activos de adsorción y previniendo la interacción de los iones fosfato en solución (López-Hernández, 1977; Brady y Weil, 1999). Segundo, los ácidos orgánicos producidos por las raíces de las plantas y la descomposición microbiana pueden servir como aniones orgánicos, los cuales son atraídos por las cargas positivas de las superficies de minerales de arcillas y oxihidróxidos de Fe y Al. Las cargas negativas del humus están asociadas con la disociación parcial de grupos hidroxilo (-OH), carboxilo (-COOH) y fenólico, lo que está unido a una unidad central que varía en tamaño y complejidad (Fig. 3) y donde, igualmente, las cargas negativas desarrolladas dependen del pH del medio. Sin embargo, los aniones orgánicos compiten por los sitios de adsorción con los iones fosfatos incrementando a su vez las cargas negativas en las superficies (Moshi *et al.*, 1974; Appelt *et al.*, 1975; López-Hernández, 1977; Walbridge *et al.*, 1991; Brady y Weil, 1999).

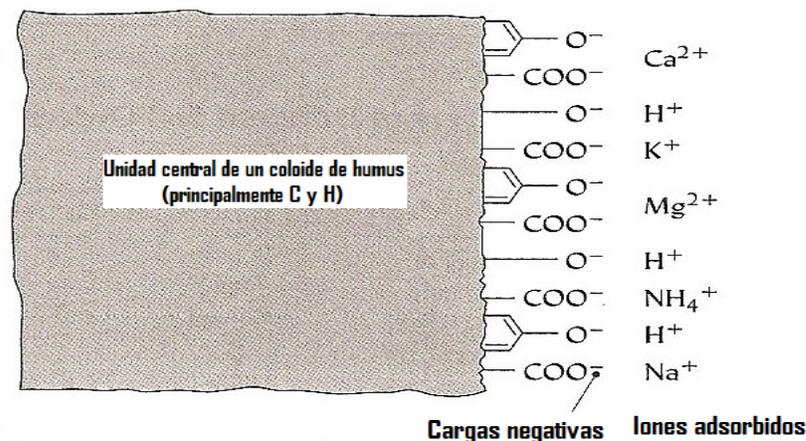
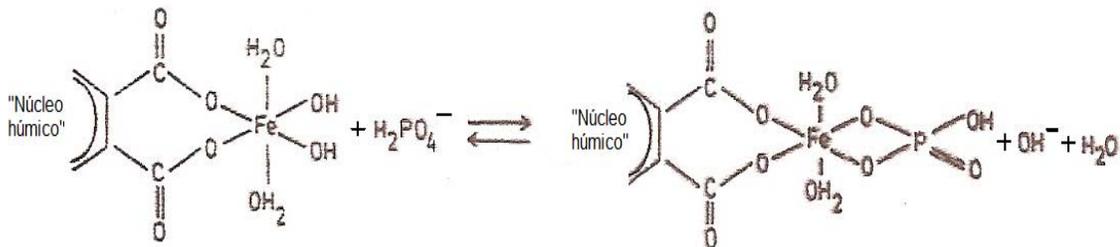


Figura 3: Adsorción de cationes por coloides de humus. (Brady y Weil, 1999)

Por último, los cationes de metales como Fe y Al forman quelatos con la materia orgánica bien humificada, aparentemente el Fe y el Al en los complejos menores están presentes como $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ (López-Hernández, 1977). En cambio, Appelt *et al.*

(1975) sugieren que existe una reacción de intercambio de ligando entre un anión ortofosfato y el ion hidroxilo (OH^-) del complejo $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ -ácido húmico.

El incremento en la adsorción de P relacionado con el incremento en el contenido de carbono orgánico (C_{org}) puede ser explicado por el alto máximo de adsorción de complejos orgánicos de Fe y Al en comparación con las superficies de oxi-hidróxidos de Fe y Al, el cual es superior por aproximadamente diez veces. El P puede estar enlazado a complejos de Fe-húmico vía un intercambio de ligando por sustitución de H_2O y OH^- de la siguiente forma:



De acuerdo con esta reacción, una alta capacidad de adsorción puede ser esperada a bajos valores de pH (pH 5,2) porque existe una baja concentración de OH^- en equilibrio. Cuando el pH incrementa (pH 6,2), el número de grupos ácidos disociados también incrementa, resultando en una alta repulsión entre las cargas negativas de las moléculas orgánicas. Como consecuencia de ello, la accesibilidad de las superficies orgánicas y el número sitios de adsorción de P aumentan, así que un máximo de adsorción de P es alcanzado a pH 6,2 que a pH 5,2 (Gerke y Hermann, 1992).

Efecto de la fuerza iónica: La influencia del ambiente iónico en la adsorción de fosfatos ha sido evidenciada a través de estudios experimentales que utilizan soluciones de electrolito de KCl y CaCl₂, y donde concluyen que la adsorción de fósforo aumenta al incrementar la fuerza iónica. Rájan y Fox (1972) sostienen que un aumento en la fuerza iónica está asociado con un incremento en la adsorción de P y con un decrecimiento del pH, pero no poseen pruebas determinantes que relacionen directamente la adsorción de fosfatos con la fuerza iónica o el incremento de la acidez. Por otro lado, Bar-Yosef *et al.* (1988) señalan que la disminución del pH es debido a un intercambio de protones adsorbidos por el catión añadido, o por un incremento en la adsorción específica de OH⁻ en la superficie de los minerales de arcilla; a su vez, los autores argumentan que la mayor adsorción de P está relacionada con el aumento de la fuerza iónica y que tal efecto puede ser la influencia de la fuerza iónica en la extensión de la doble capa difusa de las caras planares de los minerales de arcilla (es una distribución de carga alrededor del coloide cuya estructura adopta la forma de doble capa eléctrica. Si la capa de cationes balanceando la carga negativa del coloide está localizada inmediatamente adyacente a la superficie del coloide, la distribución puede ser llamada una doble capa de Helmholtz. La distribución de cationes en la fase líquida del suelo gradúa continuamente de una alta concentración cerca de la superficie de la partícula disminuyendo con la distancia, Bohn *et al.*, 1979). Al incrementar la fuerza iónica está restringida la extensión de la doble capa difusa y, en consecuencia, es reducido el enmascaramiento de los sitios de adsorción de P en los bordes de las arcillas por el campo eléctrico negativo de las caras de las mismas.

Las soluciones de CaCl_2 como suspensión electrolítica proveen sobrenadantes claros y mantienen razonablemente condiciones de equilibrio constantes por lo que es una buena elección para construir isothermas de adsorción de P (Rájan y Fox, 1972).

Isotermas de adsorción: Una isoterma de adsorción es una curva que relaciona la cantidad de una sustancia retenida en una interfase con una concentración en equilibrio en el medio que está en contacto con la interfase. Esta relación es dependiente de la temperatura por lo que las curvas deben ser obtenidas a temperatura constante (López-Hernández, 1977).

La técnica usada para generar los datos de adsorción es bastante simple: una cantidad conocida de adsorbato (fosfato) es adicionada a una cantidad conocida de adsorbente (suelo) y la cantidad de adsorbato removido de la solución en equilibrio es asumido como lo adsorbido. Las isothermas más conocidas son las de Freundlich y la de Langmuir. La primera tiene la condición de que la adsorción química disminuye exponencialmente con el incremento de la superficie cubierta, además, es aplicada sobre un amplio rango de concentraciones de fosfatos en equilibrio, pero tiene la desventaja de que no permite calcular la máxima adsorción (López-Hernández, 1977).

La ecuación de Langmuir fue inicialmente derivada de la adsorción de gases por sólidos y fue desarrollada bajo ciertas suposiciones:

- El número de sitios de adsorción es finito.
- Cada espacio es disponible para retener sólo una molécula adsorbida.
- La superficie está cubierta con sólo una monocapa.

- La reacción de adsorción es reversible.
- Las moléculas adsorbidas no son libres para moverse lateralmente en la superficie.
- La energía de adsorción es la misma para todos los sitios de adsorción.
- No hay interacción entre las moléculas de adsorbato.

La ecuación es atractiva ya que provee un máximo de adsorción teórico y un coeficiente el cual es teóricamente relacionado con la energía de enlace cuando la ecuación es expresada en su forma lineal y, además, es aplicada a cantidades relativamente bajas de fosfatos adsorbidos (concentraciones de fosfatos más diluidas) en comparación a la isoterma de Freundlich. Una forma común de la ecuación de Langmuir es:

$$\frac{x}{m} = \frac{KCb}{1+ KC}$$

donde: C = concentración en equilibrio de adsorbato

x/m = masa de adsorbato por unidad de masa de adsorbente

K = constante relacionada con la energía de enlace

b = máxima cantidad de adsorbato que puede ser adsorbido

Sin embargo, la ecuación puede ser rearrreglada a una forma lineal, para permitir la fácil verificación de los datos conforme al modelo de Langmuir, como sigue:

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{Kb} + \frac{C}{b}$$

y de esta manera, es obtenido un gráfico de $C/x/m$ versus C con una línea recta de pendiente $1/b$ e intercepto $1/Kb$ (López-Hernández y Burnham, 1974; López-Hernández, 1977; Bohn *et al.*, 1979; Harter y Smith, 1981).

La isoterma de Langmuir ha sido usada ampliamente por los científicos del suelo, dadas las ventajas frente a otras isotermas. Sin embargo, pueden darse casos de no linealidad de la adsorción de fosfatos en suelos ya que muchas suposiciones asumidas en el modelo no son válidas y, es un comportamiento esperado debido a las dificultades que acarrea querer mantener todos los postulados del modelo de Langmuir, cuando es estimado un sistema tan complejo como el suelo. A pesar de ello, es considerada una buena ecuación empírica y describe razonablemente el fenómeno de adsorción cuando es usada en la retención de adsorbatos por superficies vía una reacción de intercambio simple (López-Hernández, 1977; Harter y Smith, 1981; Osodeke *et al.*, 1993).

Efecto de los hidrocarburos en la adsorción de P en el suelo: Los hidrocarburos del petróleo son uno de los contaminantes más frecuentemente encontrados en suelos debido al incremento en el uso de productos del petróleo y al aparente aumento en las probabilidades de accidentes. La liberación dentro del ambiente plantea un grave problema ambiental ya que es altamente tóxico para plantas, microorganismos e invertebrados y, constituye un potencial riesgo para la salud.

El daño derivado de la contaminación por hidrocarburos depende del tipo y concentración del contaminante, las características del suelo, y la adsorción del contaminante orgánico sobre las partículas del suelo (Merkl *et al.*, 2004; Scherr *et al.*, 2007).

Estudios de bioremediación en suelos señalan que el crudo contaminante puede degradarse con mayor éxito al ser adicionado nutrientes, como nitrógeno y P, ya que los mismos son utilizados por los microorganismos descomponedores durante el proceso de degradación del crudo. Sin embargo, durante la degradación los microorganismos compiten con las plantas por la toma de estos nutrientes por lo que son reportados como factores limitantes en el proceso de degradación (Merkl *et al.*, 2004; Ayotamuno *et al.*, 2006; Scherr *et al.*, 2007; Unterbrunner *et al.*, 2007).

Por otro lado, la materia orgánica y las arcillas pueden adsorber contaminantes, así su concentración decrece en la fase acuosa y gaseosa del suelo, evitando su transporte y disponibilidad y con esto protegiendo a los microorganismos. En un suelo arcilloso, con alto contenido de materia orgánica y arcillas esto sucede. Mientras que en un suelo arenoso, la adición de contaminantes no es retenida por los coloides orgánicos/inorgánicos y los compuestos tóxicos pueden ejercer un efecto aún más tóxico sobre los microorganismos del suelo (Labud *et al.*, 2007; Scherr *et al.*, 2007).

Es de hacer notar que la mayoría de los estudios relacionados con la contaminación de suelos con hidrocarburos y su asociación con la dinámica del P están enfocados al subciclo biológico de esta especie química, como lo define Walbridge *et al.* (1991), mientras que aquellos basados en el subciclo geoquímico son muy escasos, careciendo en esta investigación de bases teóricas que fundamenten este aspecto.

Sin embargo, es importante mencionar que se han realizado investigaciones sobre la adsorción de P en suelos ácidos y arenosos basándose en la fase mineral del suelo, cuando estos son impregnados con emulsiones asfálticas, pero enfocándose en la mejoración del suelo para fines agrícolas (Herrera, 2007).

Antecedentes de la investigación

El suelo, por lo general, es visto como el sitio donde viven y crecen las plantas y animales, los cuales son muy importantes en el mantenimiento de la vida humana (Casanova, 2005). Ello hace que en reiteradas oportunidades el suelo sea alterado y los ciclos biogeoquímicos de nutrientes como el P cambien teniendo repercusiones sobre la adsorción de dicho elemento.

En virtud de ello, se han realizado estudios sobre el impacto antropogénico en la adsorción de P, como es el caso de Chacón y Dezzeo (2004), quienes determinaron que en suelos arenosos ácidos de la Gran Sabana, Venezuela, la capa superficial orgánica juega un papel biogeoquímico importante en el ciclo del P, y donde la adsorción de este nutriente está dominado por complejos ácido húmico-(Fe-Al)-P. Sin embargo, cuando el sistema suelo es fuertemente alterado por quema, la capa superficial orgánica, que es la principal fuente de P, desaparece y el patrón del ciclo del P cambia.

Igualmente, Hernández-Valencia y Bautis (2005) evaluaron los cambios en el contenido de P producidos por el establecimiento de una plantación de pinos en suelos de sabanas, ácidos y arenosos del Estado Monagas, Venezuela, encontrando que la adsorción de P aumentó en el pinar, muy probablemente asociado al incremento en el contenido de materia orgánica y a la formación de complejos organominerales y complejos minerales amorfos de Fe y Al que aumentan las superficies reactivas a los iones fosfato, de modo que sugieren que bajo el uso forestal aumenta la capacidad para

retirar fosfatos de la solución del suelo y, en consecuencia, ocurre un ciclaje más rápido de este nutriente para satisfacer los requerimientos nutricionales del ecosistema.

Por otro lado, el suelo es también alterado por actividades humanas relacionadas con la explotación de hidrocarburos y en esta línea existen estudios sobre el efecto del crudo sobre parámetros asociados con el ciclaje biológico en el suelo. Tal es el caso de Labud *et al.* (2007) quienes determinaron el efecto de la contaminación con diferentes tipos de hidrocarburos en dos proporciones en las propiedades microbianas del suelo y la influencia de esos efectos en las características del suelo como la textura. En forma general, al contaminar los suelos con crudo y aceite a 5 y 10%, encontraron que las actividades de enzimas como ureasa, proteasa, fosfatasa y β -glucosidasa son estimuladas en suelos arcillosos. En cambio, hallaron el efecto más tóxico en suelos arenosos contaminados con gasolina, lo que relacionan con una mayor adsorción de contaminante sobre las arcillas, decreciendo su concentración en la fase acuosa y gaseosa del suelo y siendo menos tóxico para los microorganismos, ocurriendo el efecto contrario en suelos arenosos.

Asimismo, Unterbrunner *et al.* (2007) estudiaron el efecto de la fertilización en la rizodegradación de crudo en suelos con diferente status de nutrientes, señalando que existe una competencia entre los microorganismos y las plantas por nutrientes como nitrógeno y fósforo, refiriéndose a éstos como factores limitantes en el proceso de degradación de hidrocarburos en el suelo. Por ello, aplicando niveles suficientes de nutrientes en el suelo aumentan las comunidades microbianas degradadoras de hidrocarburos y así la mayor recuperación del suelo contaminado.

Cabe destacar que no se encontraron investigaciones que relacionen el impacto del crudo con el sub-ciclo geoquímico del P, por lo que este estudio carece de basamento teórico en este aspecto. Sin embargo, es importante mencionar el trabajo de Herrera (2007), en el que se determinó el efecto de las emulsiones asfálticas catiónicas y aniónicas sobre la adsorción de P en suelos ácidos de sabana ubicados al sur-oeste del estado Anzoátegui, Venezuela, enfocándose en la fase mineral del suelo y con el fin práctico de mejorar la calidad del suelo para usos agrícolas. En el estudio se obtuvo como resultado que la presencia de las emulsiones asfálticas afecta notablemente la adsorción de fosfatos, disminuyendo la retención del nutriente considerablemente con respecto al suelo control. A pesar de las notables diferencias entre el trabajo de Herrera (2007) y el propuesto en esta investigación, sus conclusiones pueden arrojar una idea del comportamiento del P en presencia de hidrocarburos.

Planteamiento del problema

Los ríos Sariapo y Ature son afluentes del río Orinoco, y sus áreas de drenaje están ubicadas al norte de la población de Mapire y al sur de San Diego de Cabrutica, estado Anzoátegui. Los suelos de esta zona muestran diferentes texturas, que van desde arcillosos a arenosos, lo que determina el tipo de vegetación existente, la cual está constituida principalmente por bosques semidecíduos, sabanas arbustivas ralas y densas y morichales (Chacón *et al.* 2007).

El P es un elemento que cumple un papel vital en la floración, fructificación y la formación de las semillas en las plantas (Osodeke *et al.*, 1993), pero su disponibilidad natural depende de la interacción de este elemento con la superficie de algunos

minerales secundarios (oxi-hidróxidos de Fe y Al y minerales de arcilla) y con la materia orgánica del suelo (López-Hernández, 1977; Hsu, 1977, Parfitt, 1989; Casanova, 2005). Esta fuerte interacción del P con el componente orgánico y mineral del suelo han hecho que este elemento sea considerado el principal nutriente limitante de los ecosistemas terrestres en las regiones tropicales (Vitousek, 1982).

La dinámica natural de este elemento en el suelo es afectada cuando este es contaminado con hidrocarburos, perturbación que acarrea grandes problemas ambientales (Scherr *et al.*, 2007).

La región a estudiar está ubicada dentro del denominado bloque Junín del Proyecto Orinoco Magna Reserva, donde PDVSA está realizando exploraciones petroleras (Chacón *et al.*, 2007). De modo que es necesario el desarrollo de un estudio sobre los efectos de un posible derrame de crudo sobre suelos de esta localidad, enfocándose en la adsorción de P, ya que ello por una parte contribuiría al entendimiento del funcionamiento de los ecosistemas y por otra parte, podría aportar en el desarrollo de tecnologías de saneamiento en caso de alguna contingencia.

En este sentido los objetivos de investigación que guiaron el estudio son:

Objetivo general:

Determinar la influencia de las diferentes texturas del suelo y el grado de contaminación por crudo en la adsorción de P sobre suelos colectados al sur del estado Anzoátegui.

Objetivos específicos:

1. Comparar la adsorción de P en los suelos bajo estudio al ser contaminados con crudo en dos proporciones: 3% crudo: 97% suelo y 6% crudo: 94% suelo.
2. Establecer las isotermas de adsorción de P para los suelos bajo estudio en los diferentes tratamientos.
3. Relacionar la adsorción de fósforo con la clase textural del suelo.

Importancia de la investigación

El problema de la contaminación ambiental por derrame de crudo es un factor perjudicial para los ecosistemas naturales, de modo que es necesaria la recuperación de los mismos en pro de la vegetación nativa, los suelos y la actividad biológica de los ecosistemas.

Así pues, el conocimiento previo del funcionamiento de dicho sistema proporciona información útil que podría ser aprovechada por las organizaciones pertinentes en el desarrollo de tecnologías de saneamiento que ayuden a mantener y restaurar los sensibles ecosistemas perturbados. El desarrollo y aplicación de tecnologías de remediación serán adecuadas cuando más estén ajustados al sistema aplicado, y ello sólo es posible con un conocimiento previo del sistema.

De esta manera, la importancia del presente estudio radica en que los datos e interpretaciones que fueron obtenidos podrán ser utilizados como información de línea

base para entender la dinámica de nutrientes esenciales como el P en caso de una contingencia por derrame de crudo, para lo cual sería empleada dicha información en el desarrollo de tecnologías adecuadas que ayuden a recuperar el ecosistema rápida y efectivamente en caso de algún derrame de crudo.

MARCO METODOLÓGICO

Área de estudio

La zona de estudio está ubicada geográficamente entre las coordenadas UTM N 275000 E 915000 y N 335000 E 875000 (Apéndice A) (Chacón *et al*, 2007) y, geológicamente, dentro de la Formación Mesa, la cual consiste, de forma amplia, en areniscas de grano grueso y conglomerados con cemento ferruginoso, además de lentes de lutita y limolita (Carbón, 1991)

La región está situada dentro de la zona de vida denominada Bosque Seco Tropical, basada en el Sistema de Clasificación de las Zonas de Vida de Holdridge. El promedio anual de temperatura varía entre 22 °C y 29° C y el promedio anual de precipitación entre 1.000 y 1.800 mm (Carbón, 1991). La vegetación de la zona está caracterizada por sabanas arbustivas densas, sabanas arbustivas ralas, morichales y bosques deciduos a semideciduos (Chacón *et al*, 2007).

Colección de muestras de suelo

El muestreo de suelo fue realizado cubriendo el tipo de vegetación existente en la zona, debido a que esta investigación forma parte de un macroproyecto relacionado con el estudio de las perturbaciones ecológicas generadas por un posible derrame de crudo.

En cada tipo de vegetación (bosques semideciduos, sabanas arbustivas ralas y densas y morichales) fue delimitada una parcela de 50 x 20 m (0,1 h), obteniéndose de esta forma 4 parcelas. De acuerdo al estudio realizado por Chacón *et al*. (2007), los

suelos bajo los diferentes tipos de vegetación muestran diferentes texturas: sabana arbustiva densa (suelo arenoso), sabana arbustiva rala (suelo areno-francoso), bosque semideciduo (suelo franco-arenoso) y morichal (suelo arcilloso).

El suelo en cada parcela fue muestreado a una profundidad de 0-10 cm a través de un diseño completamente aleatorio. En cada parcela fueron colectadas con un barreno 8 muestras de suelo con la excepción de 7 muestras en el suelo areno-francoso ($n = 8/3$ parcelas, $n = 7/$ parcela, $n_{total} = 31$). Una vez extraído el suelo, éste fue guardado en bolsas plásticas previamente identificadas para su análisis en el laboratorio (Chacón *et al*, 2007).

Experimento de adsorción de fósforo

El estudio de adsorción de P realizado en este trabajo siguió la metodología propuesta por Walbridge *et al.* (1991). Este método utiliza réplicas en equilibrio de 2,7 g de muestra de suelo con 25 mL de 0,01 M CaCl_2 conteniendo un rango de concentración de 0; 10; 50; 80; 100 mg/L P para el suelo arenoso y areno-francoso, 0; 10; 50; 100; 200 mg/L P para el suelo franco-arenoso y 0; 10; 50; 100, 200; 300 mg/L P para el suelo arcilloso (como KH_2PO_4). Para inhibir la actividad microbiana, las muestras fueron esterilizadas por adición de 2 gotas de CHCl_3 previo a la adición de solución de CaCl_2 y KH_2PO_4 . Para este estudio, las muestras de suelo previamente tamizadas a través de una malla menor de 2 mm fueron sujetas a tres tratamientos: suelo control sin crudo (SC), mezcla suelo 97%:crudo 3% (MSC3%) y mezcla suelo 94%: crudo 6% (MSC6%). De cada muestra de suelo con crudo y sin crudo, se efectuaron réplicas químicas sencillas, las cuales se les aplicó el tratamiento de

adsorción arriba descrito. A las muestras sujetas a tratamientos con crudo les fue añadido el crudo denominado Merey, caracterizado por ser un crudo pesado de 16 API°, alto en viscosidad y con aproximadamente 7% de asfaltenos. La adición de crudo fue realizada posteriormente a la esterilización con CHCl_3 y consistió en mezclar a mano las proporciones adecuadas de crudo/suelo hasta observar la ausencia de gránulos de crudo. Cada muestra de suelo dentro de los diferentes tratamientos fue agitada en un agitador mecánico por 3 períodos de 30 minutos a las 0, 16 y 24 horas después de la adición de la solución de $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{CaCl}_2$. Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción, las muestras fueron centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos.

