

**ESPECIACIÓN Y MOVILIDAD DE COBRE EN UN AGROECOSISTEMA CAFETERO
DEL MUNICIPIO DE CAJIBIO (CAUCA)**

RAFAEL ANDRÉS SOLANO LÓPEZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN DE AGROQUÍMICA
POPAYÁN
2017**

**ESPECIACIÓN Y MOVILIDAD DE COBRE EN UN AGROECOSISTEMA CAFETERO
DEL MUNICIPIO DE CAJIBIO (CAUCA)**

RAFAEL ANDRÉS SOLANO LÓPEZ

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de
Químico

**DIRECTOR
Ph.D. EDIER HUMBERTO PÉREZ**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDAD DEL CAUCA**

**ASESOR
M. Sc CAMILO ANDRÉS ARBOLEDA**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN DE AGROQUÍMICA
POPAYÁN
2017**

Nota de aceptación

Director _____
Ph.D. EDIER HUMBERTO PÉREZ

Jurado _____
Ph.D. DIANA MARÍA CHITO TRUJILLO

Jurado _____
M.Sc. CLARA INÉS HURTADO SÁNCHEZ

Lugar y fecha de sustentación: Popayán, 14 de septiembre de 2017

DEDICATORIA

A Dios quien me guio por el buen camino y me ha dado la fortaleza necesaria para culminar esta etapa de mi vida, tras superar todos los obstáculos que se presentaron.

A mi madre, padre y hermanos que, con su apoyo incondicional, enseñanzas y amor creyeron en mí y nunca dudaron de mis capacidades.

A toda mi familia que siempre me apoyó y me enseñó que el que persevera alcanza.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por guiarme en este camino hacia la ciencia y mostrarme lo importante y maravilloso de este oficio.

A mi abuelita Rubby que a pesar de que en estos momentos no me acompaña, le prometí que saldría adelante y sería una persona de bien, que a pesar de las dificultades no dejaría de luchar por mis sueños y que por más grandes que sean los problemas siempre levantaría la cabeza y no me rendiría TE AMO.

A mi madre por su cariño, comprensión, apoyo incondicional, paciencia y aún más importante por creer siempre en mí.

A mi padre por su comprensión, apoyo incondicional, paciencia y por brindarme la tranquilidad que en muchos momentos me faltó.

A mi hermana, por su apoyo incondicional, amistad, cariño, regaños y consejos que cada día me hicieron una mejor persona.

A mi hermano, por su compañía, amistad y por ser siempre esa persona por la cual todos los días me levantaba a luchar por este sueño.

A Linda por siempre estar ahí a mi lado dándome ánimos, expresando su cariño y afecto hacia mí. Por creer siempre que si se puede y que nada puede detenerme. Te adoro

A mi familia que siempre me ha apoyado y brindado toda su comprensión.

A Camilo Arboleda por su apoyo, paciencia y tenacidad a la hora de ayudarme

Al Departamento de Química y a la unidad de Análisis Industrial, por permitirme realizar mi trabajo de investigación y acogerme todos estos años.

A mi director de trabajo de grado, Ph.D. Edier Humberto Pérez por su paciencia, apoyo, dirección, confianza y por su amistad.

A mis compañeros del grupo de agroquímica, Diana Gómez, Andrés Parra, Ximena Prieto, Alexander Jiménez, Leidy Conú, Jhon Dorado y James; que de alguna manera me brindaron su colaboración en el grupo, y lograron que este fuese un lugar especial a pesar de las dificultades, muchas gracias.

A cada uno de mis profesores que ayudaron en mi formación tanto académica como personal.