Adicionalmente a los tratamientos antes mencionados, se realizaron 2 controles dentro de cada grupo de muestras con las siguientes características: suelo sin crudo-sin P y suelo con crudo-sin P, los cuales siguieron el esquema experimental arriba descrito exceptuando la adición de KH_2PO_4 y, además la agitación fue a un solo tiempo de 30 minutos. Estos controles permitieron conocer el P liberado por la acción de la lisis celular y el cual fue adicionado a las concentraciones de P usadas en el estudio de adsorción.

Resulta claro que el 3% y 6% de 2,7g de mezcla es una cantidad muy baja, difícil de pesar y mezclar con el suelo, por tal razón, se procedió a realizar una sola mezcla por muestra de suelo a una proporción de crudo determinada para tomar de allí tantas veces 2,7 g de mezcla correspondiente a diferentes puntos en la isoterma de la muestra en cuestión. La cantidad de mezcla efectuada por día para una muestra dependió de la facilidad de homogeneización entre el suelo y el crudo.

La determinación de la concentración de P en el sobrenadante fue realizada usando el método colorimétrico de azul de molibdeno-ácido ascórbico de Murphy y

Riley (1962) con modificación de Tiessen y Moir (1993), los cuales miden la absorbancia a una longitud de onda de 712 nm. (Apéndice B)

Variables

- Variables dependientes: capacidad de adsorción de P de los suelos (máximo de adsorción)
- Variables independientes: concentración de P agregado, textura del suelo, proporción de crudo añadido
- Variables intervinientes: P asociado a la materia orgánica presente en el suelo

Análisis estadístico

El análisis estadístico fue realizado usando el programa STATISTICA for Windows 6.0 (Statistica 2001). Las comparaciones de los resultados fueron llevadas a cabo a través de un análisis de varianza de una vía (ANOVA $P < 0,05$) para determinar si los datos difieren estadísticamente. Los datos se transformaron logarítmicamente cuando fue necesario para satisfacer las suposiciones del ANOVA. Una prueba de Tukey fue usada para separar las medias. Cuando los datos no cumplieron los supuestos para el ANOVA, una prueba no paramétrica (Mann Whitney) fue usada para determinar las diferencias estadísticas. Además de ello correlaciones lineales simples fueron usadas para evaluar las relaciones entre el máximo de adsorción (b) de las diferentes texturas de suelo control sin crudo con el % limo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades físico-químicas de los suelos

Las propiedades físico-químicas de los suelos estudiados fueron obtenidas de Chacón *et al.* (2007) y están resumidas en la tabla 1. En general son suelos ácidos, con bajos contenidos de materia orgánica y con un porcentaje de saturación con base (%SB) variable, encontrándose los más altos valores en los suelos con mayor contenido de partículas finas (limo y arcilla). El contenido de P disponible es bajo, siendo indetectable en el suelo arcilloso.

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los suelos.

	Franco-arenoso	Areno-francoso	Arcilloso	Arenoso
pH H ₂ O	4,97±0,22 ^a	5,24±0,23 ^a	4,56±0,29 ^b	5,31±0,24 ^a
%COS	0,83±0,19 ^b	1,00±0,21 ^b	2,69±0,86 ^a	0,70±0,20 ^b
%N	0,045±0,02 ^b	0,042±0,01 ^b	0,152±0,02 ^a	0,015±0,01 ^c
P (mg/Kg)	1,916±1,90 ^b	2,756±2,32 ^{ab}	dld	0,733±0,26 ^b
CICE (cmol/Kg)	7,782±2,05 ^a	2,332±0,53 ^c	4,199±0,68 ^b	2,055±0,87 ^c
%SB	71,074±18,76 ^a	7,187±1,92 ^d	35,602±13,74 ^b	25,595±22,02 ^{bc}
% arcilla	15,14±3,84 ^b	10,26±5,77 ^{bc}	42,98±6,00 ^a	3,75±1,34 ^c
% limo	22,36±10,75 ^a	3,91±1,19 ^b	21,18±2,46 ^a	6,25±1,34 ^b
% arena	62,50±13,86 ^b	85,83±6,45 ^a	35,83±5,85 ^c	90,00±1,34 ^a

Valores representan la media ± DS. Diferentes letras en una misma fila denota diferencias significativas entre zonas. (ANOVA, $P < 0,05$). COS: carbono orgánico del suelo; N: nitrógeno total; P: fósforo disponible; CICE: capacidad de intercambio catiónico efectiva; SB: saturación con bases; dld: valores por debajo del límite de detección del método.

El contenido de arcilla y arena varía de acuerdo a la zona muestreada teniéndose así texturas gruesas (arenosa y areno-francosa), media (franco-arenosa) y fina (arcillosa), (Chacón *et al*, 2007).

Las propiedades mencionadas anteriormente pueden estar ejerciendo alguna influencia sobre la adsorción de P, especialmente la materia orgánica y las arcillas presentes en el suelo ya que éstas poseen una mayor área de superficie específica y, por lo general, tamaño coloidal lo que favorece el intercambio iones en la superficie de estas partículas del suelo (Brady y Weil, 1999).

Determinaciones de P y reproducibilidad del método

En lo que respecta a este estudio para cada una de las determinaciones de fósforo en los diferentes tratamientos (SC, MSC3% y MSC6%) se elaboró una curva de calibración adecuada, mediante el uso de patrón externo al cual se le simuló la matriz de las muestras. La concentración de los patrones se correspondía a la concentración esperada de fósforo en las muestras teniendo así los siguientes rangos: 0; 0,04; 0,08; 0,2; 0,6; 1 mg/L P y 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 mg/L P. Las curvas de calibración obtenidas mostraron coeficientes de correlación que variaron entre 0,98-1, sin embargo fue pertinente hacer una corrección previa a las cubetas de medición del equipo para obtener resultados satisfactorios. (Apéndice C).

La manera de desarrollar las isotermas de adsorción es a través de cálculos numéricos sencillos que involucran a la concentración de P adsorbido y P remanente luego del equilibrio entre el suelo y la solución de P agregada inicialmente, además es

considerado el P remanente obtenido en los experimentos de los grupos control para cada tratamiento. (Apéndice D)

La concentración de fósforo en equilibrio es un reflejo de la capacidad de adsorción del suelo y puede ser utilizada para la determinación de la variabilidad de campo y de laboratorio en los grupos de muestras estudiados. En el caso de la reproducibilidad del método utilizado fueron tomadas 3 muestras en cada clase textural bajo tratamiento de 3% y 6% de crudo y replicadas por triplicado a una concentración inicial de 10 y 100 mg/L P (Tabla 2, 3, 4 y 5), encontrándose con ello que la concentración en equilibrio entre réplicas son similares en forma general, arrojando errores experimentales menores al 10% expresado como coeficiente de variación, exceptuando a los valores de los suelos arcillosos que muestran mayor variabilidad dado a la baja concentración de P después del equilibrio. Esto último es debido a que la adsorción en estos casos fue mayor al 90% del P agregado inicialmente por lo que el P remanente después del equilibrio es más susceptible a variabilidad así que la reproducibilidad estaría dominada en estos casos por el P adsorbido. Todo ello indica que la mezcla suelo/crudo para cada muestra fue lo suficientemente homogénea como para no alterar la adsorción de fósforo entre réplicas y con esto puede sugerirse que el método empleado en este estudio tiene la capacidad de ser evaluado reproduciendo el experimento original y presentando así resultados similares a los reportados.

Tabla 2. Ensayos de reproducibilidad del método aplicado a suelos de las diferentes texturas bajo tratamiento de 3% crudo a una concentración inicial de 10 mg/L de P.

Suelo	Muestra replicada	C _{eq} (mg/L)			Coeficiente de variación (%)
		R-1	R-2	R-3	
Franco-arenoso	PII-40	4,08	3,71	3,61	6,61
	PII-55	0,478	0,765	0,444	31,3
	PII-70	0,987	1,26	1,07	12,5
Areno-francoso	PII-88	4,05	4,29	4,14	3,02
	PII-94	5,90	5,91	5,97	0,611
	PII-100	4,09	4,28	4,46	4,33
Arcilloso	PII-103	0,00	0,00	0,00	0,00
	PII-112	0,00	0,00	0,00	0,00
	PII-124	0,00	0,004	0,00	-
Arenoso	PII-126	4,56	4,59	4,77	2,44
	PII-135	4,35	4,27	4,23	1,43
	PII-147	3,93	3,56	3,66	5,10

C_{eq}: concentración en equilibrio (mg/L)

Tabla 3. Ensayos de reproducibilidad del método aplicado a suelos de las diferentes texturas bajo tratamiento de 3% crudo a una concentración inicial de 100 mg/L de P.

Suelo	Muestra replicada	C _{eq} (mg/L)			Coeficiente de variación (%)
		R-1	R-2	R-3	
Franco-arenoso	PII-40	77,7	82,7	87,8	6,15
	PII-55	55,8	64,8	67,2	9,57
	PII-70	73,4	66,8	70,8	4,70
Areno-francoso	PII-88	94,1	94,1	96,9	1,69
	PII-94	99,7	99,3	99,1	0,313
	PII-100	92,3	91,5	91,5	0,497
Arcilloso	PII-103	8,52	8,24	13,8	30,8
	PII-112	2,03	2,47	3,05	20,4
	PII-124*	-	-	-	-
Arenoso	PII-126	91,6	89,2	90,0	1,40
	PII-135	87,5	89,6	90,5	1,73
	PII-147	86,6	88,4	88,8	1,34

C_{eq}: concentración en equilibrio (mg/L). *Muestra no replicada por falta de suelo para la experimentación.

Tabla 4. Ensayos de reproducibilidad del método aplicado a suelos de las diferentes texturas bajo tratamiento de 6% crudo a una concentración inicial de 10 mg/L de P.

Suelo	Muestra replicada	C _{eq} (mg/L)			Coeficiente de variación (%)
		R-1	R-2	R-3	
Franco-arenoso	PII-40	2,36	2,96	2,15	16,9
	PII-55	0,343	0,123	0,967	-
	PII-70	0,746	0,894	0,478	29,9
Areno-francoso	PII-88	5,36	5,51	5,19	3,01
	PII-94	6,99	7,13	7,15	1,22
	PII-100	5,45	5,65	5,28	3,41
Arcilloso	PII-103	0,342	0,101	0,00	-
	PII-112	0,00	0,00	0,129	-
	PII-124	0,00	0,00	0,147	-
Arenoso	PII-126	6,18	6,38	5,71	5,65
	PII-135	5,73	5,85	5,77	1,04
	PII-147	5,11	5,20	5,28	1,62

C_{eq}: concentración en equilibrio (mg/L)

Tabla 5. Ensayos de reproducibilidad del método aplicado a suelos de las diferentes texturas bajo tratamiento de 6% crudo a una concentración inicial de 100 mg/L de P.

Suelo	Muestra replicada	C _{eq} (mg/L)			Coeficiente de variación (%)
		R-1	R-2	R-3	
Franco-arenoso	PII-40	84,6	82,7	83,0	1,25
	PII-55	60,3	61,1	62,9	2,15
	PII-70	75,5	74,0	76,3	1,57
Areno-francoso	PII-88	99,1	94,6	98,1	2,42
	PII-94	101	100	99,1	0,90
	PII-100	92,6	96,5	100	4,09
Arcilloso	PII-103	16,6	12,2	15,1	15,3
	PII-112	3,54	5,30	6,53	29,4
	PII-124	3,80	1,42	2,62	45,5
Arenoso	PII-126	84,6	86,1	88,9	2,52
	PII-135	92,1	88,5	95,7	3,92
	PII-147	95,7	87,7	91,0	4,41

C_{eq}: concentración en equilibrio (mg/L)

La reproducibilidad obtenida en este estudio puede igualmente evidenciarse en la concentración en equilibrio para cada de una de las muestras que constituye una misma clase textural y tratamiento con crudo a una concentración de fósforo inicial determinada para la realización de las isotermas de adsorción (Tabla 6) en donde fue observado que para las 8 muestras tratadas se mantiene una concentración similar en cada uno de los tratamientos, por lo que reafirma que los errores experimentales obtenidos son lo suficientemente bajos como para haber considerado en este estudio realizar réplicas químicas sencillas en todos los casos ejecutados. Este análisis es mantenido en las 4 texturas de suelo estudiadas y los resultados de las texturas restantes son mostrados en el apéndice E (Tablas 9, 10, 11).

Asimismo al observar las 8 muestras tratadas pueden distinguirse algunas diferencias entre muestras que conforman una misma clase textural y que siguen una tendencia en las diferentes concentraciones iniciales de P. Dicho de otro modo, se evidencia que existe variabilidad interna en cada grupo de suelo, lo que está asociado directamente a la variabilidad de campo por lo que el mayor error relacionado a los máximos de adsorción determinados en este estudio está ligado a dicho componente. Los resultados encontrados en base a la concentración en equilibrio justifican que inicialmente se haya considerado tomar 8 réplicas de suelo en campo para una misma clase textural y que de esta manera fueran representativas de los máximos de adsorción de cada textura de suelo.

Tabla 6. Concentración en equilibrio para muestras de suelo arcilloso en los diferentes tratamientos con crudo.

C _{inicial} (mg/L)	Muestra	C _{eq} (mg/L)		
		SC	MSC3%	MSC6%
10	PII-103	0,200	0,00	0,000
	PII-106	0,200	0,00	0,027
	PII-109	0,116	0,00	0,138
	PII-112	0,273	0,00	0,054
	PII-115	0,095	0,00	0,000
	PII-118	0,422	0,00	0,101
	PII-121	0,049	0,00	0,138
	PII-124	0,032	0,00	0,027
50	PII-103	1,40	0,950	6,89
	PII-106	0,640	0,616	0,054
	PII-109	0,852	0,322	1,00
	PII-112	0,757	0,225	1,19
	PII-115	2,19	0,468	1,81
	PII-118	0,824	0,298	0,008
	PII-121	0,687	0,055	0,468
	PII-124	0,588	0,226	0,606
100	PII-103	2,90	7,02	17,6
	PII-106	3,77	2,65	6,04
	PII-109	3,60	3,12	5,37
	PII-112	4,23	2,16	5,49
	PII-115	8,00	8,96	11,3
	PII-118	3,52	3,12	4,49
	PII-121	2,89	0,950	5,37
	PII-124	4,32	1,14	3,32
200	PII-103	63,0	74,5	50,2
	PII-106	38,6	38,8	40,5
	PII-109	34,4	21,4	44,3
	PII-112	47,6	18,0	42,3
	PII-115	53,0	72,1	66,3
	PII-118	37,5	12,6	36,4
	PII-121*	30,9	-	34,9
	PII-124	23,7	38,0	11,9
300	PII-103	126	138	127
	PII-106	72,6	81,5	103
	PII-109	80,0	75,0	102
	PII-112	85,9	44,2	96,9
	PII-115	119	122	115
	PII-118	83,5	60,5	91,9
	PII-121*	75,3	-	84,4
	PII-124	70,3	115	35,9

Desarrollo de las isotermas de adsorción

Los experimentos realizados a los grupos control dentro de cada grupo de muestras (suelo sin crudo-sin P y suelo con crudo-sin P) demostraron que el P liberado por la acción de la lisis celular no aportaba una cantidad significativa al sistema, lo que aseguró que el componente biológico del suelo no está jugando un papel importante en la retención de este elemento en el suelo. (Apéndice F; Tabla 12).

Los datos de adsorción de P se ajustaron satisfactoriamente al modelo lineal de Langmuir presentando coeficientes de correlación que variaron entre 0,92-0,99, lo cual indica que la adsorción de fosfatos en estos suelos se da en forma de monocapa (Harter y Smith, 1981; Osodeke *et al.*, 1993). La aceptación de los datos de adsorción en base al modelo lineal de Langmuir fue realizada considerando al 99% de confianza del intercepto y pendiente de la recta de cada isoterma debido a los pocos puntos que se utilizaron para su construcción (Apéndice G; Tablas 13-24). Al analizar los datos de adsorción bajo el 99% de confianza se encontró que el 84% de las isotermas fueron aceptadas, mientras que el 16% de las isotermas restantes fueron aprobadas dentro del 95% de confianza.

Es importante acotar que para la interpretación de los resultados serán mostradas aquellas isotermas pertenecientes a una muestra de un tipo de suelo según el tratamiento que corresponda, las cuales presenten el máximo de adsorción más cercano al promediado para el grupo de muestras correspondientes y, a su vez, que muestren un mejor coeficiente de correlación según el modelo lineal de Langmuir. La totalidad de isotermas obtenidas en la experimentación se muestran en el apéndice H.

Relación entre la adsorción de P y la clase textural del suelo

Las isotermas obtenidas para los suelos control sin crudo (SC) revelaron máximos de adsorción (b) significativamente diferentes con la excepción de los suelos areno-francoso y arenoso. Los valores de b más elevados corresponden al suelo arcilloso (1920 mg/Kg) (Tabla 7) posiblemente debido al mayor contenido de materia orgánica y partículas tamaño arcilla de este suelo (Tabla 1). Es ampliamente conocido que la materia orgánica del suelo así como las arcillas son las superficies responsables de la mayor capacidad de adsorción de P en suelos debido a su menor tamaño y a la mayor área de superficie específica, características que le permiten tener un comportamiento tipo coloidal (Bohn *et al.*, 1979; Brady y Weil, 1999). (Fig 5)

Tabla 7. Máximo de adsorción (b) bajo los diferentes tratamientos con crudo y textura

Suelo	Tratamiento	b máx (mg/Kg)
Franco-arenoso	Control	383 ± 51,2 ^{a2}
	3%	320 ± 87,8 ^{a5}
	6%	311 ± 95,5 ^{a8}
Areno-francoso	Control	184 ± 92,4 ^{a3}
	3%	130 ± 90,9 ^{a6}
	6%	119 ± 78,2 ^{a9}
Arcilloso	Control	1920 ± 154 ^{a1}
	3%	1970 ± 416 ^{a4}
	6%	1980 ± 259 ^{a7}
Arenoso	Control	109 ± 18,1 ^{a3}
	3%	83,7 ± 17,1 ^{a-b6}
	6%	79,0 ± 20,3 ^{b9}

Los valores representan la media ± DS. Diferentes letras en la columna y dentro de una misma textura indican diferencias significativas entre tratamientos con crudo. Diferentes números en la columna indican diferencias significativas entre texturas del suelo para un mismo tratamiento con crudo (ANOVA, $P < 0,05$). b máx: máximo de adsorción.

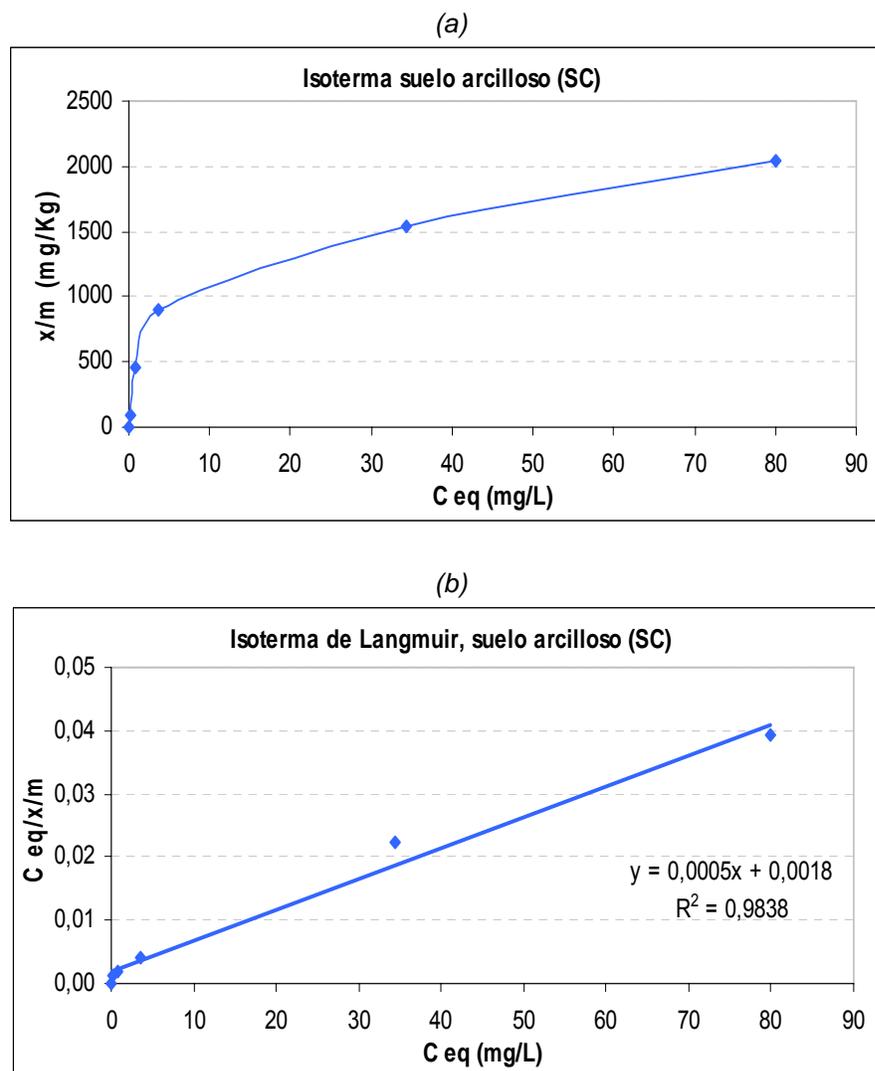


Figura 5. (a) Isoterma de adsorción e (b) Isoterma de Langmuir para el suelo arcilloso (SC).
(x/m): fósforo adsorbido; C eq: concentración en equilibrio; b: máximo de adsorción.

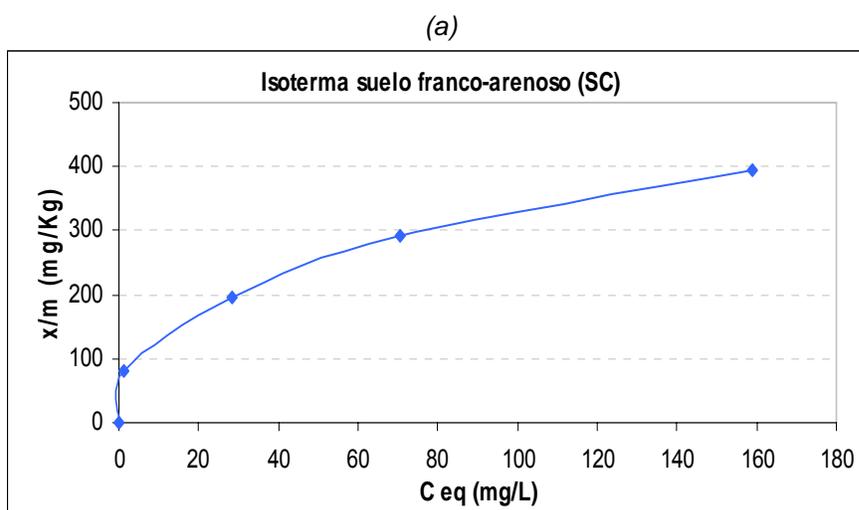
En este estudio a pesar de la relación indirecta que pudiera establecerse entre estos parámetros y el máximo de adsorción del suelo arcilloso, ninguna correlación estadística significativa entre estos parámetros fue obtenida (Tabla 8). Es posible que otras superficies como los óxi-hidróxidos de Fe y Al o los complejos organo-minerales de ambos elementos estén jugando también un papel importante en la adsorción de P de estos suelos.