A mis compañeros de carrera, Meliza Noriega, Juan José Tobar y Eymi Ramírez, con quienes compartí muchos momentos especiales e importantes y demás personas que de alguna manera compartieron conmigo en estos años de estudio.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	2
2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	3
2.1. SUELOS ANDISOLES	3
2.2. EL CULTIVO DE CAFÉ.....	3
2.3. FERTILIZANTES.....	4
2.4. COMPORTAMIENTO DE Cu EN EL SUELO	4
2.4.1. Formas de Cu en el suelo	5
2.5. BIODISPONIBILIDAD DE METALES PESADOS EN EL SUELO.....	6
2.5.1. Procesos del suelo involucrados en la biodisponibilidad de metales pesados.....	6
2.5.2. Factores del suelo relacionados con la biodisponibilidad	7
2.6. MOVILIDAD DE METALES PESADOS EN EL SUELO.....	8
2.6.1. Distribución de metales pesados en el suelo.....	8
2.7. EXTRACCIÓN SECUENCIAL (ESPECIACIÓN).....	10
2.7.1. Método de Tessier	10
2.7.2. Método BCR	11
2.8. LIXIVIACIÓN.....	13
2.8.1. Ensayo de lixiviación.....	14
2.8.2. Factores que afectan la disolución y lixiviación	14
2.8.3. Ensayos en columnas	15
2.9. EVALUACIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.....	16
2.9.1. Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).....	16
3. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	18
4. OBJETIVOS	19
4.1. Objetivo general.....	19
4.2. Objetivos específicos	19
5. METODOLOGÍA	20
5.1. LOCALIZACIÓN.....	20
5.2. TOMA DE MUESTRAS.....	21
5.3. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS SUELOS.....	21
5.3.1. Análisis Físicos	21
5.3.2. Análisis Químicos.....	22

5.4.	ESPECIACIÓN QUÍMICA DE COBRE EN EL SUELO MEDIANTE EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE TESSIER.....	24
5.4.1.	Determinación de los Factores de Movilidad del metal en el suelo.....	25
5.4.2.	Determinación del porcentaje de recuperación	26
5.5.	ESPECIACIÓN QUÍMICA DE COBRE EN EL SUELO MEDIANTE EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE BCR.	26
5.6.	LIXIVIACIÓN EN COLUMNAS DE SUELO SATURADAS SIN DISTURBAR	27
5.6.1.	Aplicación del metal y lavado de las columnas.....	29
5.6.2.	Determinación de las concentraciones de Cu en las columnas de suelo	29
5.7.	DISEÑO EXPERIMENTAL.....	29
5.8.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO	30
6.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	31
6.1.	EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL SUELO	31
6.2.	EVALUACIÓN DE LA ESPECIACIÓN DE COBRE EN EL SUELO	34
6.2.1.	Especiación de Cobre en el suelo por el método de Tessier	34
6.2.2.	Especiación de Cobre en el suelo por el método BCR	36
6.3.	LIXIVIACIÓN EN COLUMNAS DE SUELO SATURADAS.....	41
7.	CONCLUSIONES	44
8.	BIBLIOGRAFÍA	45
9.	ANEXOS.....	48

LISTA DE ACRÓNIMOS

Al: Aluminio
BCR: European Community Bureau of Reference
Ca: Calcio
Cu: Cobre
CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico
CO: Carbono Orgánico
Da: Densidad aparente
EAA: Espectroscopia de Absorción Atómica
EPA: Agencia de Protección Ambiental
Fe: Hierro
FM: Factor de Movilidad
HH: Humedad Higroscópica
K: Potasio
Mg: Magnesio
Mn: Manganeseo
MO: Materia orgánica
MOF: Materia orgánica fresca
MOH: Materia orgánica humificada
MOS: Materia orgánica del suelo
Mpt: Metal pseudo-total
Na: Sodio
P: Fósforo
PES: Procedimiento de extracción secuencial
RSU: Residuos sólidos urbanos
S: Azufre
UAI: Unidad de Análisis Industriales
Zn: Zinc

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Procedimiento de extracción secuencial de Cu por BCR.....	12
Tabla 2. Factores físicos, químicos y biológicos que influyen en la lixiviación.....	15
Tabla 3. Extracción secuencial de Tessier para Cu.....	25
Tabla 4. Extracción secuencial de BCR	26
Tabla 5. Propiedades físicas y químicas de los suelos	32
Tabla 6. Extracción secuencial de cobre en el suelo (mg. Kg ⁻¹) por metodología de Tessier	34
Tabla 7. Extracción secuencial de cobre en el suelo (mg. Kg ⁻¹) por metodología BCR	36
Tabla 8. Correlación de Pearson entre las fracciones de Cu y algunas propiedades del suelo con el método de Tessier.....	39
Tabla 9. Correlaciones entre FM de Cu y algunas propiedades del suelo con el método de Tessier.	40
Tabla 10. Resultados comparativos del análisis de la digestión del metal pseudototal y los procedimientos de extracción secuencial de Tessier y BCR en las muestras de suelo.	41
Tabla 11. Correlación de Pearson entre las fracciones de extracción secuencial y las profundidades del perfil del suelo.....	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Especies de Cu en el suelo. Equilibrios que determinan la disponibilidad de Cu para los organismos vivos.	5
Figura 2. Movilidad de metales pesados en el suelo.....	9
Figura 3. Esquema de una columna de suelo para evaluar lixiviación de metales	16
Figura 4. Ubicación de la zona de estudio	20
Figura 5. Sección de la columna de suelo en campo.....	27
Figura 6. Saturación por capilaridad de columnas de suelo sin disturbar.....	28
Figura 7. Armado y distribución de las secciones para cada columna	28
Figura 8. Diagrama de diseño experimental para evaluación de especiación de cobre mediante extracción secuencial de Tessier y BCR.....	30
Figura 9. Contenidos de fracciones de Cu en los suelos (%) por metodología de Tessier.	35
Figura 10. Contenidos de fracciones de Cu en los suelos (%) por metodología BCR.	36
Figura 11. Formación de complejos entre la materia orgánica y el cobre	38
Figura 12. Interacción del Cobre en la superficie de alófanos.....	38
Figura 13. Variabilidad en la distribución vertical de cobre en suelos sin disturbar para tres eventos de lluvia.....	42

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Resultados estadísticos en el proceso de movilidad de Cu.	48
ANEXO B. Parámetros de comparación para niveles de fertilidad en suelos de Colombia.....	57

RESUMEN

El estudio se realizó en suelos Andicos derivados de cenizas volcánica, en el departamento del Cauca, corregimiento de Cajibío en la finca los Naranjos, para evaluar las propiedades físicas y químicas de suelos cafeteros y estimar su incidencia en los procesos de especiación y movilidad de cobre, a partir de metodologías de extracción secuencial de Tessier y BCR, y la utilización de columnas de suelo sin disturbar, para entender el comportamiento del metal en el perfil del suelo. Se recolectaron muestras de cuatro parcelas de suelo y se analizaron sus propiedades físicas, químicas y el estado de fertilidad de los suelos.

En la metodología de Tessier la fracción más abundante del metal en las cuatro parcelas corresponde al cobre unido a la MO en el rango entre 67.89% y 83.80%; las menores fracciones de Cu corresponden al Cu-intercambiable y Cu-Carbonatos con valores en rangos entre 1.43% y 3.66%, 1.95% y 3.27% respectivamente. Un comportamiento similar se obtuvo mediante la metodología BCR con Cu-MO como fracción más abundante (74.26% - 86.69%) y la fracción con menor aporte Cu-Intercambiable (1.84% - 3.97%). Con lo cual estamos en presencia de niveles de toxicidad bajos respecto al Cu. Las parcelas estudiadas mostraron diferencias significativas con respecto al Factor de Movilidad: 6.90, 6.36, 4.56 y 2.74, concordante con los porcentajes de materia orgánica correspondientes a cada parcela: 15.63, 16.13, 17.83, 19.57.