Tabla 8. Correlaciones estadísticas en los suelos control sin crudo bajo diferentes texturas

Suelo	Parámetro	SC
Franco-arenoso	b vs % limo	r= 0,95; p< 0,05
Areno-francoso	b vs % arcilla	r= 0,83; p>0,05
Arcilloso	b vs % arcilla	r= -0,45; p>0,05
	b vs % COT	r= 0,21; p>0,05
Arenoso	b vs % arena	r= 0,74; p>0,05

SC: suelo control sin crudo; b: máximo de adsorción.

Por otra parte, el suelo franco-arenoso mostró un valor de b menor al suelo arcilloso (383 mg/Kg) (Fig 6) lo cual podría deberse al mayor contenido de arena de ese suelo. El máximo de adsorción obtenido para este suelo es alta y positivamente correlacionado con el % de limo (Tabla 8) por lo que muy probablemente este asociado a este tipo de partículas debido a su menor tamaño y a la mayor área de superficie específica con respecto a los granos de arena, por lo que en este caso serían las partículas responsables de la mayor capacidad de adsorción de P. (Bohn *et al.*, 1979; Brady y Weil, 1999).



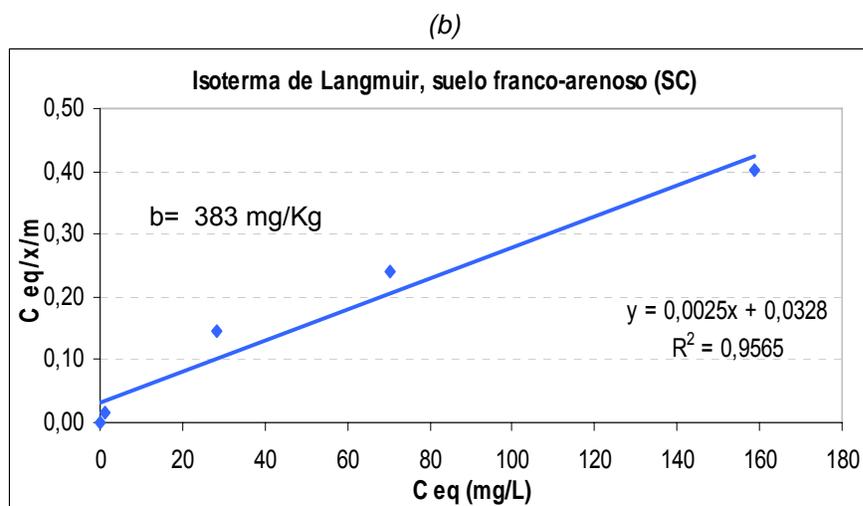


Figura 6. (a) Isoterma de adsorción e (b) Isoterma de Langmuir para el suelo franco-arenoso (SC). (x/m): fósforo adsorbido; C_{eq} : concentración en equilibrio; b : máximo de adsorción.

En cuanto al suelo areno-francoso los resultados indican un valor de máximo de adsorción más bajo con respecto a los suelos anteriores (184 mg/Kg) (Fig 7) lo que sugiere que posiblemente una alta proporción de arena este representada por minerales primarios como el cuarzo, el cual no posee cargas superficiales a causa de su alta cristalinidad y la adsorción este influenciada por la poca cantidad de partículas tamaño arcilla que posee el suelo. A pesar de la relación indirecta entre el máximo de adsorción de este suelo y la cantidad de arcilla, ninguna correlación estadística entre estos parámetros fue obtenida (Tabla 8). Es preciso destacar que el suelo arenoso muestra un comportamiento similar aunque el máximo de adsorción es menor al que presenta el suelo areno-francoso pero no significativamente ($p > 0,05$) (109 mg/Kg) (Fig 8), esto podría ser debido igualmente a la alta proporción de arena que contiene.

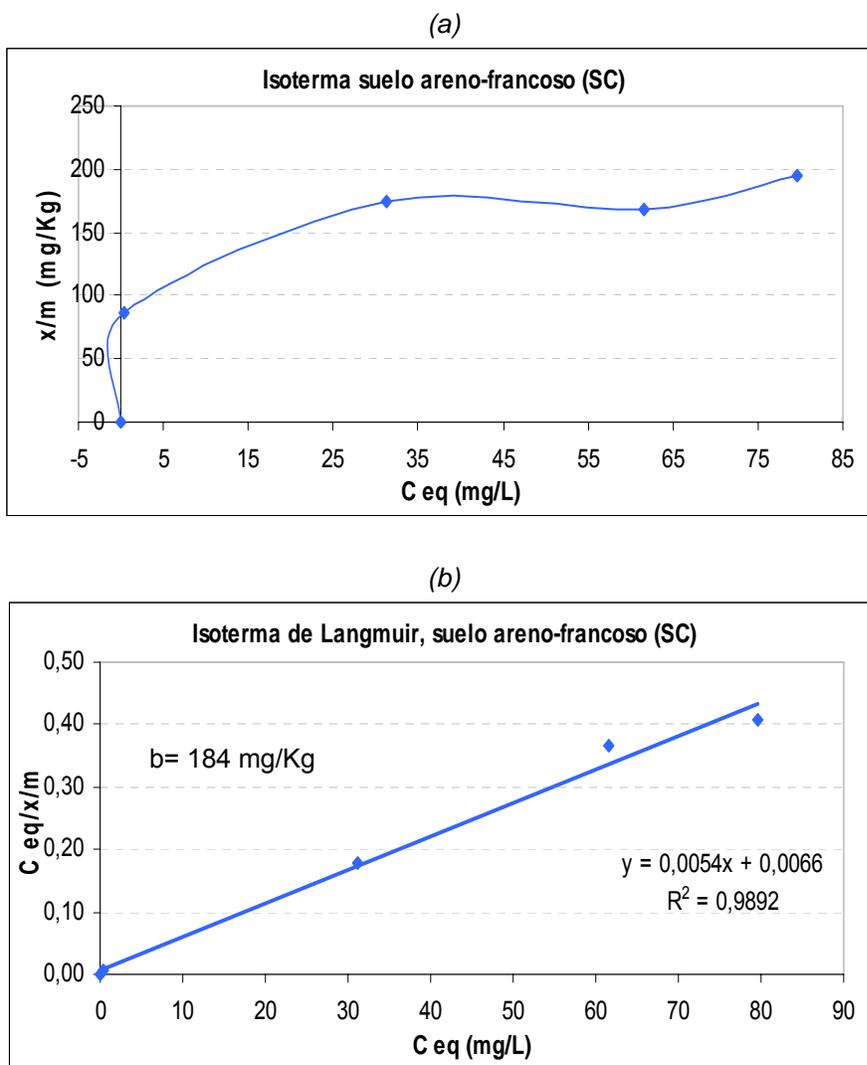
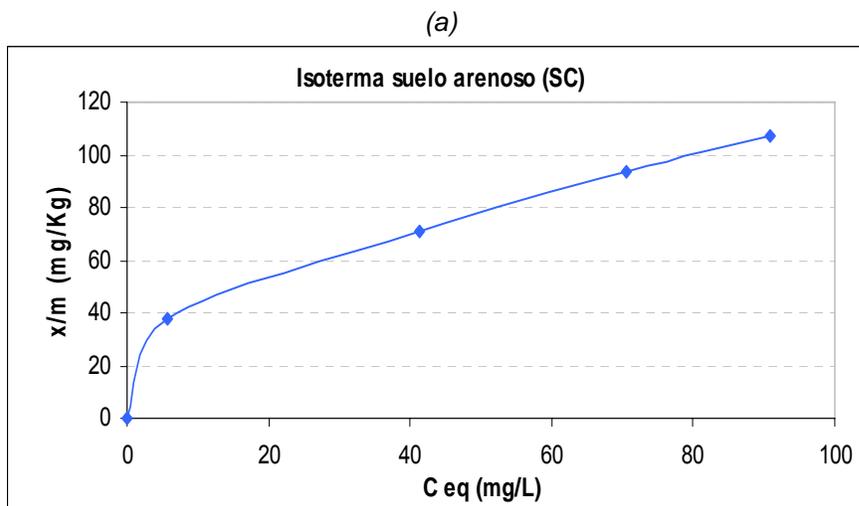


Figura 7. (a) *Isotherma de adsorción* e (b) *Isotherma de Langmuir* para el suelo areno-francoso (SC). (x/m): fósforo adsorbido; C_{eq} : concentración en equilibrio; b : máximo de adsorción.



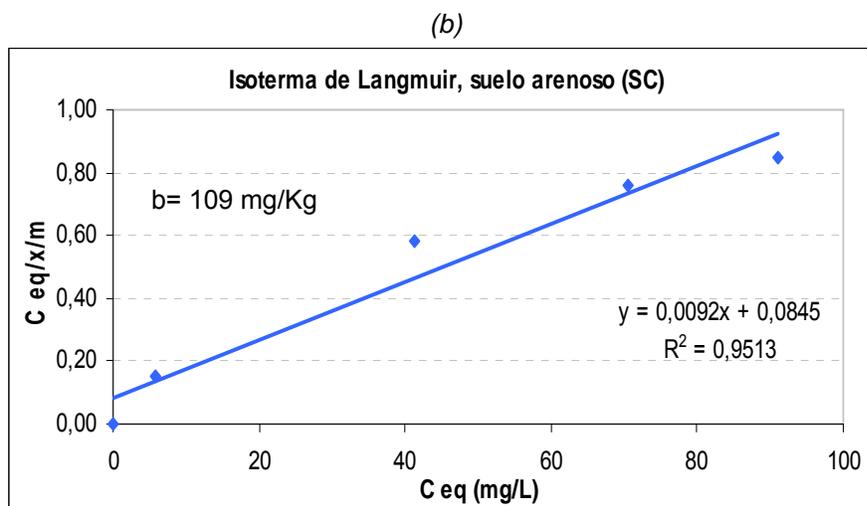


Figura 8. (a) Isoterma de adsorción e (b) Isoterma de Langmuir para el suelo arenoso (SC). (x/m): fósforo adsorbido; C_{eq} : concentración en equilibrio; b : máximo de adsorción.

Del mismo modo puede verse en la tabla 7 que los valores de b para un mismo tratamiento con crudo (MSC3% y MSC6%) en los diferentes suelos estudiados fueron significativamente diferentes ($p < 0,05$), lo cual es razonable partiendo del hecho de que se trata de diferentes texturas, además puede notarse que los valores de b siguen el mismo patrón de adsorción descrito para los suelos control sin crudo, dominado principalmente por la textura del suelo.

Comparación entre los diferentes tratamientos para una misma clase textural del suelo

Los máximos de adsorción obtenidos de los diferentes tratamientos con crudo para una misma textura de suelo resultaron ser estadísticamente iguales (Tabla 7), sin embargo, en los suelos con alta proporción de arena como el franco-arenoso, arenofrancoso y arenoso fue observada una tendencia a disminuir la capacidad de adsorción de PO_4^{3-} al incrementar la proporción de crudo añadido, lo que sugiere que el crudo muy

probablemente está compitiendo con los iones fosfatos por los sitios de adsorción en el suelo (Tabla 7). Este comportamiento es claramente observado en las isothermas de adsorción obtenidas para los suelos de textura gruesa (Fig. 9, 10 y 11). Estos resultados muestran semejanzas con lo reportado por Herrera (2007), quien señala que, con respecto al suelo control sin crudo, ocurre una disminución en la adsorción de P al mezclar el suelo arenoso con emulsiones asfálticas.

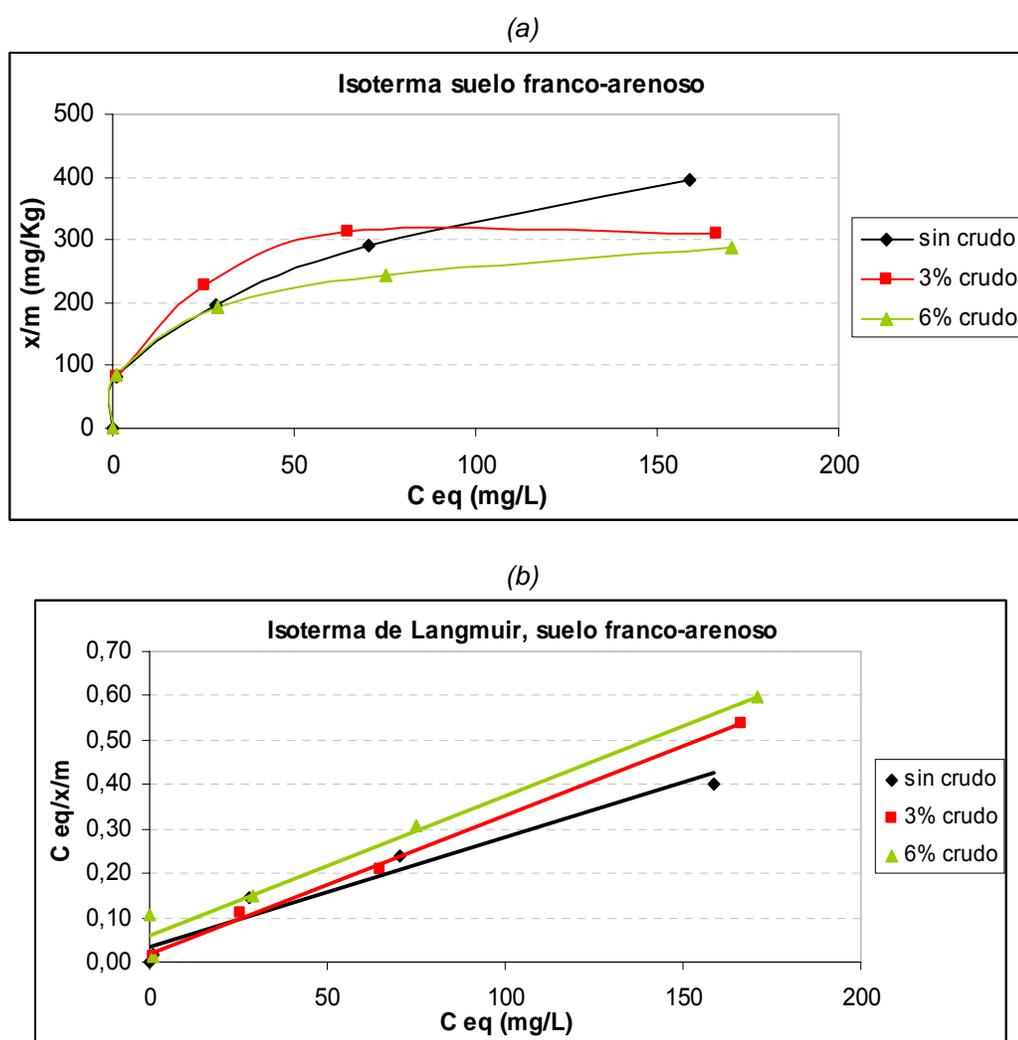


Figura 9. (a) Isoterma de adsorción e (b) Isoterma de Langmuir para el suelo franco-arenoso en los diferentes tratamientos con crudo. Suelo sin crudo: $y = 0,0025x + 0,0328$, $R^2 = 0,9565$; Suelo 3% crudo: $y = 0,0031x + 0,0163$, $R^2 = 0,9972$; Suelo 6% crudo: $y = 0,0032x + 0,0602$, $R^2 = 0,9753$. (x/m): fósforo adsorbido; C_{eq} : concentración en equilibrio.

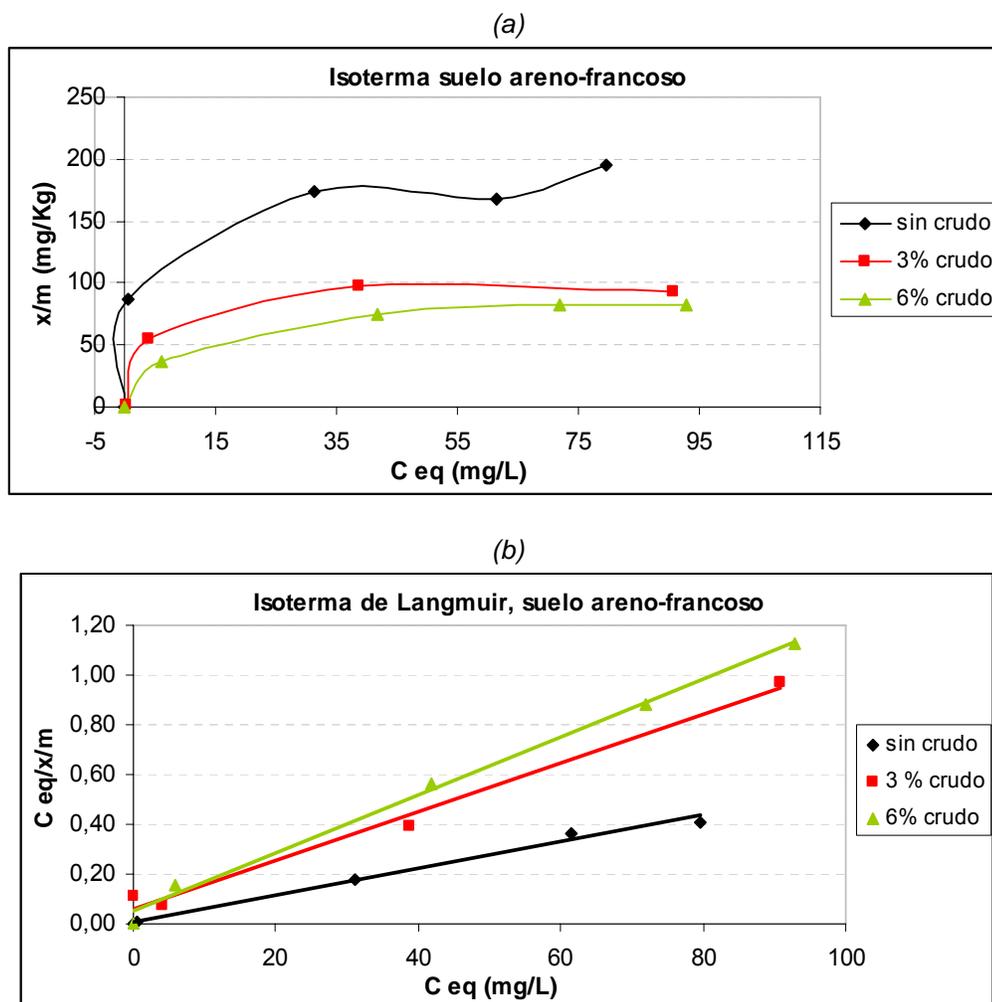
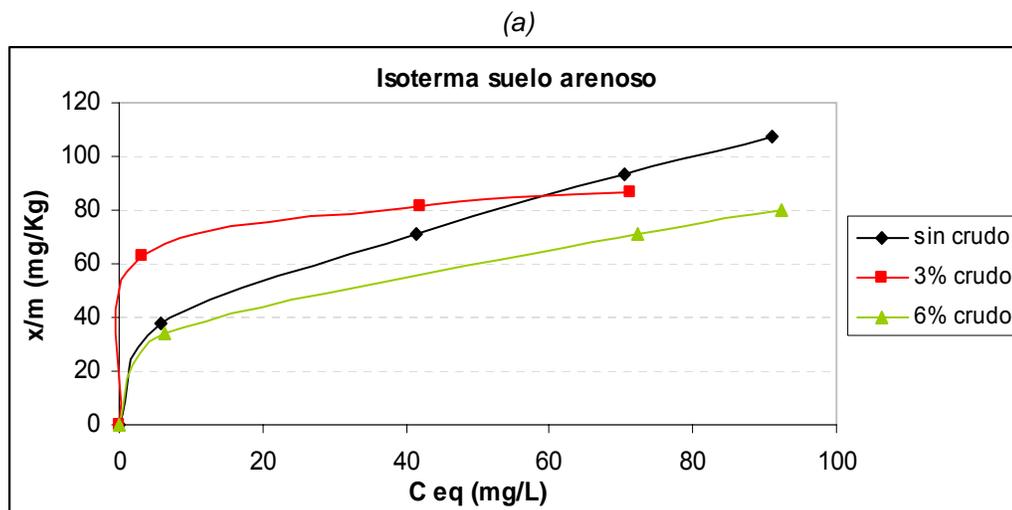


Figura 10. (a) Isotherma de adsorción e (b) Isotherma de Langmuir para el suelo areno-francoso en los diferentes tratamientos con crudo. Suelo sin crudo: $y = 0,0054x + 0,0066$, $R^2 = 0,9892$; Suelo 3% crudo: $y = 0,0098x + 0,0581$, $R^2 = 0,9895$; Suelo 6% crudo: $y = 0,0117x + 0,0489$, $R^2 = 0,9948$. (x/m): fósforo adsorbido; C_{eq} : concentración en equilibrio.



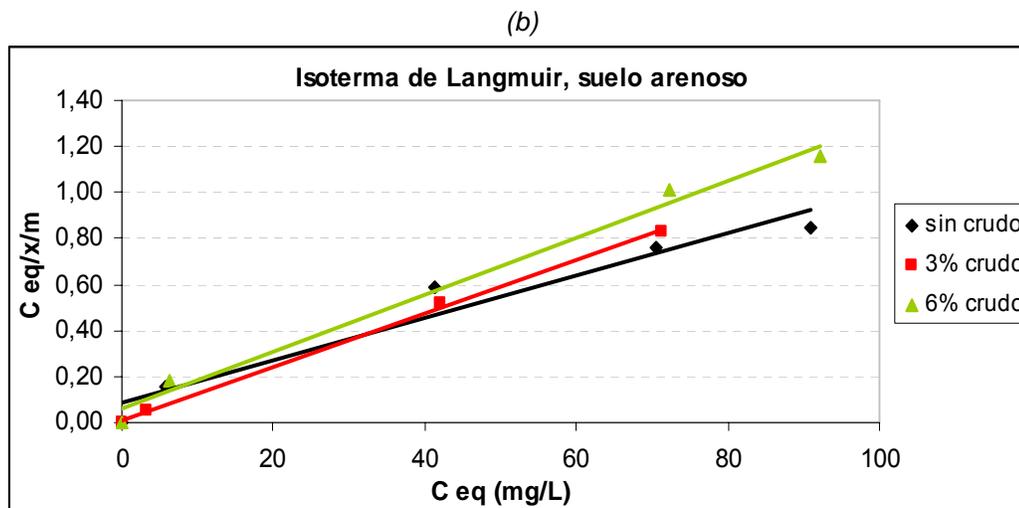


Figura 11. (a) Isoterma de adsorción e (b) Isoterma de Langmuir para el suelo arenoso en los diferentes tratamientos con crudo. Suelo sin crudo: $y = 0,0092x + 0,0845$, $R^2 = 0,9513$; Suelo 3% crudo: $y = 0,0116x + 0,0111$, $R^2 = 0,9985$; Suelo 6% crudo: $y = 0,0124x + 0,0584$, $R^2 = 0,9884$. (x/m): fósforo adsorbido; $C eq$: concentración en equilibrio.

Los suelos estudiados son ácidos, con alto grado de meteorización y, por ende, la mineralogía de los suelos podría estar principalmente conformada por caolinita y oxihidróxidos de Fe y Al como potenciales adsorbentes de P, de modo que la superficie de estas partículas estarían cargadas positivamente (Stevenson, 1986; López-Hernández, 1977). Por otra parte, el crudo pesado posiblemente sea adsorbido fuertemente sobre las partículas minerales a través de las moléculas más pesadas y polares que contenga, como resinas y asfaltenos (Tissot y Welte, 1984; Fox y Whitesell, 2000), de modo que la disminución del P adsorbido al aumentar la proporción de crudo añadido al suelo podría indicar que la interacción existente entre el suelo y el crudo es a través de fuerzas electrostáticas de Van der Waals por lo que bloquea los sitios activos de adsorción de P eficientemente, incluso podría darse el caso de impedimento estérico por parte del crudo dificultando la retención de fosfatos en la superficie de los minerales. (Fig 12).

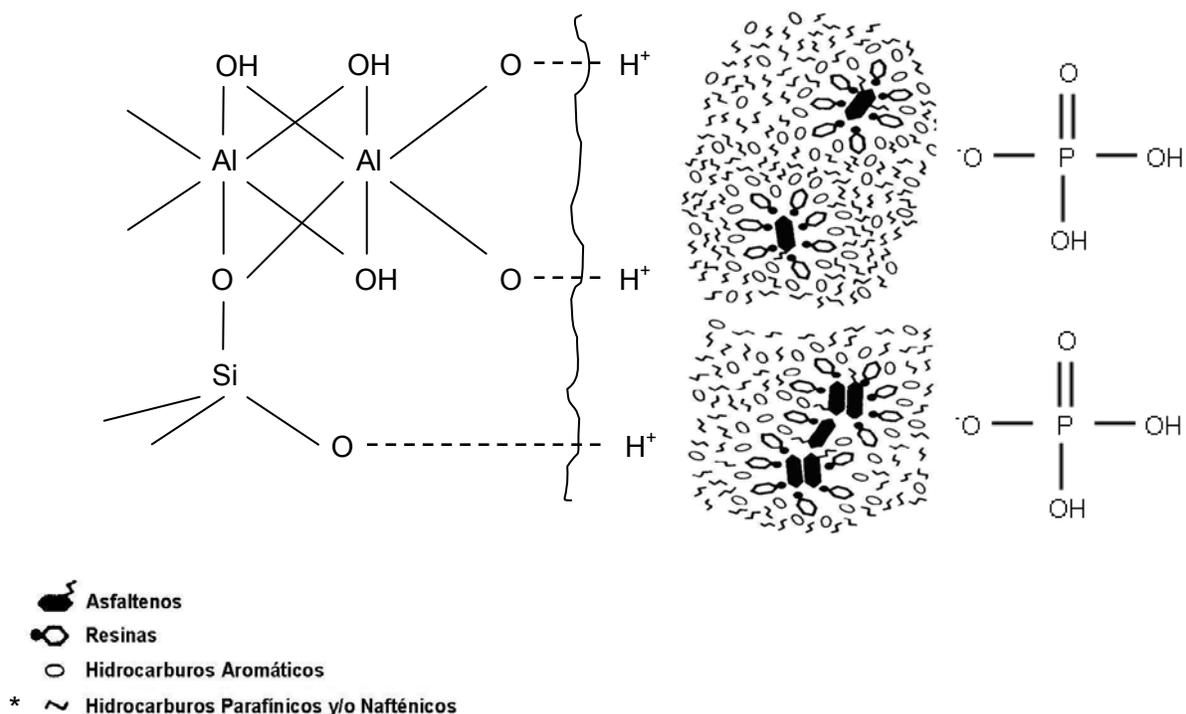


Figura 12. Modelo hipotético del mecanismo de adsorción de P en suelos de textura gruesa contaminados artificialmente con crudo.* Estructura física del petróleo (modificado de Tissot y Welte, 1984, tomado de Tissot y Welte, 1984).

En el suelo arcilloso donde no fue observado ningún efecto del tratamiento con crudo sobre b se sugiere que la alta proporción de arcilla en este suelo no conduce a que exista competencia por los sitios de adsorción entre el crudo y los iones PO_4^{3-} . Este comportamiento es evidenciado en las isotermas de adsorción obtenidas para cada tratamiento. (Fig 13).

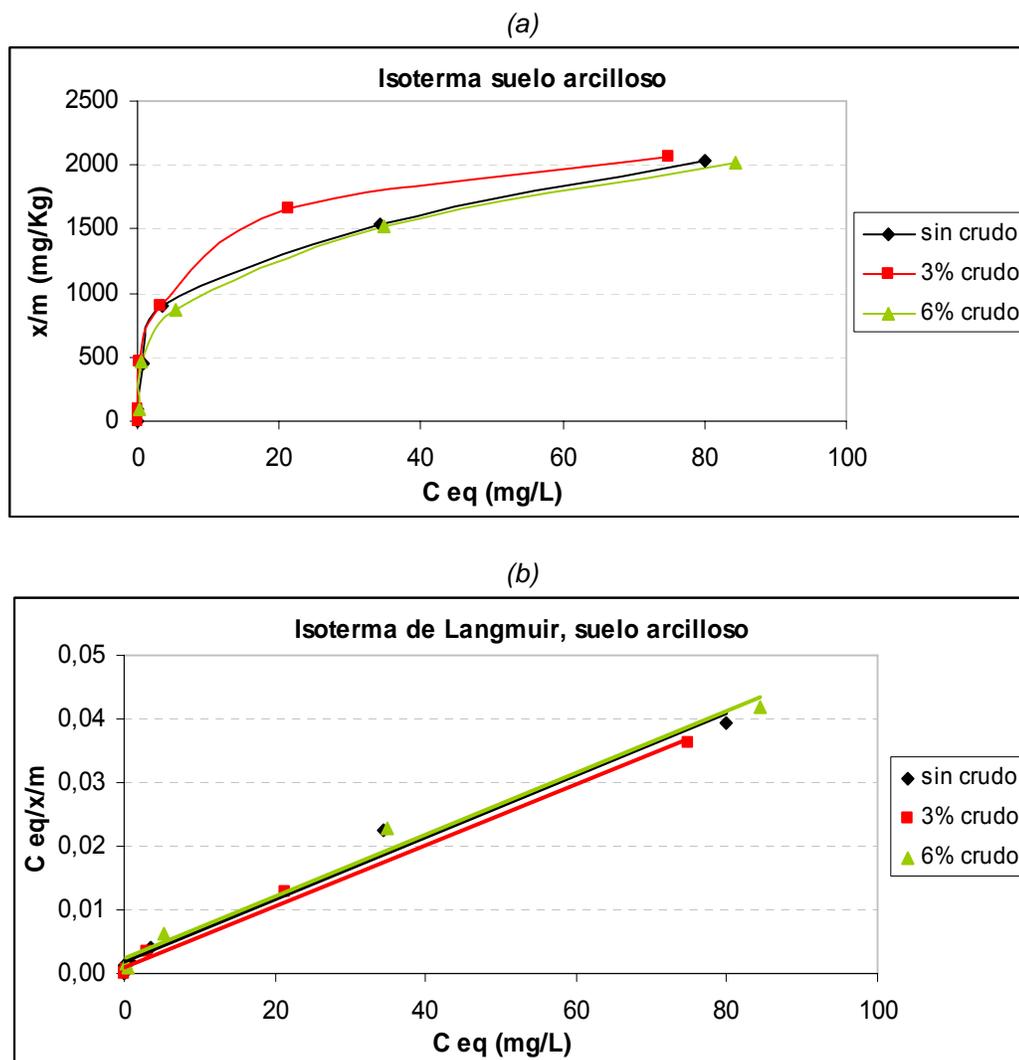
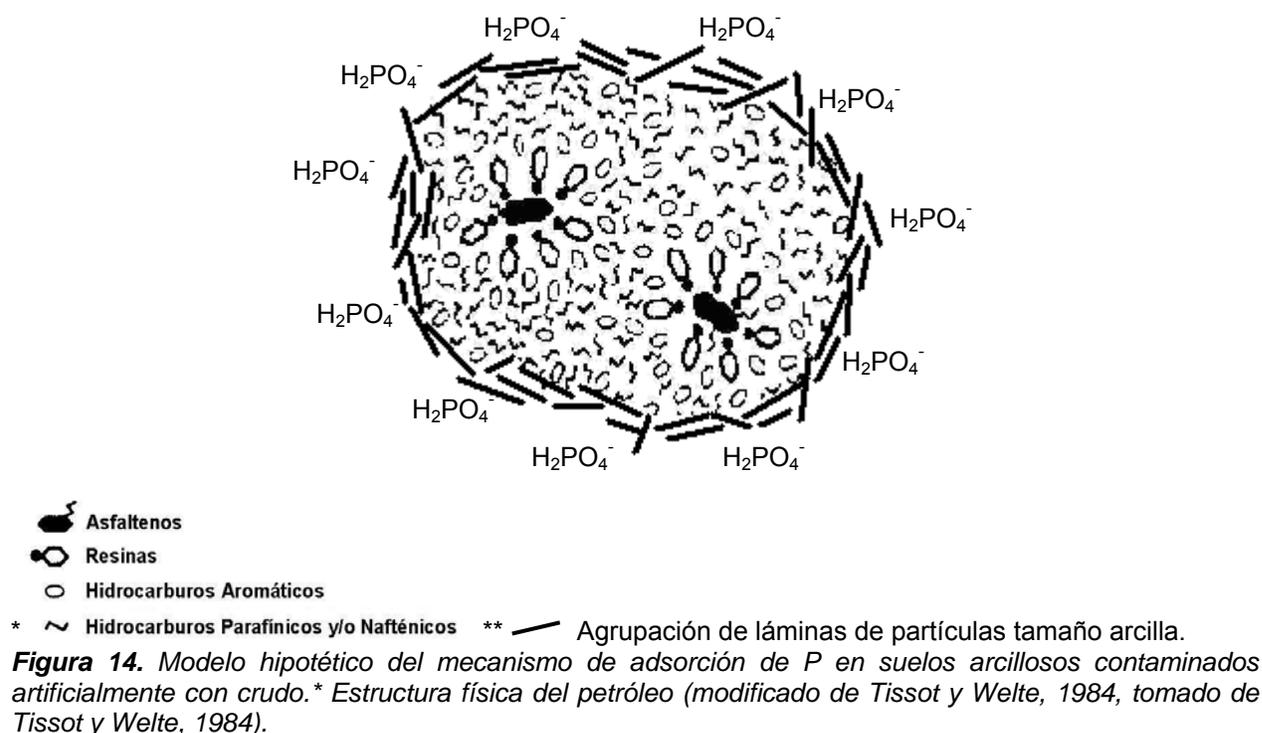


Figura 13. (a) Isoterma de adsorción e (b) Isoterma de Langmuir para el suelo arcilloso en los diferentes tratamientos con crudo. Suelo sin crudo: $y = 0,0005x + 0,0018$, $R^2 = 0,9838$; Suelo 3% crudo: $y = 0,0005x + 0,0009$, $R^2 = 0,9940$; Suelo 6% crudo: $y = 0,0005x + 0,0026$, $R^2 = 0,9849$. (x/m): fósforo adsorbido; C_{eq} : concentración en equilibrio.

Posiblemente existen fuerzas electrostáticas de Van der Waals entre las arcillas y el crudo adsorbiéndose firmemente (Tissot y Welte, 1984; Fox y Whitesell, 2000), y debido a la alta cantidad de partículas tamaño arcilla en el suelo, éstas rodean a los microgránulos de crudo quedando la superficie mineral en contacto directo con los iones fosfato y promoviendo así la adsorción por un mecanismo de intercambio de adsorción

entre el ion hidroxilo (OH^-) y/o moléculas de agua de las superficies reactivas de las partículas del suelo y la especie iónica de fosfato (López-Hernández, 1977). (Fig 14)



Segundo máximo de adsorción en suelos de textura gruesa

Finalmente es importante acotar que durante la experimentación se realizaron ensayos con los suelos de textura gruesa (arenoso y areno-francoso) a los que se les añadió 200 y 300 mg/L de P (como KH_2PO_4) cuando se requería conocer el rango de concentraciones óptimas para la realización de las isothermas de adsorción. Con ello es encontrado que las isothermas mostraban dos máximos de adsorción, lo que sucede posiblemente por el desarrollo de una nueva superficie en el cual la adsorción puede ocurrir, el segundo máximo representa la completa saturación de la nueva superficie. Esta superficie puede darse probablemente en otras regiones cristalinas de la

estructura del sustrato en el cual el soluto comienza a penetrar ó una proporción de la superficie original puede estar no cubierta por reorientación de las moléculas ya adsorbidas. Este mecanismo fue inicialmente propuesto por Giles *et al.* (1960), quienes lo clasificaron dentro de las curvas L de las isothermas de Langmuir. Sin embargo, Harter y Smith (1981) indican que este tipo de isothermas obtenidas no pueden ser tratadas con la ecuación de Langmuir, siendo más recomendable utilizar la ecuación de BET (ecuación de Brunauer, Emmett y Teller, representa una base en la interpretación de isothermas multicapas de adsorción, Bohn *et al.*, 1979).

Es de hacer notar que el fenómeno anteriormente descrito ocurrió en los tres tratamientos estudiados: SC, MSC3% y MSC6% en los suelos de textura gruesa, lo que indica que la variable responsable de ello es la textura del suelo. (Fig. 15 y 16). Además, en este estudio al considerar el 99% de confianza del intercepto y pendiente de la recta de cada isoterma de Langmuir en cuestión los datos no fueron aceptados y, gran parte de las isothermas construidas están por debajo del 95% de confianza, lo que sugiere que la ecuación lineal de Langmuir aplicada no se adapta el fenómeno ocurrido eficientemente y, por lo tanto, se debe profundizar aún más en el estudio de la físico-química de superficies para fundamentar los resultados obtenidos, pero ello sobrepasa a los objetivos de este estudio.

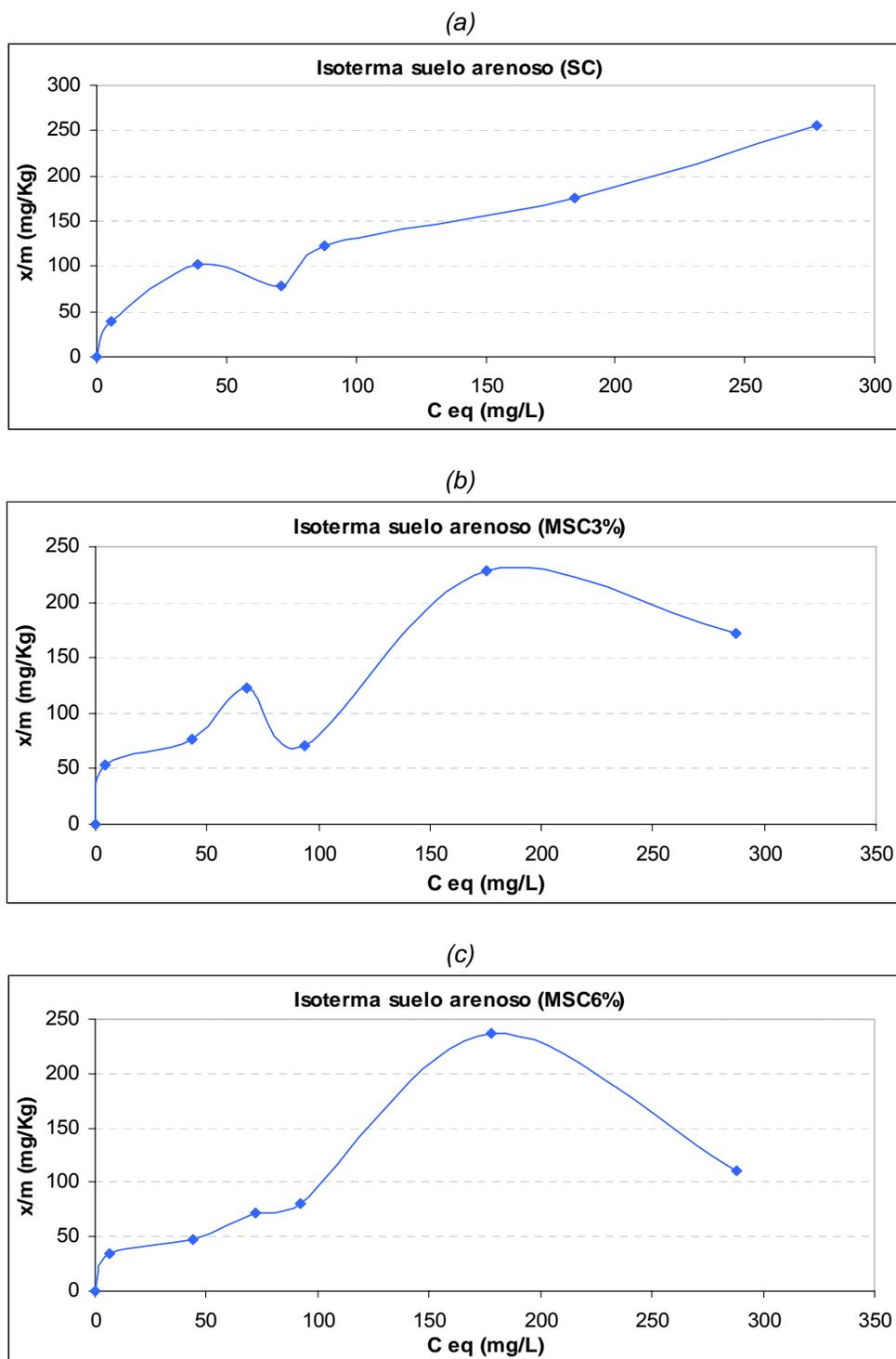


Figura 15. Segundo máximo de adsorción (a) Isoterma de adsorción para suelo arenoso sin crudo (SC), (b) Isoterma de adsorción para suelo arenoso 3% crudo (MSC3%) y (c) Isoterma de adsorción para suelo arenoso 6% crudo (MSC6%). (x/m): fósforo adsorbido; C eq: concentración en equilibrio.

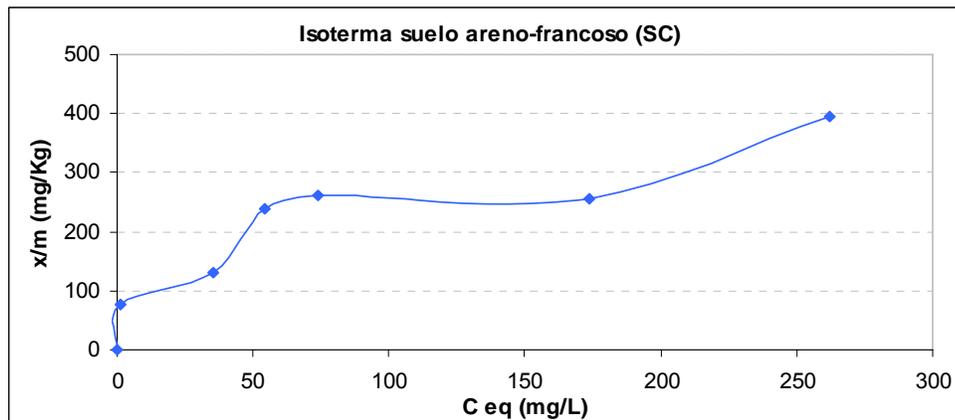


Figura 16. Segundo máximo de adsorción. Isoterma de adsorción para suelo areno-francoso sin crudo (SC). (x/m): fósforo adsorbido; C_{eq} : concentración en equilibrio.

Impacto ecológico de las actividades de explotación petrolera

De acuerdo con el mapa de vegetación a escala 1:100.000 realizado para la zona de estudio (Apéndice A), la vegetación de sabana es la que presenta mayor cobertura espacial, particularmente sabanas arbustivas densas y sabanas arbustivas ralas, las cuales están asociadas a suelos arenosos y areno-francosos respectivamente (Chacón *et al*, 2007). Según los resultados obtenidos en este estudio, los suelos con mayor proporción de arena son los más susceptibles a cambios cuando son contaminados con crudo y los que ameritan mayor atención ecológica, pues se altera el ciclaje natural de P en el suelo, conduciendo a una disminución en la retención de este elemento en el ecosistema. Por el contrario, los suelos de textura media y fina que están representados por bosques semidecíduos y morichales tendrían mayor ventaja frente a una contingencia por crudo en vista de que los mayores contenidos de partículas finas de estos suelos, impiden que se establezcan relaciones de competencia entre los iones

fosfatos y el contaminante en el suelo. Esta condición permite mantener el ciclaje natural de P en los ecosistemas que se desarrollan bajo este tipo de suelo. Cabe destacar que indudablemente el conocimiento de estos aspectos contribuye al desarrollo y aplicación de tecnologías de remediación en caso de alguna contingencia por derrame de crudo.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio permitieron alcanzar las siguientes conclusiones:

- La clase textural del suelo afecta la capacidad de adsorción de P, obteniéndose que la textura fina obedece a los mayores máximos de adsorción y las texturas gruesas mostraron los menores valores de b.
- Los datos de adsorción de P se ajustaron satisfactoriamente al modelo lineal de Langmuir presentando coeficientes de correlación que variaron entre 0,92-0,99, indicando que la adsorción de fosfatos en estos suelos se da en forma de monocapa.
- La relación entre la adición de crudo y la clase textural del suelo mostró que los suelos de textura gruesa y media (arenoso, areno-francoso y franco-arenoso) disminuyeron su capacidad de retención de P dentro del sistema, mientras que el de textura fina (arcilloso) no se vio afectado. Se sugiere que en los suelos de textura gruesa y media se originan reacciones de competencia entre el contaminante y los iones fosfato en solución por los sitios de adsorción.
- En la zona de estudio, una alta proporción de sabanas están desarrolladas sobre suelos de textura gruesa por lo que serían los ecosistemas más susceptibles frente a una contingencia por derrame de crudo.

- Los suelos de textura gruesa estudiados mostraron dos máximos de adsorción en los diferentes tratamientos al añadir altas concentraciones de P, posiblemente por el desarrollo de una nueva superficie en la cual la adsorción puede ocurrir. La ecuación lineal de Langmuir no explica el proceso de adsorción en su segundo máximo.
- Existe variabilidad interna en cada grupo de textura de suelo, evidenciando de esta manera la variabilidad de campo.