Los porcentajes de recuperación para las extracciones secuenciales de Tessier se encontraron en el rango entre 84.38% y 87.45%, mientras que la metodología BCR se encontraron en el rango de 86.78% y 98.33%; lo cual está asociado al número de fracciones manejadas en cada metodología.

La distribución vertical del cobre en las columnas de suelo sin disturbar, mostró porcentajes de acumulación de cobre del 50% en los primeros 10 cm del perfil del suelo y del 90% de la cantidad aplicada a los 20 cm de profundidad. Estos resultados confirman la gran incidencia de las propiedades del suelo para amortiguar, retener e inmovilizar el cobre proveniente de agroquímicos empleados en la agricultura cafetera.

Palabras clave: BCR, cobre, columnas de suelo, especiación química, factor de movilidad, materia orgánica, suelos ándicos, Tessier.

1. INTRODUCCIÓN

El cobre es un elemento esencial para las plantas que se libera por intemperismo de las rocas y minerales del suelo y de la erosión de los materiales constituyentes minerales originales del suelo.

Las rocas ígneas contienen la mayor concentración promedio de cobre (55 mg/Kg) seguidas por las rocas sedimentarias (5 a 45 mg/Kg). La presencia de cobre en el suelo puede estar relacionada con la descomposición y oxidación de estas rocas (meteorización). También se encuentran pequeñas cantidades de Cu disueltas en ecosistemas acuáticos provenientes de procesos naturales.

El cobre es uno de los metales pesados más tóxicos para los organismos vivos, tales como las algas y microorganismos del suelo. Altas concentraciones de cobre ocasionan riesgo de contaminación a fuentes hídricas, incluso a sedimentos de río por efecto de la erosión inducida en suelos contaminados, dando como resultado posibles problemas ambientales¹.

El pH es una de las variables químicas de los suelos que afectan notablemente la movilidad de los metales. Los suelos agrícolas pueden sufrir cambios de pH sustanciales bajo la acción de los abonos o enmiendas calcáreas utilizadas para corregir el pH en suelos ácidos. Aunque el cobre es fácilmente soluble en suelos ácidos, su solubilidad depende también del tipo, contenido y naturaleza de coloides presentes en los suelos. Además, la presencia de otros cationes como el Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} aumenta la competencia del cobre por los sitios de cambio debido a procesos de absorción¹.

La concentración total de un metal en el suelo puede no ser significativa en términos de seguridad medioambiental y disponibilidad para las plantas, y sin embargo, causar efectos nocivos en ambos aspectos. Por lo tanto, para conocer el comportamiento de un metal en los suelos y dar evidencias para orientar a la prevención de potenciales riesgos tóxicos se requiere la evaluación de la disponibilidad y movilidad, puesto que la toxicidad depende de la concentración, movilidad y reactividad con otros componentes del ecosistema como el suelo, las plantas, los animales, el aire entre otros^{2,3}.

El Ministerio de medio ambiente y desarrollo territorial de nuestro país, está interesado en reglamentar y poder tomar decisiones en cuanto a contaminación del suelo se refiere. Existen serias amenazas de peligro de uso de suelos contaminados por la aplicación de biosólidos, riego de cultivos de hortalizas con aguas contaminadas, aplicación de toda clase de agroquímicos, generando contaminación, pero no hay forma de evaluar su riesgo. En Colombia no hay una normatividad que estipule cuándo o a qué concentración se considera un suelo contaminado por metales pesados. Mientras que a nivel mundial la contaminación por metales pesados está debidamente reglamentada⁴.

Para conocer el comportamiento del Cu en un suelo ácido cultivado con café se propuso hacer la especiación de este metal en este tipo de suelos, comparando dos metodologías Tessier y BCR, considerando las concentraciones iniciales de Cu natural presente. Además, se examinó la relación entre el cobre unido a diversas fracciones del suelo y su movilidad para evaluar el potencial de contaminación.