RECOMENDACIONES

A continuación se mencionan algunas recomendaciones que se consideran puedan ser útiles para trabajos posteriores:

- Para una mayor profundización en la interpretación de los resultados obtenidos es aconsejable completar este estudio con determinaciones de las fracciones de Fe y Al en el suelo (oxi-hidróxidos cristalinos y complejos organominerales de ambos elementos) y posteriormente realizar correlaciones entre estos parámetros y el máximo de adsorción.
- Para suelos de textura gruesa, es recomendable que a concentraciones elevadas de P (valores por encima de una concentración inicial de 100 mg/L), se apliquen otros modelos de adsorción para determinar la capacidad de retención de ese elemento.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Appelt, H., Coleman, N. T. y Pratt, P. F. (1975). Interactions between organic compounds, minerals, and ions in volcanic-ash-derived. Soil: II. Effects of organic compounds on the adsorption of phosphate. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 39: 628-630.
- Ayotamuno, M., Kogbara, R., Ogaji, S. y Probert, S. (2006). Bioremediation of a crude-oil polluted agricultural-soil at Port Harcourt, Nigeria. Applied Energy, 83: 1249-1257.
- Bar-Yosef, B., Kafkafi, U., Rosenberg, R. y Sposito, G. (1988). Phosphorus adsorption by kaolinite and montmorillonite: I. Effect of time, ionic strength, and pH. Soil Sci. Soc. Am. J., 52: 1580-1585.
- Bohn, H., McNeal, B. y O'connor, G. (1979). Soil chemistry. USA: A wiley-interscience publication. 329 p.
- Brady, N. y Weil, R. R. (1999). The nature and properties of soils. Doceava edición. USA: Prentice Hall. 600 p.

Carbón, J. (1991). Geomorfología y estratigrafía de la cuenca del Río Mapire y zonas adyacentes (sur del estado Anzoátegui). Tesis de post-grado. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Altos de Pipe. 186 p.

Casanova, E. F. (2005). Introducción a la Ciencia del Suelo, 2da ed. Caracas: UCV, Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico. 482 p.

Chacón N. y Dezzee N. (2004). Phosphorus fractions and sorption processes in soil samples taken in a forest-savanna sequence of the Gran Sabana in southern Venezuela. *Biol. Fertil. Soils*, 40: 14-19.

Chacón, N., Dezzee, N. y Flores, S. (2007). Caracterización florística, estructural, edafológica y de actividad enzimática de los bosques, morichales y sabanas ubicados en el área comprendida entre los ríos Sariapo y Ature, en el sur del Estado Anzoátegui. Trabajo no publicado, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.

Fox, M. y Whitesell, J. (2000). Química orgánica, 2da ed. México: Addison Wesley Longman. 1232 p.

Gerke, J y Hermann, R. (1992). Adsorption of orthophosphate to Humic-Fe-Complexes and to amorphous Fe-oxide. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk*, 155: 233-236.

Giles, C., MacEwan, T., Nakhwa, S. y Smith, D. (1960). Studies in Adsorption. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. Part XI. J. Chem. Soc.: 3973-3993.

Harter, R. D. y Smith, G. (1981). Langmuir equation and alternate methods of studying "adsorption" reactions in soils. Chemistry in the Soil Environment. ASA Special Pub. No. 40. American Society of Agronomy, Madison, Wisc.

Hernández-Valencia, I. y Bautis, M. (2005). Cambios en el contenido de fósforo en el suelo superficial por la conversión de sabanas en pinares. Bioagro, 17(2):69-78. [Revista en línea]. Disponible: http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1316-33612005000200001&lng=es&nrm=iso [Consulta: 2008, enero 17]

Herrera, T. (2007). Efecto de las emulsiones asfálticas sobre la adsorción de fósforo en suelos ácidos. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas.

Hsu, P. (1977). Aluminum oxides and oxyhydroxides. In: Dixon J. B. y Weed S. B. (eds.), Minerals in Soil Environments. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 99-143.

Labud, V., García, C. y Hernández, T. (2007). Effect of hydrocarbon pollution on the microbial properties of a sandy and a clay soil. *Chemosphere*, 66: 1863-1871.

López-Hernández, D. y Burnham, C. (1974). The effect of pH on phosphate adsorption in soils. *Journal of Soil Science*, 25 (2): 207-216.

López-Hernández, D. (1977). La química del fósforo en suelos ácidos. Caracas: Universidad Central de Venezuela, Ediciones de la Biblioteca, Colección Ciencias Biológicas VI. 107 p.

Merkl, N., Schultze-Kraft, R. y Infante, C. (2004). Phytoremediation in the Tropics- The effect of crude oil on the growth of tropical plants. *Bioremediation Journal*, 8 (3-4): 177-184.

Moshi, A. O., Wild, A. y Greenland, D. J. (1974). Effect of organic matter on the charge and phosphate adsorption characteristics of Kikuyu Red Clay from Kenya. *Geoderma*, 11: 275-285.

Murphy, J., y Riley, J. P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27: 31-36.

Osodeke, V., Asawalam, D., Kamalu, O. y Ugwa, I. (1993). Phosphorus sorption characteristics of some soils of the rubber belt of Nigeria. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 24 (13&14): 1733-1743.

Parfitt, R. (1989). Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydrite and goethite. *J. Soil Sci.* 40: 359-369.

Parfitt, R. y Smart, R. (1978). The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides. *Soil Science Society of America Journal.* 42: 48-50.

Rájan, S. S. S. y Fox, R. L. (1972). Phosphate adsorption by soils: 1. Influence of time and ionic environment on phosphate adsorption. *Comm. In Soil Science and Plant. Anal,* 3 (6): 493-504.

Rájan, S. S. S. (1975). Adsorption of divalent phosphate on hydrous aluminium oxide. *Nature,* 253: 434-436.

Scherr, K., Aichberger, H., Braun, R. y Loibner, A. (2007). Influence of soil fractions on microbial degradation behavior of mineral hydrocarbons. *European Journal of Soil Biology,* XX: 1-10.

Statistica 2001. *Statistica para Windows.* StatSoft Inc., Tulsa OK.

Stevenson, F. J. (1986). *Cycle of soil.* USA: A wiley-interscience publication. 281 p.

Tiessen, H. y Moir, J. O. (1993). Characterization of available P by sequential extraction. In: Carter M. R. (ed.), *Soil Sampling and Methods of Analysis* (special publication of the Canadian Society of Soil Science). Lewis, Boca Raton, pp. 75-86.

Tissot, B. y Welte, D. (1984). Petroleum formation and occurrence, 2da ed. New York: Springer-Verlag. 699 p.

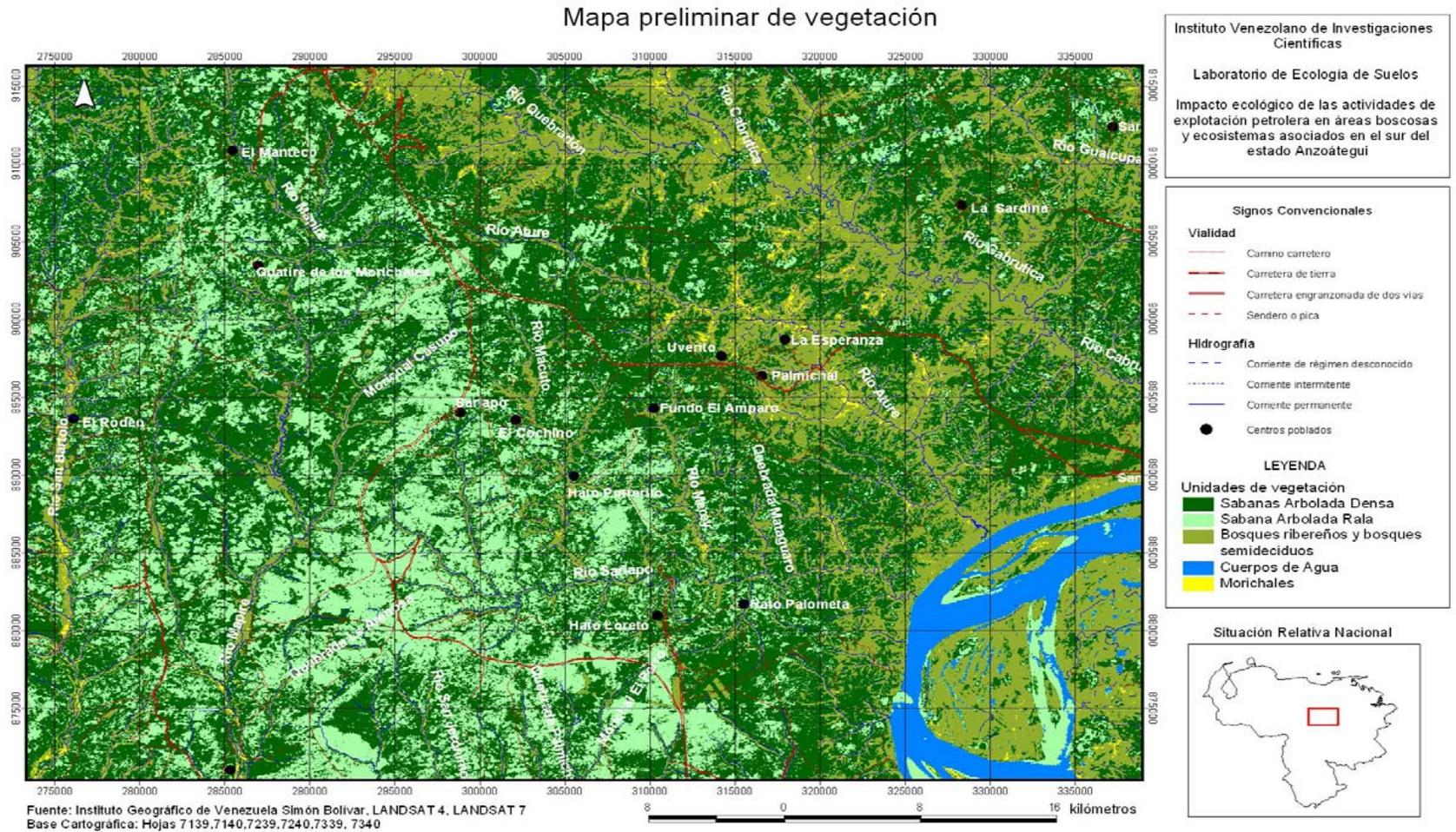
Unterbrunner, R., Wieshammer, G., Hollender U., Felderer, B., Wieshammer-Zivkovic, M., Puschenreiter, M. y Wenzel, W. (2007). Plant and fertiliser effects on rhizodegradation of crude oil in two soils with different nutrient status. *Plant and Soil*, 300 (1-2): 117-126.

Vitousek, P. M. (1982). Nutrient cycling and nutrient use efficiency. *Amer. Naturalist*, 119: 553-572.

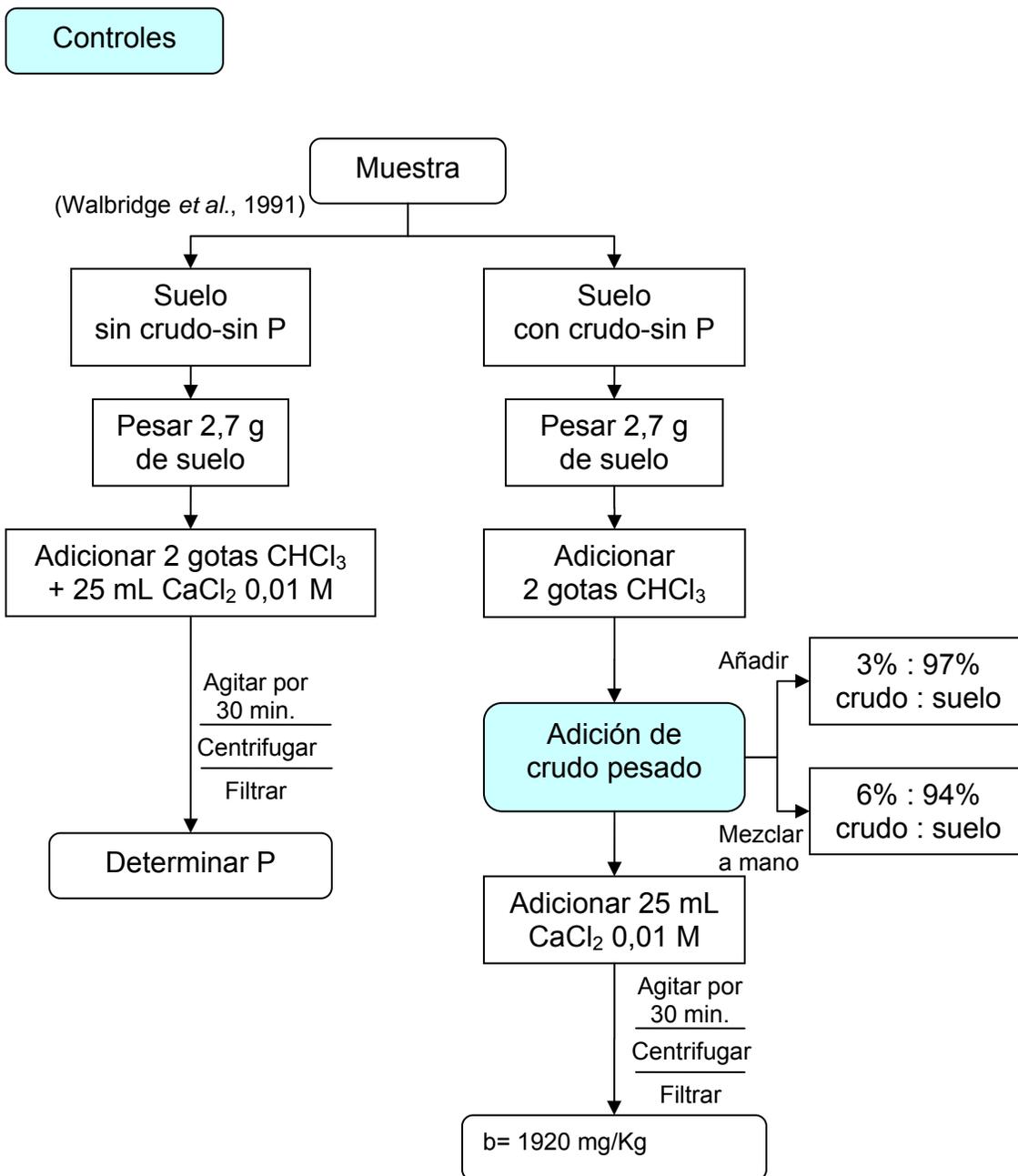
Vitousek, P. y Sanford, R. (1986). Nutrient cycling in moist tropical forest. *Ann. Rev. Ecol. Syst.* 17: 137-167.

Walbridge, M. R., Richardson, C. J. y Swank, W. T. (1991). Vertical distribution of biological and geochemical phosphorus subcycles in two southern Appalachian forest soils. *Biogeochemistry*, 13: 61-85.

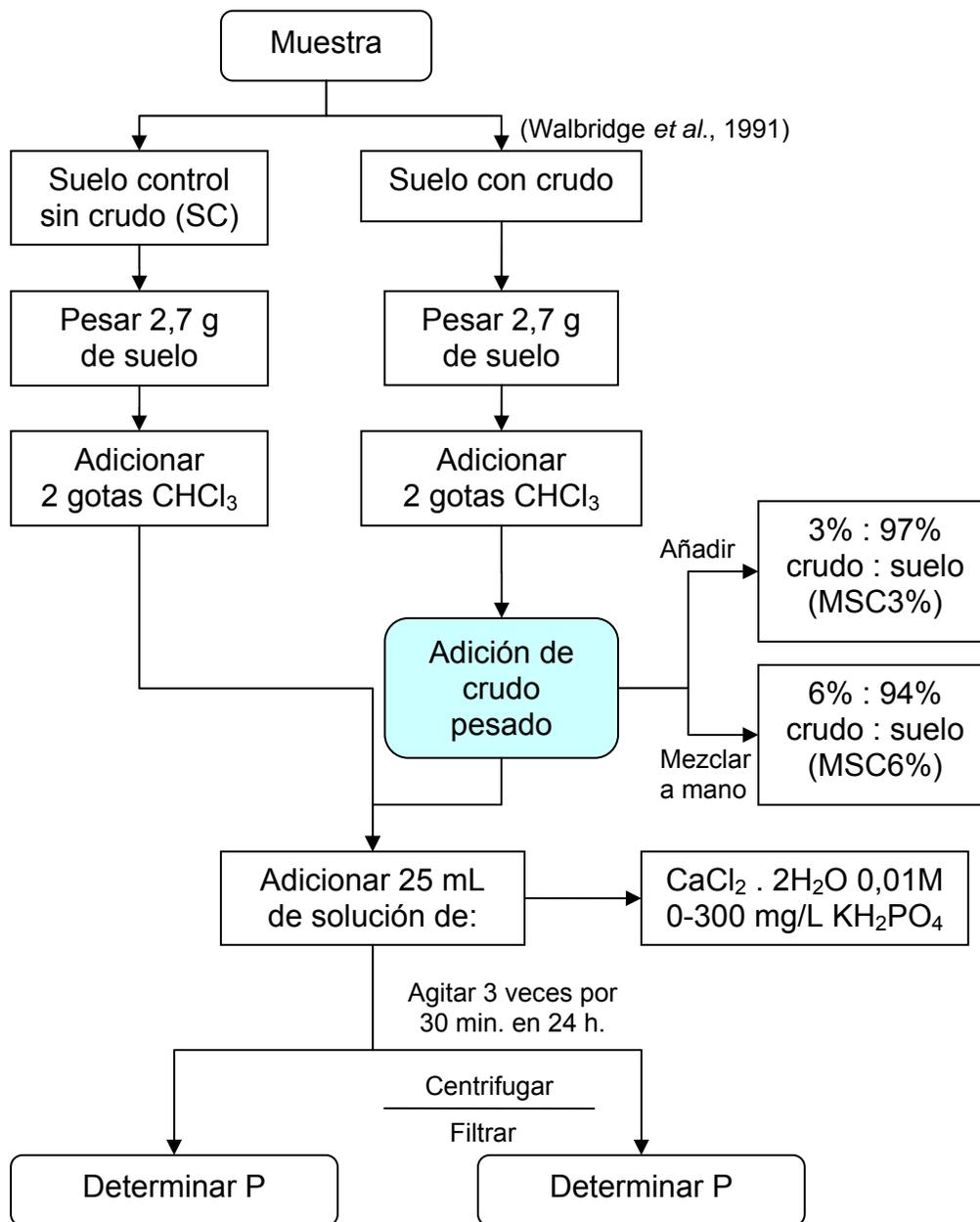
Apéndice A: Mapa de vegetación. Sur del Estado Anzoátegui

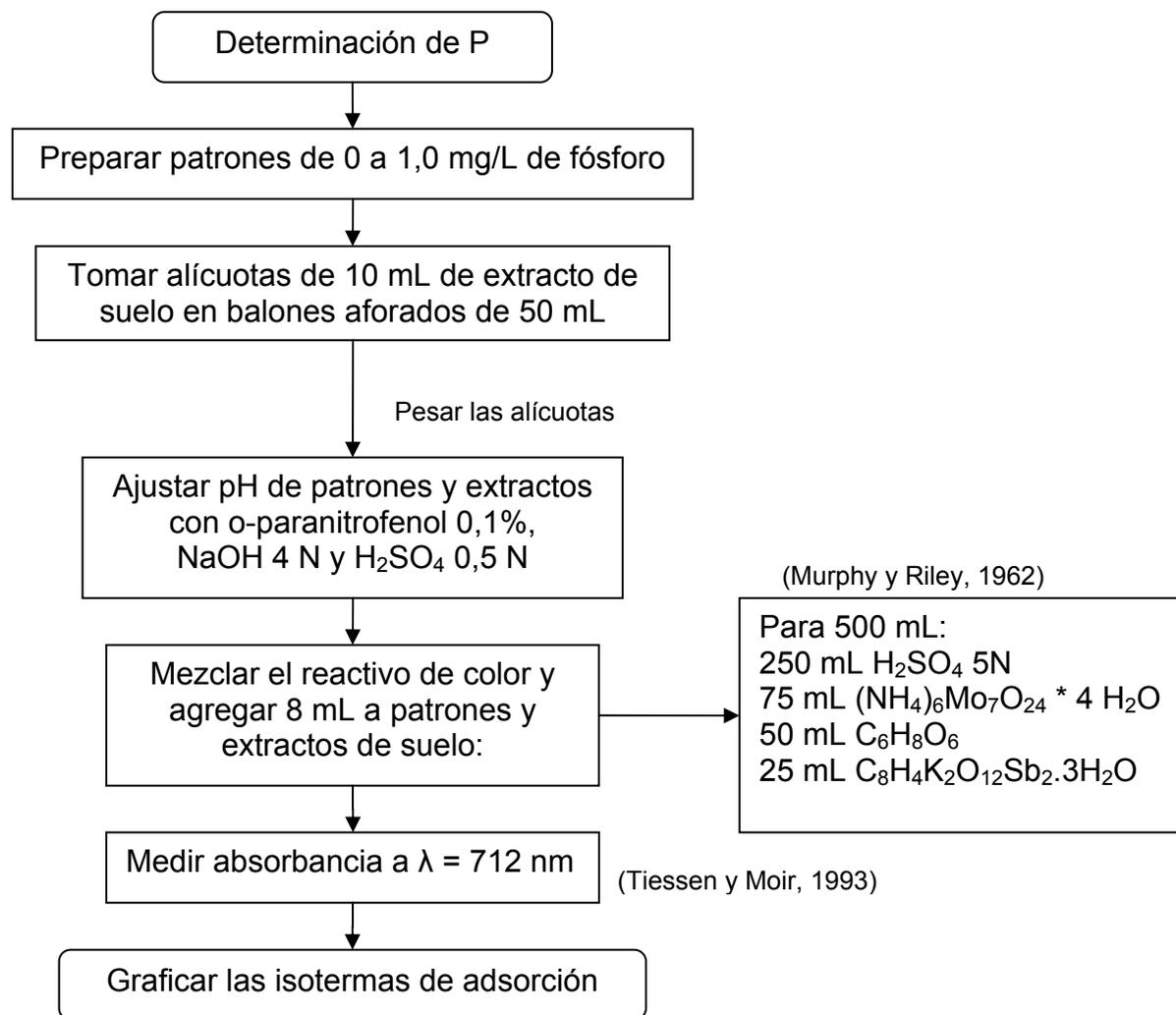


Apéndice B: Esquema experimental

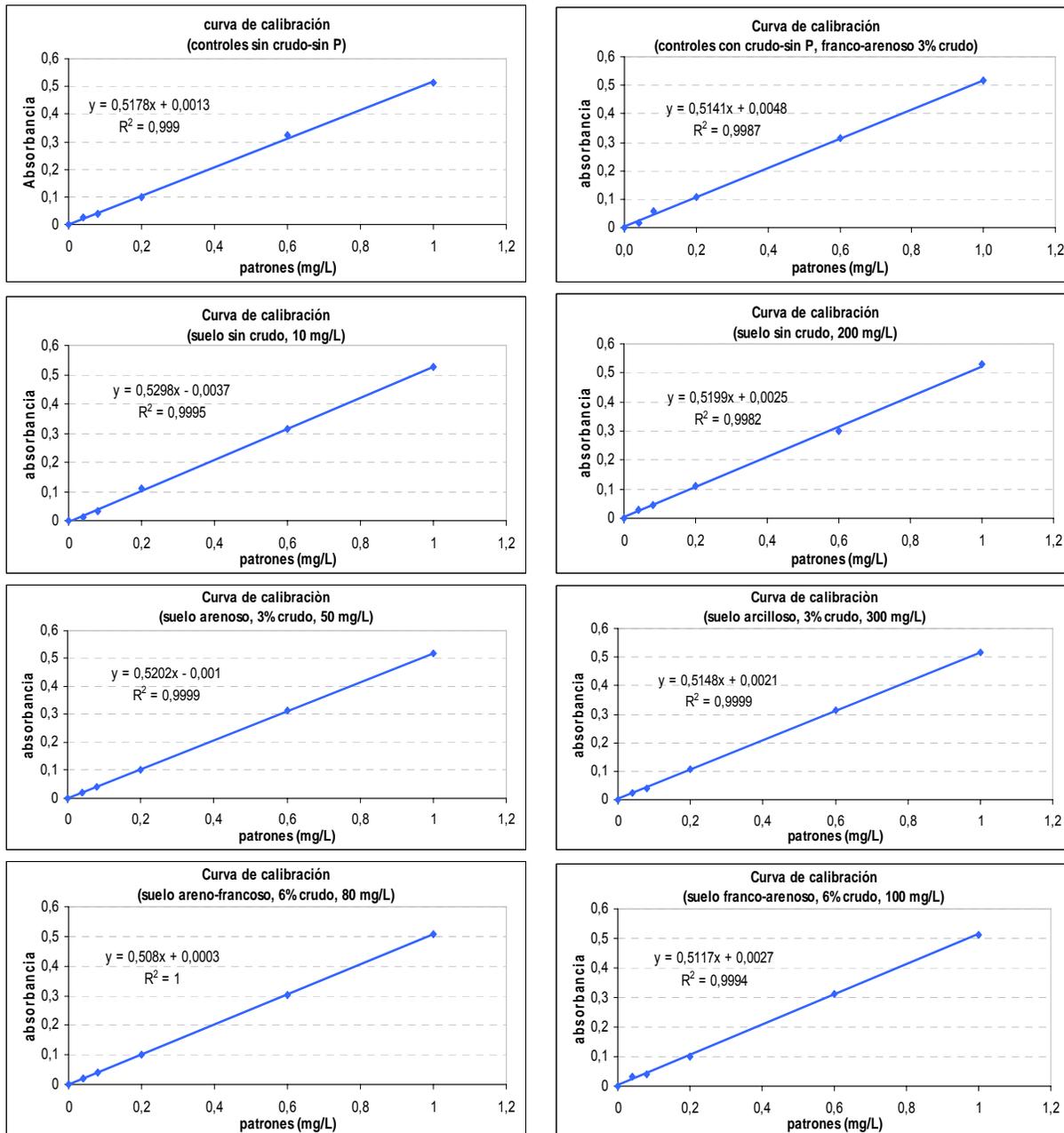


Adsorción de P





Apéndice C: Curvas de calibración*



*Las curvas de calibración restantes no se muestran dado el gran número de ellas realizadas (total= 30 curvas de calibración).

Apéndice D: Cálculos numéricos para el desarrollo de isothermas de adsorción

Ecuación de la recta: $y = mx + a$

$$x = \frac{y - a}{m} \cdot \frac{(\text{Vol. balón})}{(\text{Vol. alícuota})} = P_{\text{rem}}$$

$$X = P_{\text{agr}} - P_{\text{rem}} - P_{\text{rem,control}}$$

$$C_{\text{eq}} = \frac{(P_{\text{rem}} - P_{\text{rem,control}})}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{\text{Vol. alícuota (mL)}}{\text{masa alícuota (g)}} \cdot \frac{1 \text{ g}}{\text{mL}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$

$$\frac{X}{m} = \frac{X}{\text{masa de muestra (Kg)}} \cdot \frac{\text{Vol. extracción (mL)}}{1000 \text{ mL}}$$

Ecuación lineal de Langmuir:

$$\frac{C_{\text{eq}}}{x/m} = \frac{1}{Kb} + \frac{C}{b} \quad \text{donde: } a = \frac{1}{Kb} ; \quad m = \frac{1}{b}$$

P_{rem} = concentración de fósforo remanente (mg/L)

P_{agr} = concentración de fósforo agregado inicialmente (mg/L)

$P_{\text{rem,control}}$ = concentración de fósforo remanente determinado en el grupo control (mg/L)

X = fósforo adsorbido (mg/L)

C_{eq} = concentración en equilibrio (mg/L)

x/m = masa de adsorbato por unidad de masa de adsorbente (mg/Kg)

b = máximo de adsorción de fósforo (mg/Kg)

K = constante relacionada con la energía de enlace

Apéndice E: *Concentración de fósforo en equilibrio para cada muestra en las diferentes texturas de suelo y tratamientos con crudo*

Tabla 9. Concentración en equilibrio para muestras de suelo franco-arenoso en los diferentes tratamientos con crudo.

C _{inicial} (mg/L)	Muestra	C _{eq} (mg/L)		
		SC	MSC3%	MSC6%
10	PII-40	3,91	3,39	2,75
	PII-43	2,98	1,23	0,906
	PII-46	1,69	0,807	0,697
	PII-49	3,89	1,18	1,32
	PII-55	1,01	0,487	0,306
	PII-61	1,25	0,797	0,526
	PII-67	1,82	2,55	1,09
	PII-70	3,07	1,07	0,894
50	PII-40	38,2	36,1	37,9
	PII-43	33,3	22,9	29,0
	PII-46	30,8	29,1	30,5
	PII-49	34,6	29,1	31,7
	PII-55	22,7	21,0	18,8
	PII-61	28,3	30,2	28,5
	PII-67	31,5	31,7	28,2
	PII-70	34,3	25,4	30,7
100	PII-40	84,2	83,0	86,6
	PII-43	71,7	72,7	75,1
	PII-46	62,6	68,8	68,8
	PII-49	80,6	72,6	76,3
	PII-55	62,2	63,4	63,7
	PII-61	70,3	69,6	70,4
	PII-67	80,1	75,0	73,5
	PII-70	77,1	64,9	77,5
200	PII-40	181	183	175
	PII-43	163	166	171
	PII-46	158	161	172
	PII-49	171	163	163
	PII-55	150	155	155
	PII-61	159	159	148
	PII-67	168	178	171
	PII-70	166	166	159

Tabla 10. Concentración en equilibrio para muestras de suelo areno-francoso en los diferentes tratamientos con crudo.

C _{inicial} (mg/L)	Muestra	C _{eq} (mg/L)		
		SC	MSC3%	MSC6%
10	PII-82	1,46	0,234	1,56
	PII-85	2,52	1,88	4,26
	PII-88	3,90	4,83	5,06
	PII-91	1,37	1,79	1,71
	PII-94	6,14	4,51	7,23
	PII-97	0,462	0,233	1,92
	PII-100	3,12	4,06	5,94
50	PII-82	35,5	31,9	29,7
	PII-85	42,2	39,2	43,4
	PII-88	42,7	41,1	43,0
	PII-91	26,0	28,3	34,0
	PII-94	44,7	42,1	45,5
	PII-97	31,2	27,7	32,0
	PII-100	43,7	38,7	41,9
80	PII-82	54,2	62,3	54,6
	PII-85	64,3	69,7	72,9
	PII-88	67,8	76,1	72,3
	PII-91	50,5	53,7	59,0
	PII-94	74,4	74,1	76,4
	PII-97	61,6	50,9	61,7
	PII-100	68,5	68,1	71,9
100	PII-82	73,9	81,2	64,7
	PII-85	89,7	94,3	92,0
	PII-88	91,2	96,3	94,1
	PII-91	71,4	73,0	78,6
	PII-94	92,0	97,1	97,3
	PII-97	79,7	75,3	81,4
	PII-100	92,2	90,7	93,0

Tabla 11. Concentración en equilibrio para muestras de suelo arenoso en los diferentes tratamientos con crudo.

C _{inicial} (mg/L)	Muestra	C _{eq} (mg/L)		
		SC	MSC3%	MSC6%
10	PII-126	5,61	4,24	6,25
	PII-129	5,82	5,11	6,84
	PII-132	6,54	5,05	6,70
	PII-135	4,97	4,34	5,07
	PII-138	4,19	4,28	5,69
	PII-141	3,64	2,37	5,03
	PII-144	3,59	3,21	5,50
	PII-147	4,12	3,76	4,75
50	PII-126	38,7	43,4	44,0
	PII-129	41,4	45,3	44,9
	PII-132	42,8	41,8	41,2
	PII-135	39,9	40,2	42,8
	PII-138	40,8	39,6	43,7
	PII-141	37,5	38,3	40,7
	PII-144	39,5	42,0	42,4
	PII-147	40,3	41,9	42,7
80	PII-126	71,4	68,1	72,2
	PII-129	70,5	73,7	74,9
	PII-132	70,2	69,4	72,8
	PII-135	69,3	70,3	64,0
	PII-138	68,2	71,8	72,5
	PII-141	69,7	68,7	70,1
	PII-144	67,4	71,4	68,8
	PII-147	69,3	67,8	70,5
100	PII-126	87,6	94,2	92,3
	PII-129	91,0	88,4	92,8
	PII-132	90,4	86,6	92,6
	PII-135	88,9	85,5	90,6
	PII-138	83,5	92,8	94,1
	PII-141	92,5	87,7	87,3
	PII-144	92,5	85,5	95,0
	PII-147	87,1	85,4	94,4

Apéndice F: Concentración de fósforo remanente de los grupos control

Tabla 12. Concentración de fósforo remanente de los grupos control bajo los diferentes tratamientos con crudo y textura.

Suelo	$P_{\text{rem,control}}$ (mg/L)	$P_{\text{rem,control}}$ (mg/L)	$P_{\text{rem,control}}$ (mg/L)
	suelo sin crudo-sin P	suelo con crudo-sin P (3%)	suelo con crudo-sin P (6%)
Franco-arenoso	0,026	0,000	0,028
Areno-francoso	0,050	0,000	0,002
Arcilloso	0,028	0,016	0,069
Arenoso	0,054	0,004	0,050

$P_{\text{rem,control}}$ = concentración de fósforo remanente determinado en el grupo control (mg/L)

Apéndice G: *Análisis de datos para cada muestra en las diferentes texturas de suelo y distintos grados de contaminación por crudo*

Tabla 13. Análisis de datos para suelo franco-arenoso control sin crudo (SC).

Muestra		Coefficientes	Probabilidad	Coefficiente de correlación R ²	Número de puntos
PII-40	Intercepción	0,0359	0,380	0,9767	4
	Variable X 1	0,0064	0,0117		
PII-43	Intercepción	0,0949	0,0355	0,9447	5
	Variable X 1	0,0023	0,0056		
PII-46	Intercepción	0,0352	0,283	0,9350	5
	Variable X 1	0,0023	0,0072		
PII-49	Intercepción	0,111	0,0332	0,9631	5
	Variable X 1	0,0030	0,0030		
PII-55	Intercepción	0,0322	0,199	0,9781	4
	Variable X 1	0,0020	0,0110		
PII-61	Intercepción	0,0328	0,263	0,9565	5
	Variable X 1	0,0025	0,0039		
PII-67	Intercepción	0,0475	0,364	0,9254	5
	Variable X 1	0,0032	0,0088		
PII-70	Intercepción	0,1005	0,0417	0,9458	5
	Variable X 1	0,0026	0,0054		

Tabla 14. Análisis de datos para suelo franco-arenoso bajo tratamiento de 3% crudo (MSC3%)

Muestra		Coefficientes	Probabilidad	Coefficiente de correlación R ²	Número de puntos
PII-40	Intercepción	0,0604	0,0715	0,9951	5
	Variable X 1	0,0060	0,00014		
PII-43	Intercepción	0,0535	0,135	0,9651	5
	Variable X 1	0,0029	0,0028		
PII-46	Intercepción	0,0464	0,256	0,9622	4
	Variable X 1	0,0024	0,0191		
PII-49	Intercepción	0,0294	0,266	0,9750	5
	Variable X 1	0,0029	0,0017		
PII-55	Intercepción	0,0137	0,263	0,9910	5
	Variable X 1	0,0024	0,00037		
PII-61	Intercepción	0,0361	0,301	0,9399	5
	Variable X 1	0,0025	0,0064		
PII-67	Intercepción	0,0254	0,240	0,9929	5
	Variable X 1	0,0041	0,00025		
PII-70	Intercepción	0,0163	0,266	0,9972	4
	Variable X 1	0,0031	0,0014		

Tabla 15. Análisis de datos para suelo franco-arenoso bajo tratamiento de 6% crudo (MSC6%).

Muestra		Coefficientes	Probabilidad	Coefficiente de correlación R ²	Número de puntos
PII-40	Intercepción	0,0681	0,141	0,9826	4
	Variable X 1	0,0064	0,0087		
PII-43	Intercepción	0,0602	0,0913	0,9753	5
	Variable X 1	0,0032	0,0017		
PII-46	Intercepción	0,0147	0,497	0,9877	5
	Variable X 1	0,0035	0,00058		
PII-49	Intercepción	0,0836	0,0910	0,9301	5
	Variable X 1	0,0026	0,0080		
PII-55	Intercepción	0,0139	0,355	0,9835	5
	Variable X 1	0,0023	0,00090		
PII-61	Intercepción	0,0106	0,566	0,9745	4
	Variable X 1	0,0036	0,0128		
PII-67	Intercepción	0,0212	0,236	0,9927	5
	Variable X 1	0,0034	0,00027		
PII-70	Intercepción	0,0568	0,233	0,9215	4
	Variable X 1	0,0039	0,0400		

Tabla 16. Análisis de datos para suelo areno-francoso control sin crudo (SC).

Muestra		Coefficientes	Probabilidad	Coefficiente de correlación R ²	Número de puntos
PII-82	Intercepción	0,0080	0,439	0,9955	4
	Variable X 1	0,0038	0,0022		
PII-85	Intercepción	-0,0048	0,939	0,9721	4
	Variable X 1	0,0083	0,0141		
PII-88	Intercepción	0,0872	0,296	0,9427	5
	Variable X 1	0,0089	0,0059		
PII-91	Intercepción	0,0177	0,158	0,9950	4
	Variable X 1	0,0035	0,0025		
PII-94	Intercepción	0,0520	0,488	0,9887	4
	Variable X 1	0,0138	0,0056		
PII-97	Intercepción	0,0066	0,696	0,9892	5
	Variable X 1	0,0054	0,00048		
PII-100	Intercepción	-0,0164	0,898	0,9418	4
	Variable X 1	0,0113	0,0296		

Tabla 17. Análisis de datos para suelo areno-francoso bajo tratamiento de 3% crudo (MSC3%).

Muestra		Coefficientes	Probabilidad	Coefficiente de correlación R ²	Número de puntos
PII-82	Intercepción	-0,0031	0,649	0,9993	4
	Variable X 1	0,0060	0,00034		
PII-85	Intercepción	0,0644	0,226	0,9766	4
	Variable X 1	0,0085	0,0118		
PII-88	Intercepción	0,0309	0,799	0,9871	4
	Variable X 1	0,0214	0,0065		
PII-91	Intercepción	0,0250	0,183	0,9898	4
	Variable X 1	0,0037	0,0051		
PII-94	Intercepción	0,0666	0,173	0,9953	4
	Variable X 1	0,0155	0,0023		
PII-97	Intercepción	0,0083	0,727	0,9754	4
	Variable X 1	0,0039	0,0124		
PII-100	Intercepción	0,0581	0,243	0,9895	4
	Variable X 1	0,0098	0,0053		

Tabla 18. Análisis de datos para suelo areno-francoso bajo tratamiento de 6% crudo (MSC6%).

Muestra		Coefficientes	Probabilidad	Coefficiente de correlación R ²	Número de puntos
PII-82	Intercepción	0,0114	0,472	0,9809	4
	Variable X 1	0,0042	0,0096		
PII-85	Intercepción	0,0357	0,653	0,9707	5
	Variable X 1	0,0128	0,0021		
PII-88	Intercepción	0,0759	0,437	0,9668	5
	Variable X 1	0,0140	0,0026		
PII-91	Intercepción	0,0376	0,363	0,9614	4
	Variable X 1	0,0044	0,0195		
PII-94	Intercepción	0,1068	0,488	0,9685	5
	Variable X 1	0,0220	0,0024		
PII-97	Intercepción	0,0234	0,128	0,9977	4
	Variable X 1	0,0051	0,0011		
PII-100	Intercepción	0,0489	0,171	0,9948	5
	Variable X 1	0,0117	0,00016		

Tabla 19. Análisis de datos para suelo arcilloso control sin crudo (SC).

Muestra		Coefficientes	Probabilidad	Coefficiente de correlación R ²	Número de puntos
PII-103	Intercepción	0,0024	0,341	0,9843	6
	Variable X 1	0,0006	9,31E-05		
PII-106	Intercepción	0,0020	0,267	0,9659	6
	Variable X 1	0,0005	0,0004		
PII-109	Intercepción	0,0018	0,189	0,9838	6
	Variable X 1	0,0005	9,94E-05		
PII-112	Intercepción	0,0024	0,295	0,9631	6
	Variable X 1	0,0005	0,0005		
PII-115	Intercepción	0,0030	0,151	0,9884	6
	Variable X 1	0,0006	5,10E-05		
PII-118	Intercepción	0,0026	0,135	0,9765	6
	Variable X 1	0,0005	0,0002		
PII-121	Intercepción	0,0014	0,247	0,9833	6
	Variable X 1	0,0005	0,0001		
PII-124	Intercepción	0,0014	0,157	0,9870	6
	Variable X 1	0,0005	6,37E-05		

Tabla 20. Análisis de datos para suelo arcilloso bajo tratamiento de 3% crudo (MSC3%).

Muestra		Coefficientes	Probabilidad	Coefficiente de correlación R ²	Número de puntos
PII-103	Intercepción	0,0023	0,469	0,9843	6
	Variable X 1	0,0007	9,35E-05		
PII-106	Intercepción	0,0013	0,421	0,9756	6
	Variable X 1	0,0005	0,0002		
PII-109	Intercepción	0,0009	0,195	0,9940	6
	Variable X 1	0,0005	1,36E-05		
PII-112	Intercepción	0,0008	0,319	0,9716	6
	Variable X 1	0,0004	0,0003		
PII-115	Intercepción	0,0026	0,515	0,9645	6
	Variable X 1	0,0006	0,0005		
PII-118	Intercepción	0,0008	0,157	0,9932	6
	Variable X 1	0,0004	1,74E-05		
PII-121 *	Intercepción	-	-	-	-
	Variable X 1	-	-	-	-
PII-124	Intercepción	0,0007	0,394	0,9975	6
	Variable X 1	0,0006	2,36E-06		

*Masa de muestra insuficiente para la elaboración de la isoterma de adsorción

Tabla 21. Análisis de datos para suelo arcilloso bajo tratamiento de 6% crudo (MSC6%).

Muestra		Coefficientes	Probabilidad	Coefficiente de correlación R ²	Número de puntos
PII-103	Intercepción	0,0085	0,108	0,9656	5
	Variable X 1	0,0006	0,0027		
PII-106	Intercepción	0,0016	0,294	0,9891	6
	Variable X 1	0,0005	4,46E-05		
PII-109	Intercepción	0,0022	0,181	0,9880	6
	Variable X 1	0,0005	5,45E-05		
PII-112	Intercepción	0,0028	0,203	0,9853	5
	Variable X 1	0,0005	0,0008		
PII-115	Intercepción	0,0035	0,355	0,9603	6
	Variable X 1	0,0006	0,0006		
PII-118	Intercepción	0,0020	0,258	0,9881	5
	Variable X 1	0,0005	0,0006		
PII-121	Intercepción	0,0026	0,166	0,9849	5
	Variable X 1	0,0005	0,0008		
PII-124	Intercepción	0,0015	0,0957	0,9741	5
	Variable X 1	0,0004	0,0018		

Tabla 22. Análisis de datos para suelo arenoso control sin crudo (SC).

Muestra		Coefficientes	Probabilidad	Coefficiente de correlación R ²	Número de puntos
PII-126	Intercepción	0,0536	0,275	0,9815	4
	Variable X 1	0,0077	0,0093		
PII-129	Intercepción	0,0845	0,289	0,9513	5
	Variable X 1	0,0092	0,0046		
PII-132	Intercepción	0,0773	0,357	0,9709	4
	Variable X 1	0,0093	0,0147		
PII-135	Intercepción	0,0476	0,219	0,9858	5
	Variable X 1	0,0083	0,0007		
PII-138	Intercepción	0,0319	0,475	0,9782	4
	Variable X 1	0,0087	0,0109		
PII-141	Intercepción	0,0047	0,863	0,9924	4
	Variable X 1	0,0097	0,0038		
PII-144	Intercepción	-0,0007	0,967	0,9988	4
	Variable X 1	0,0129	0,0006		
PII-147	Intercepción	0,0294	0,356	0,9894	5
	Variable X 1	0,0086	0,0005		

Tabla 23. Análisis de datos para suelo arenoso bajo tratamiento de 3% crudo (MSC3%).

Muestra		Coefficientes	Probabilidad	Coefficiente de correlación R ²	Número de puntos
PII-126	Intercepción	0,0008	0,973	0,9983	4
	Variable X 1	0,0139	0,0008		
PII-129	Intercepción	0,0370	0,643	0,9809	4
	Variable X 1	0,0160	0,0096		
PII-132	Intercepción	0,0416	0,419	0,9780	4
	Variable X 1	0,0096	0,0111		
PII-135	Intercepción	0,0111	0,667	0,9948	4
	Variable X 1	0,0108	0,0026		
PII-138	Intercepción	-0,0087	0,836	0,9911	5
	Variable X 1	0,0128	0,0004		
PII-141	Intercepción	0,0155	0,504	0,9944	5
	Variable X 1	0,0090	0,0002		
PII-144	Intercepción	0,0111	0,483	0,9985	4
	Variable X 1	0,0116	0,0007		
PII-147	Intercepción	0,0248	0,605	0,9794	4
	Variable X 1	0,0073	0,0104		

Tabla 24. Análisis de datos para suelo arenoso bajo tratamiento de 6% crudo (MSC6%).