2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

2.1. SUELOS ANDISOLES

Los suelos ándicos están ampliamente distribuidos en Colombia, específicamente en la cordillera central y en menor proporción en las cordilleras occidental y oriental; se tipifican por su localización en la región andina del país bajo la influencia de material volcánico. En el departamento del Cauca, estos suelos son derivados de cenizas volcánicas. Los Andisoles son suelos con propiedades que dependen principalmente de la presencia de cantidades significativas de los materiales: alófanos, ferrihidrita, o complejos aluminio-humus y se desarrollan a partir de una amplia gama de depósitos de cenizas volcánicas. Los suelos que presentan propiedades ándicas deben contener menos del 25% de carbono orgánico, una densidad igual o menor a 0.9 g/cm³ y un 85% o más de retención de fósforo. Estos suelos presentan estructuras bien definidas, alto porcentaje de retención de humedad, baja densidad aparente, pH ácido, baja relación SiO₂/Al₂O₃, alta capacidad de intercambio catiónico dependiente del pH, bajo porcentaje de saturación de cationes intercambiables. Además, presentan altos contenidos de materia orgánica en diferentes grados de humificación, en directa relación con la pluviometría y temperatura propia de cada zona ⁵.

El horizonte A en suelos Andisoles presenta una coloración pardo oscuro a negro, hasta los 30 cm de espesor, con estructura grumosa y granular fina, con un contenido de materiales orgánicos hasta del 30 % en los miembros más oscuros del grupo. Estos altos contenidos de MO le confieren alta capacidad de retención de metales y el efecto de quelatarlos para hacerlos menos disponibles va a definir de su calidad ⁶.

2.2. EL CULTIVO DE CAFÉ

El origen volcánico de los suelos y las altitudes en las que se produce el café en Colombia, se derivan de su cercanía ecuatorial, que le confieren atributos balanceados adicionales al café colombiano como: suavidad, acidez, cuerpo medio/alto y aroma.

El café es el producto agrícola más importante de Colombia, generando el 12,4% de los ingresos y empleo agrícola total a unos 553.000 productores, el 95% de los cuales cultivan fincas de menos de 5 hectáreas. Las variedades cultivadas en Colombia pertenecen a la especie *Coffea arabica*, dentro de estas especies se encuentran variedades como: *Typica*, *Bourbón*, *Caturra*, *Tabí* y *Castilla*, las cuales representan el 71% del mercado mundial. Las variedades *Caturra* y *Castilla* son predominantes en los suelos de cultivo del Departamento del Cauca.

La variedad *Bourbón* es una mutación de la variedad *Typica*, su producción es de 20 a 30% mayor que la variedad *Typica* por lo que ésta variedad fue sustituyéndose paulatinamente por el *Bourbón* ⁷. La forma del arbusto es ligeramente cónica, los entrenudos del tallo y las ramas son más cortas que en el *Typica* lo que lo hace tener una capacidad de producción superior. Las hojas son más anchas y de borde rizado. El fruto es más pequeño y corto con relación al *Typica*, pero aparecen en mayor número. La variedad *Caturra* es una mutación del *Bourbón* descubierta en Brasil. Es de alta

producción y buena calidad. Requiere buen manejo y adecuada fertilización, se adapta bien en las diferentes condiciones regionales del país. Es una planta de porte bajo, tronco grueso y poco ramificado. Posee entrenudos muy cortos en las ramas y en el tallo lo que lo hace un alto productor. Sus hojas son grandes, de borde ondulado, anchas, redondeadas, gruesas y de color verde oscuro. Es una variedad muy precoz y de alta producción por lo que requiere un manejo adecuado ⁷.

2.3. FERTILIZANTES

La fertilización del cafetal produce mejores resultados cuando las exigencias ambientales y tecnológicas del cultivo se satisfacen adecuadamente. La fertilización persigue una adecuada nutrición del cultivo para obtener los más altos rendimientos posibles, una buena calidad del producto, la preservación y estado general de la plantación.