Muestra		Coefficientes	Probabilidad	Coefficiente de correlación R ²	Número de puntos
PII-126	Intercepción	0,0584	0,404	0,9884	4
	Variable X 1	0,0124	0,0058		
PII-129	Intercepción	0,1561	0,364	0,9478	4
	Variable X 1	0,0184	0,0264		
PII-132	Intercepción	0,1341	0,0412	0,9851	5
	Variable X 1	0,0098	0,0008		
PII-135	Intercepción	0,0429	0,383	0,9909	4
	Variable X 1	0,0114	0,0046		
PII-138	Intercepción	0,0594	0,407	0,9808	5
	Variable X 1	0,0135	0,0011		
PII-141	Intercepción	0,0270	0,279	0,9954	5
	Variable X 1	0,0098	0,0001		
PII-144	Intercepción	-0,0229	0,799	0,9865	4
	Variable X 1	0,0182	0,0068		
PII-147	Intercepción	-0,0369	0,695	0,9870	4
	Variable X 1	0,0193	0,0065		

Apéndice H: *Isotermas de adsorción de Langmuir (forma lineal) para cada muestra en las diferentes texturas de suelo y distintos grados de contaminación por crudo*

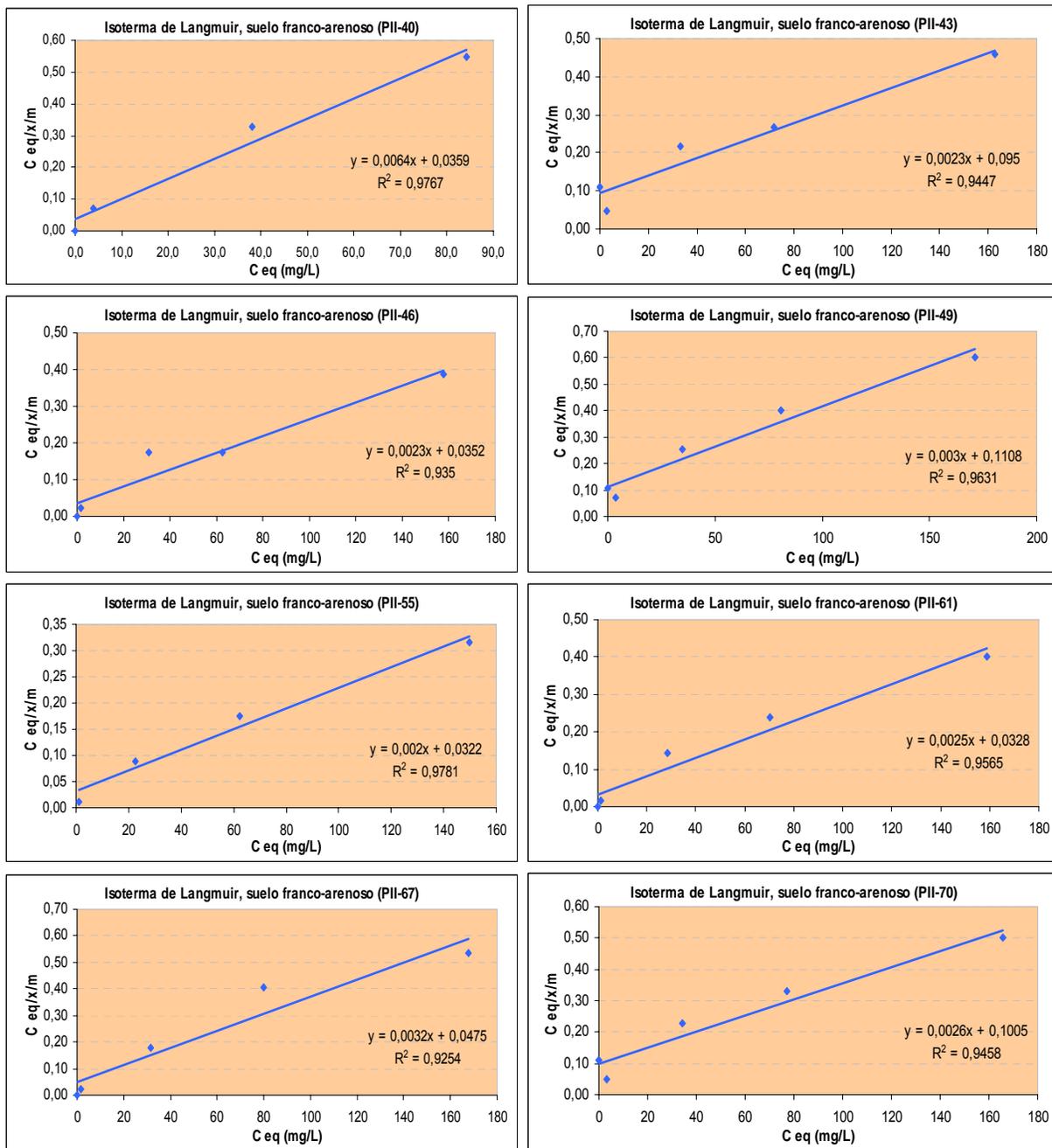


Figura 17. Isotermas de adsorción de Langmuir para suelo franco-arenoso control sin crudo (SC).

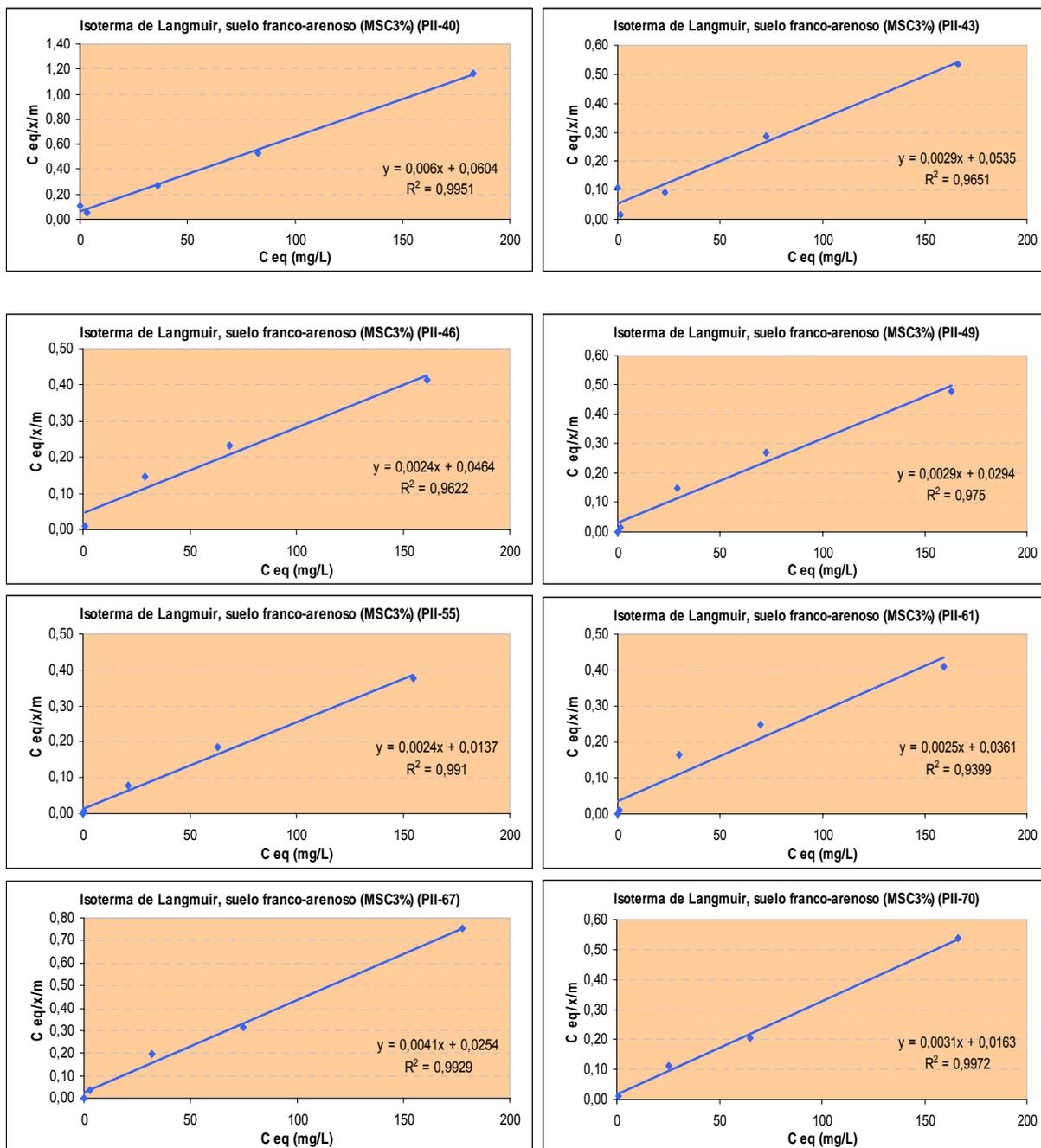


Figura 18. Isotermas de adsorción de Langmuir para suelo franco-arenoso bajo tratamiento de 3% crudo (MSC3%).

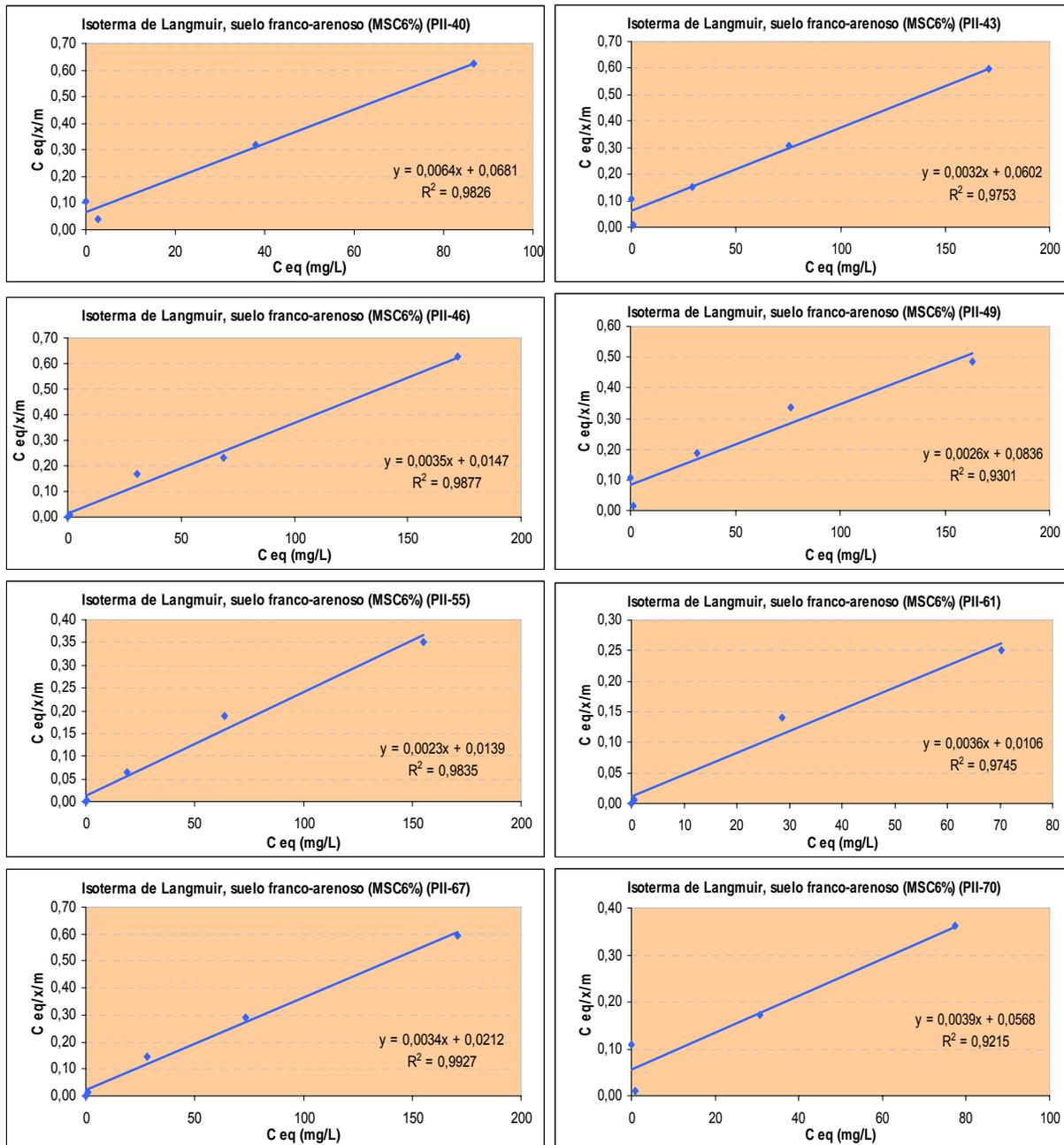


Figura 19. Isothermas de adsorción de Langmuir para suelo franco-arenoso bajo tratamiento de 6% crudo (MSC6%).

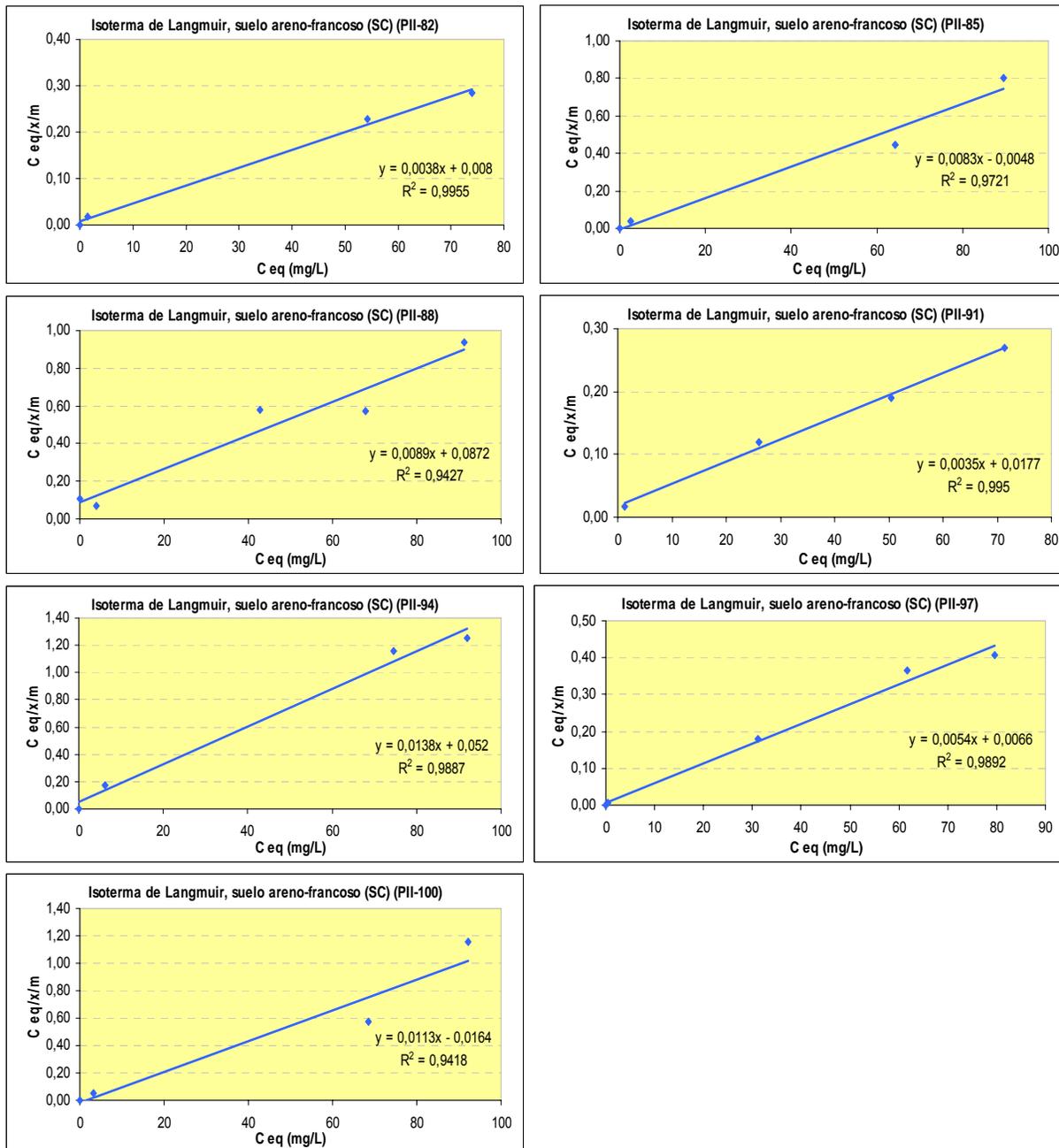


Figura 20. Isotermas de adsorción de Langmuir para suelo areno-francoso control sin crudo (SC).

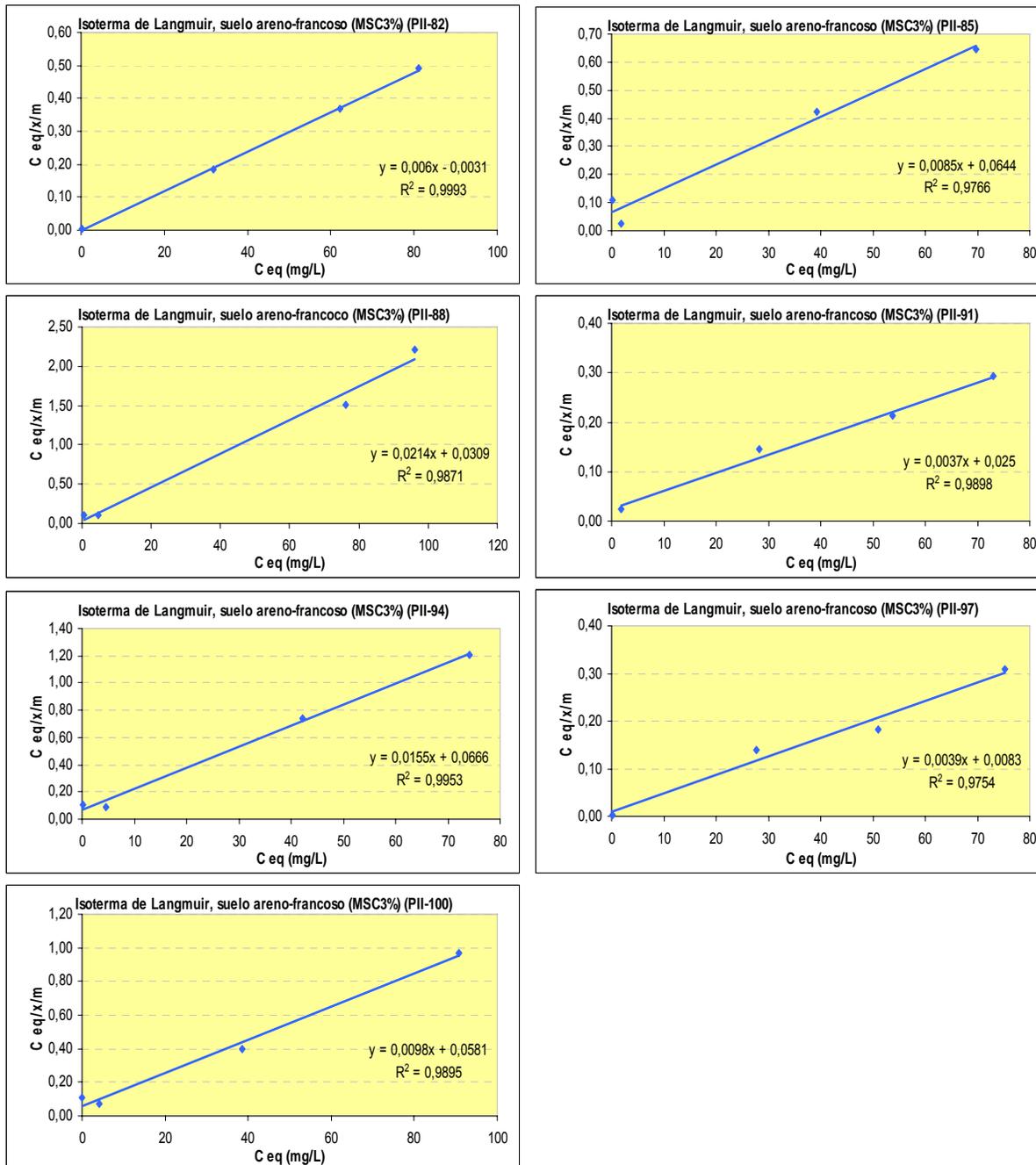


Figura 21. Isotermas de adsorción de Langmuir para suelo areno-francoso bajo tratamiento de 3% crudo (MSC3%).

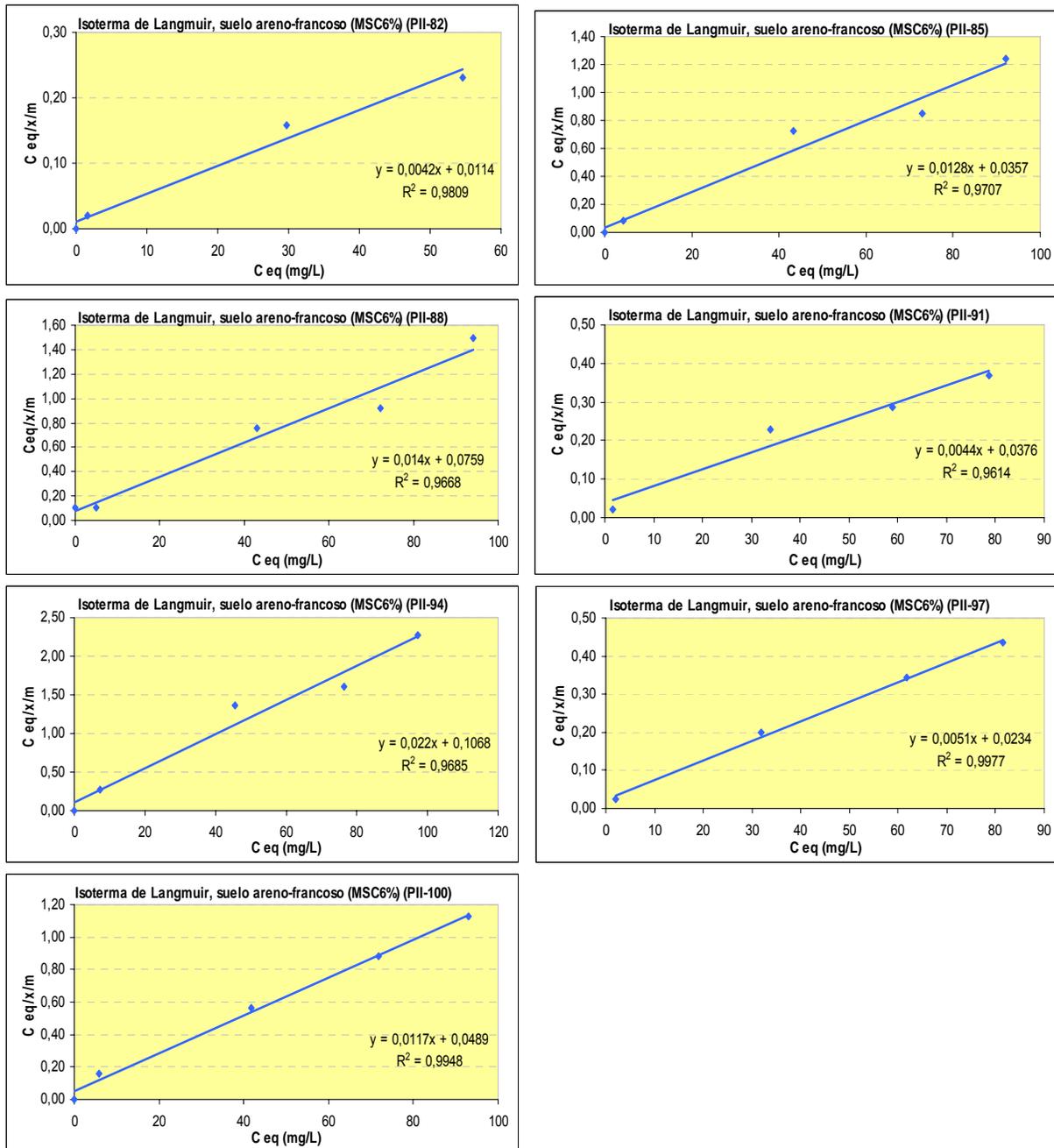


Figura 22. Isotermas de adsorción de Langmuir para suelo areno-francoso bajo tratamiento de 6% crudo (MSC6%).

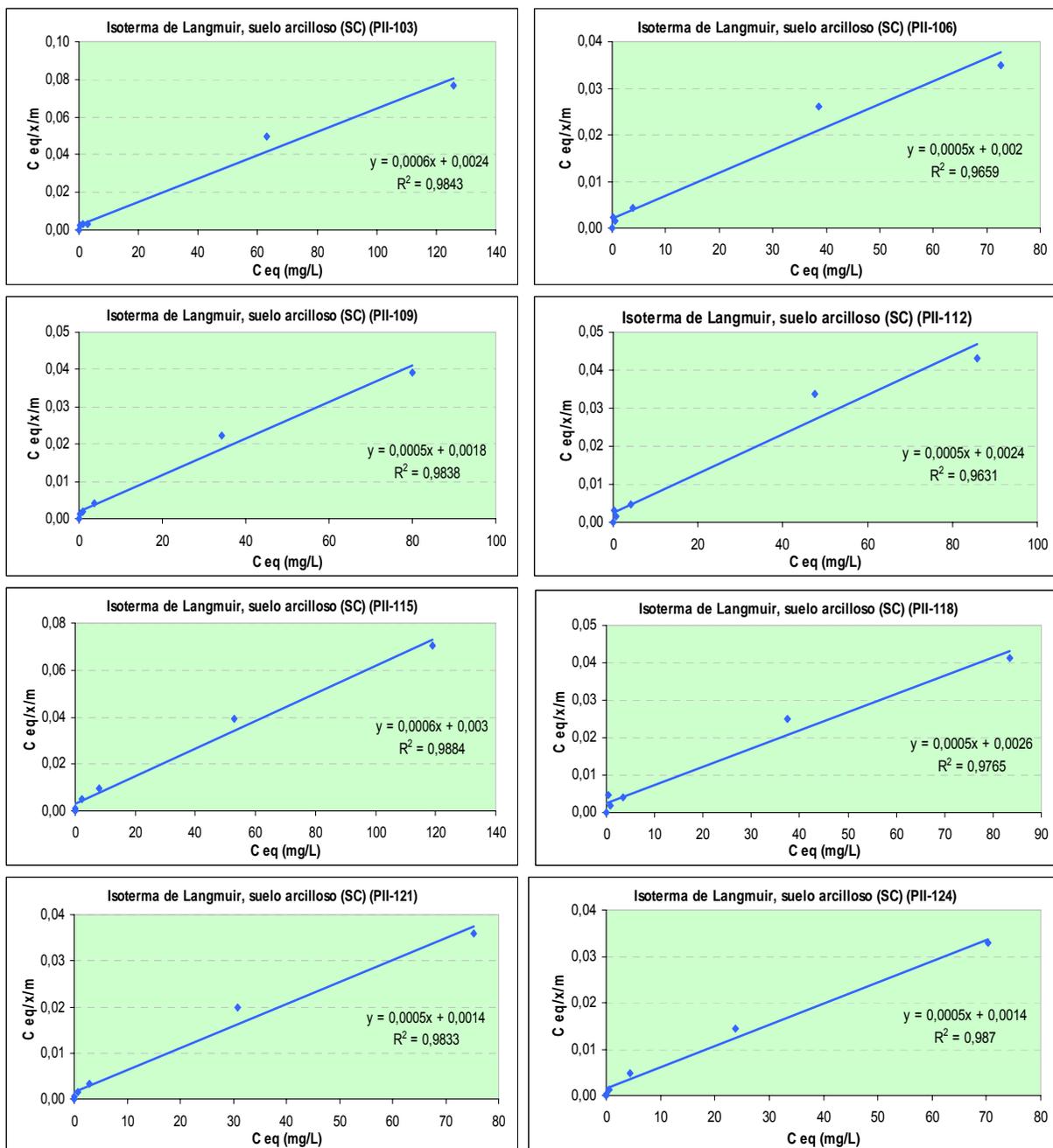


Figura 23. Isotermas de adsorción de Langmuir para suelo arcilloso control sin crudo (SC).

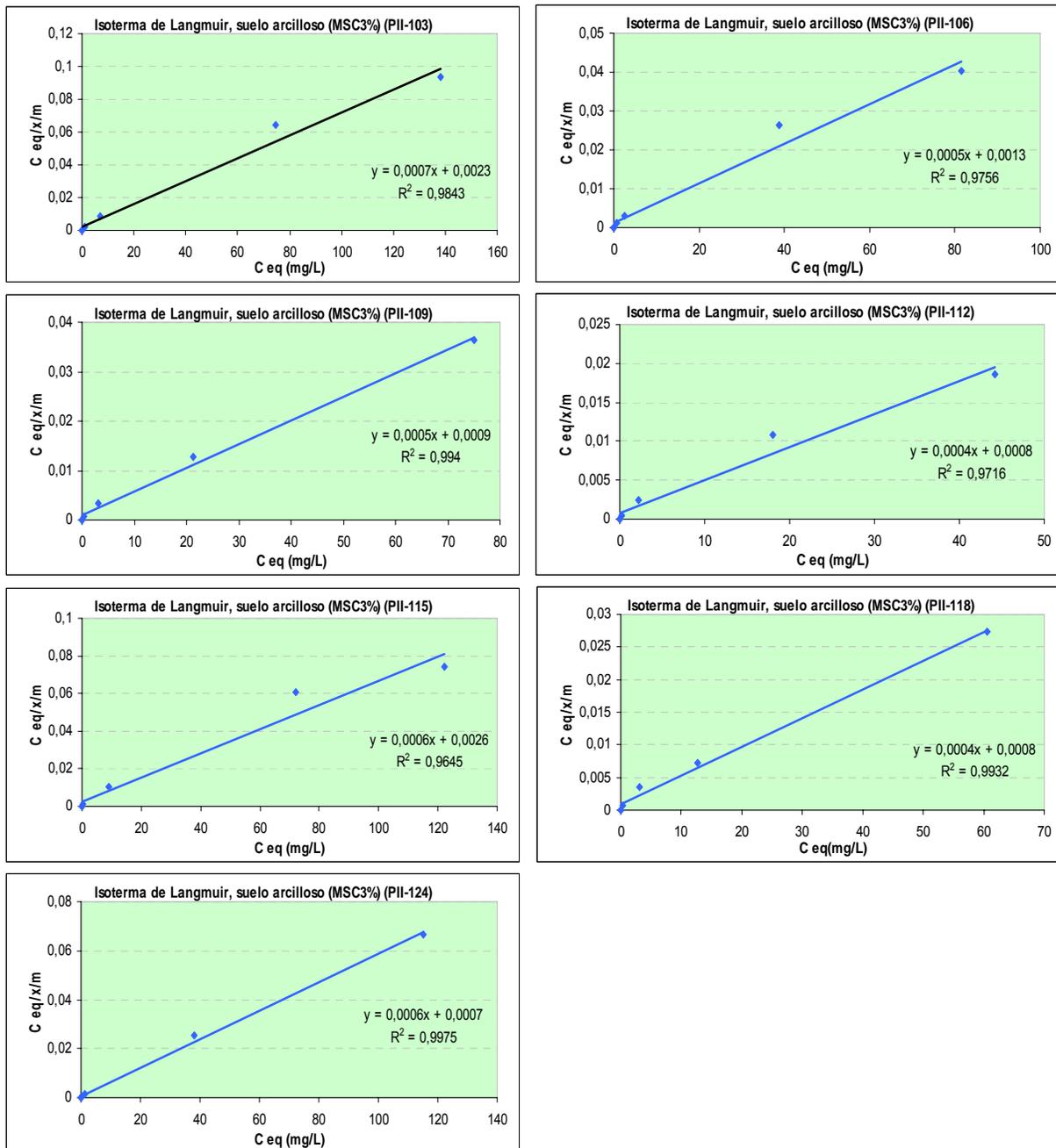


Figura 24. Isothermas de adsorción de Langmuir para suelo arcilloso bajo tratamiento de 3% crudo (MSC3%). *Isotherma de Langmuir para la muestra PII-121 no se adjunta por falta de masa de suelo para su culminación.

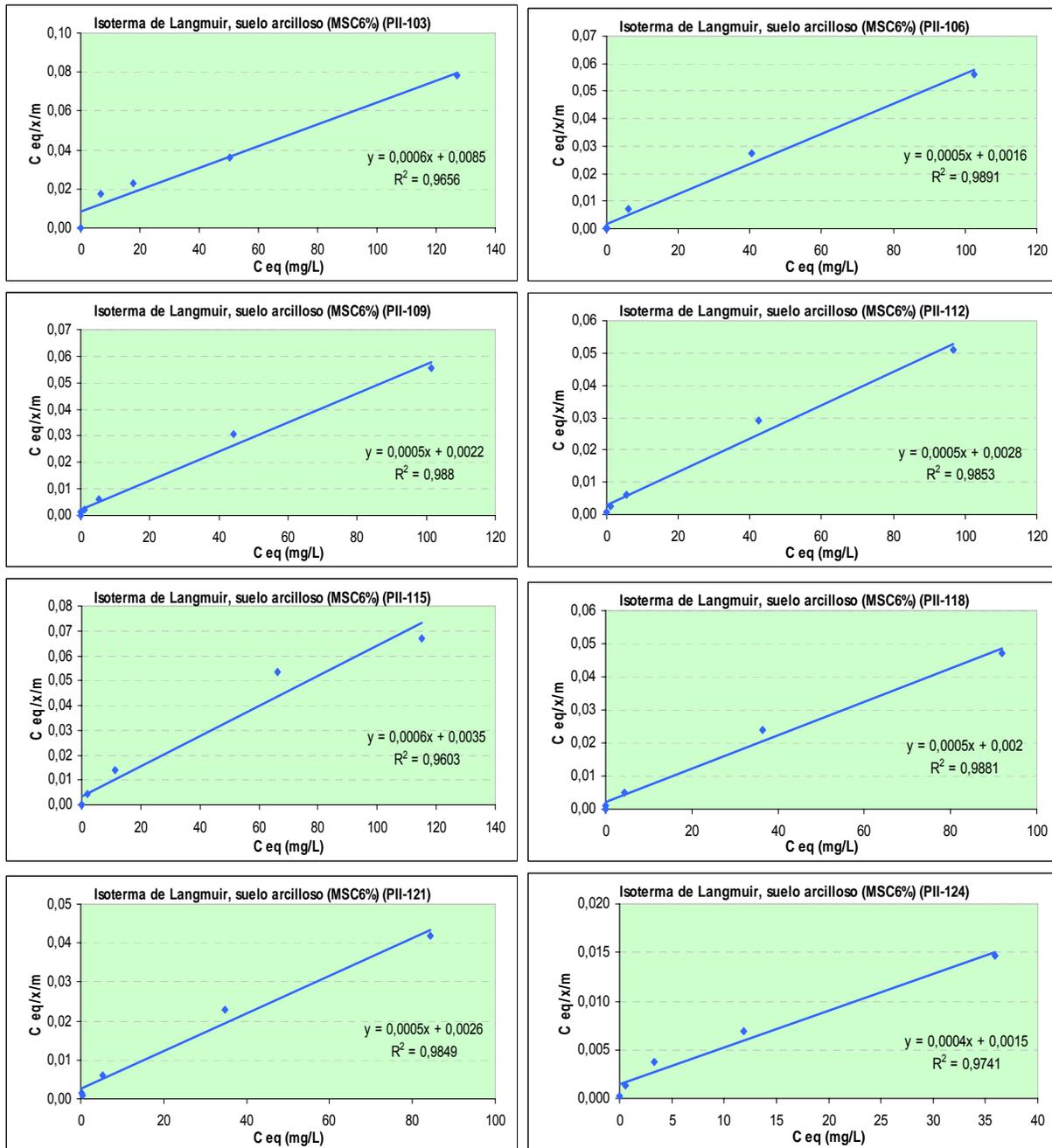


Figura 25. Isothermas de adsorción de Langmuir para suelo arcilloso bajo tratamiento de 6% crudo (MSC6%).

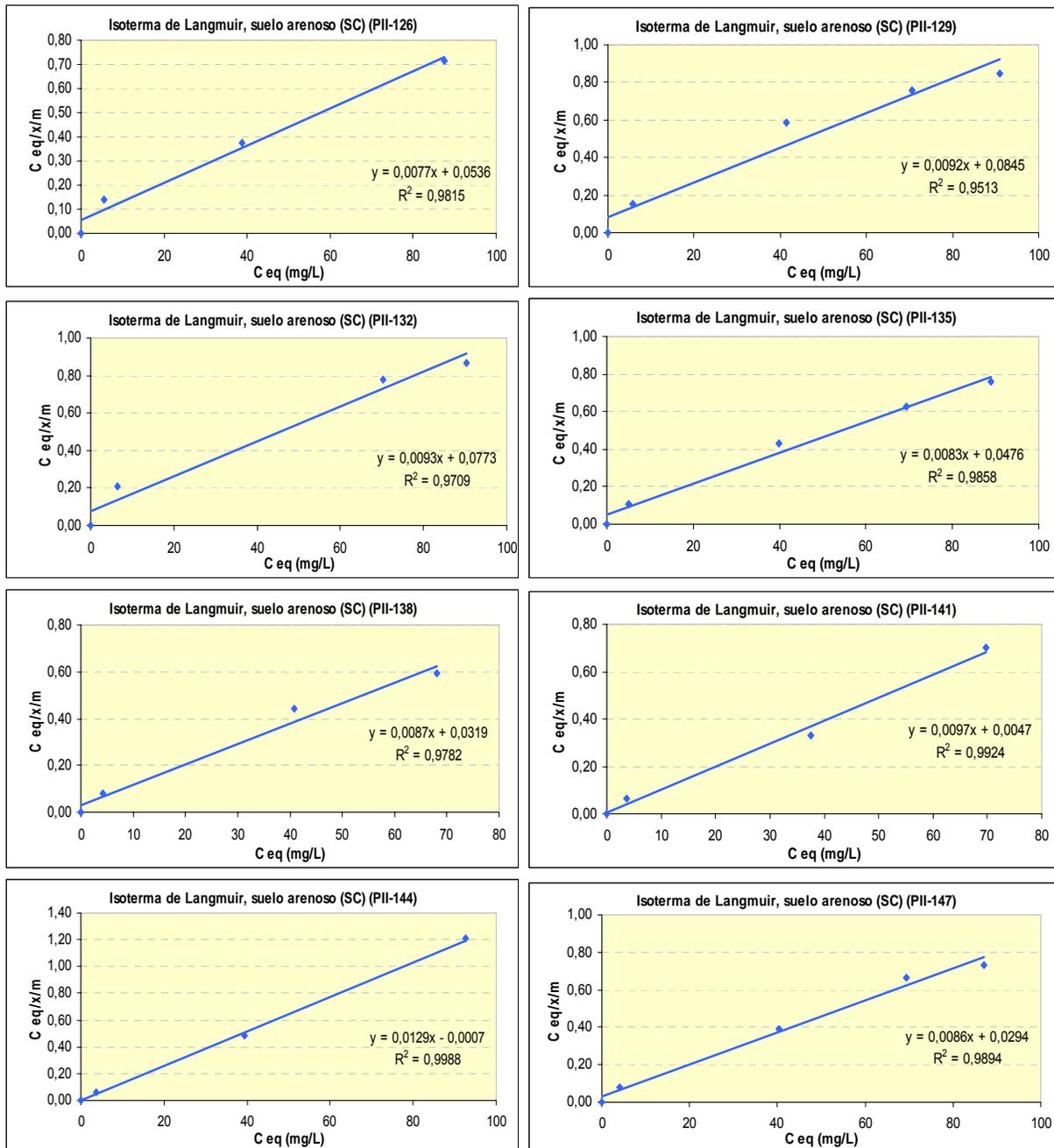


Figura 26. Isotermas de adsorción de Langmuir para suelo arenoso control sin crudo (SC).

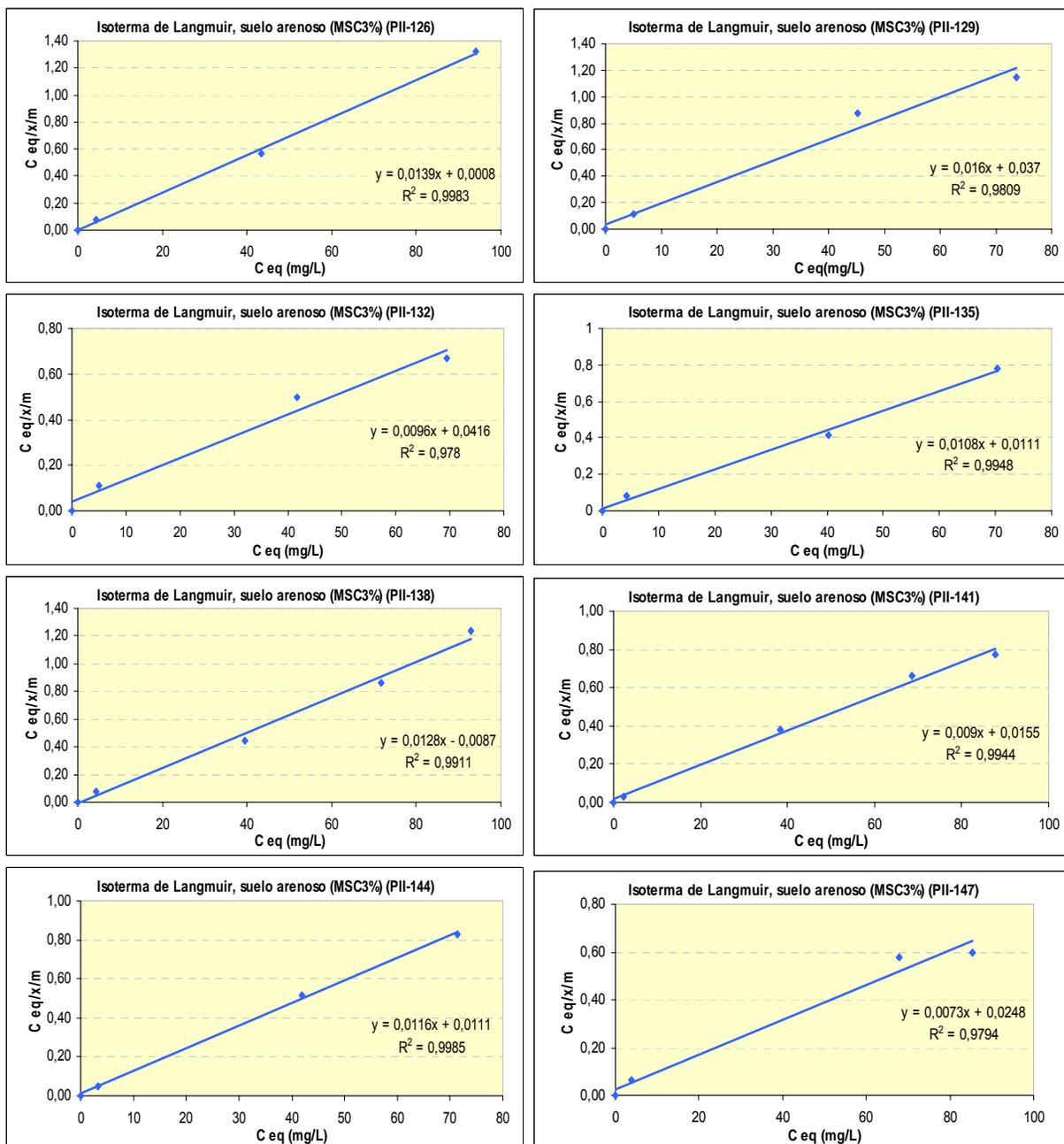


Figura 27. Isothermas de adsorción de Langmuir para suelo arenoso bajo tratamiento de 3% crudo (MSC3%).

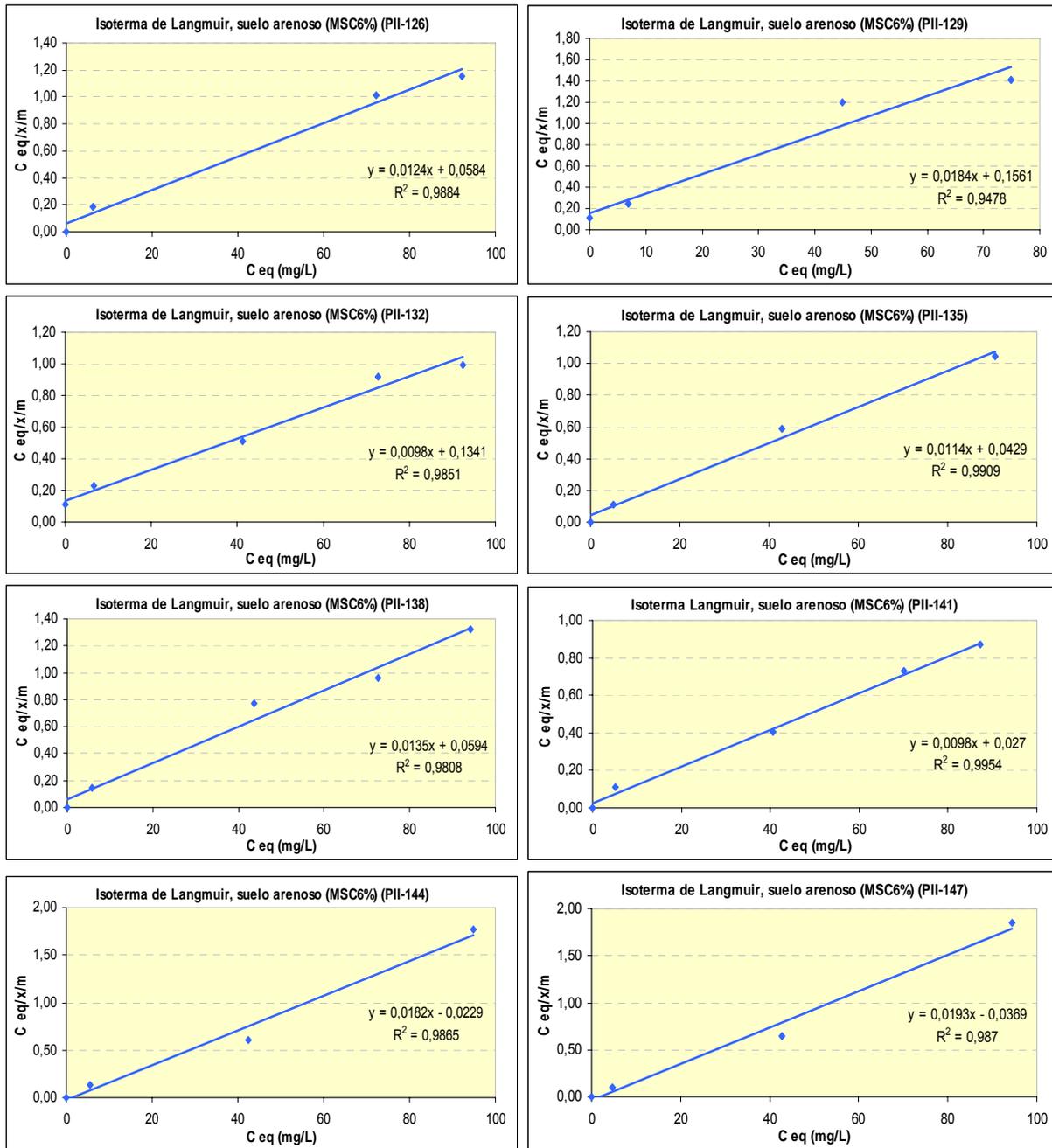


Figura 28. Isotermas de adsorción de Langmuir para suelo arenoso bajo tratamiento de 6% crudo (MSC6%).