Es necesario el control de las principales enfermedades de los cafetales (la roya, *Hemileia vastratix*; las llagas del tallo y de las raíces, *Ceratocystis fimbriata* y *Rosellinia bunodes*), debido a que estas afectan fuertemente la productividad del cultivo. Por esta razón se ha implementado la adición de fertilizantes minerales y el uso de fungicidas.

Las propiedades fúngicas del cobre se han reconocido desde hace más de dos siglos. Así los suelos dedicados a la agricultura se caracterizan por la acumulación de Cu por aplicaciones constantes y sucesivas de fungicidas a base de cobre tales como la mezcla Burdeos ($\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CuSO}_4$) y, en la actualidad el oxiclورو de cobre ($\text{CuCl}_2 + 3\text{Cu}(\text{OH})_2$).

La aplicación a largo plazo y la posterior eliminación por lavado, se ha traducido en una amplia acumulación de Cu en suelos destinados al cultivo de café ⁸.

2.4. COMPORTAMIENTO DE Cu EN EL SUELO

El Cu como elemento esencial para las plantas y microorganismos del suelo desempeña un papel clave en varios procesos bioquímicos y fisiológicos relacionados con el crecimiento y desarrollo de los mismos ⁹. Sin embargo, dependiendo de la concentración y de la fracción biodisponible, el Cu también podría ejercer efectos tóxicos sobre las plantas. En particular, cuando su concentración biodisponible es muy alta, el crecimiento de las plantas y su productividad podría verse seriamente afectada. Por ejemplo, en las plantas cultivadas en suelos ácidos, la toxicidad de Cu, además de afectar el crecimiento de las plantas y la productividad, también puede empeorar la calidad y el valor nutritivo de los productos ^{10,11}. La solubilidad del Cu, como la de otros metales, depende en gran medida del pH del suelo, aumentando su disponibilidad a valores de pH por debajo de 6 ¹². El cobre presente en los suelos se asocia sobre todo a la materia orgánica, a los óxidos de hierro y manganeso y en menor medida los minerales de las arcillas a través de adsorción específica y no específica ¹. Tales propiedades de absorción / complejación lo convierten en uno de los metales en los suelos menos móviles.

La sorción de Cu por la materia orgánica del suelo (MOS) formando complejos, especialmente con ácidos húmicos y fúlvicos presenta posiblemente el más importante

mecanismo de retención de Cu en suelos (si no el más importante) ^{13,14}. La asociación del Cu con MOS a través de la formación de complejos de esfera interna (por ejemplo, la coordinación bidentada del centro de la esfera con ligandos carboxilo o amina; da lugar a una menor toxicidad en comparación con el Cu^{2+} disponible). Además, la unión del Cu con la MOS es menos vulnerable a la biodegradación ¹⁵.

El Cu se asocia principalmente con la fracción orgánica y la fracción de arcilla fina en suelos arenosos y ácidos ¹⁶. Las fracciones más finas, y coloides particularmente orgánicos o inorgánicos, juegan un papel importante en la acumulación y la movilización de elementos tóxicos potenciales, tales como los metales en suelos y aguas.

2.4.1. Formas de Cu en el suelo

La distribución de Cu entre la fase sólida y la solución del suelo depende de precipitación/disolución, de la adsorción / desorción y reacciones redox (**Figura 1**). En la solución del suelo, el Cu puede estar en forma libre como Cu^{2+} o, en la mayoría de los casos, complejado. La complejación puede ocurrir tanto con aglutinantes aniónicos inorgánicos como con moléculas orgánicas. La formación de complejos estables en la solución del suelo puede retrasar la adsorción de Cu con grupos funcionales en la superficie de las partículas de reactivos ¹⁷. En la fase sólida, Cu puede ser absorbido a través de mecanismos tales como el intercambio iónico (adsorción no específica), adsorción específica y formación de complejos con materia orgánica del suelo.

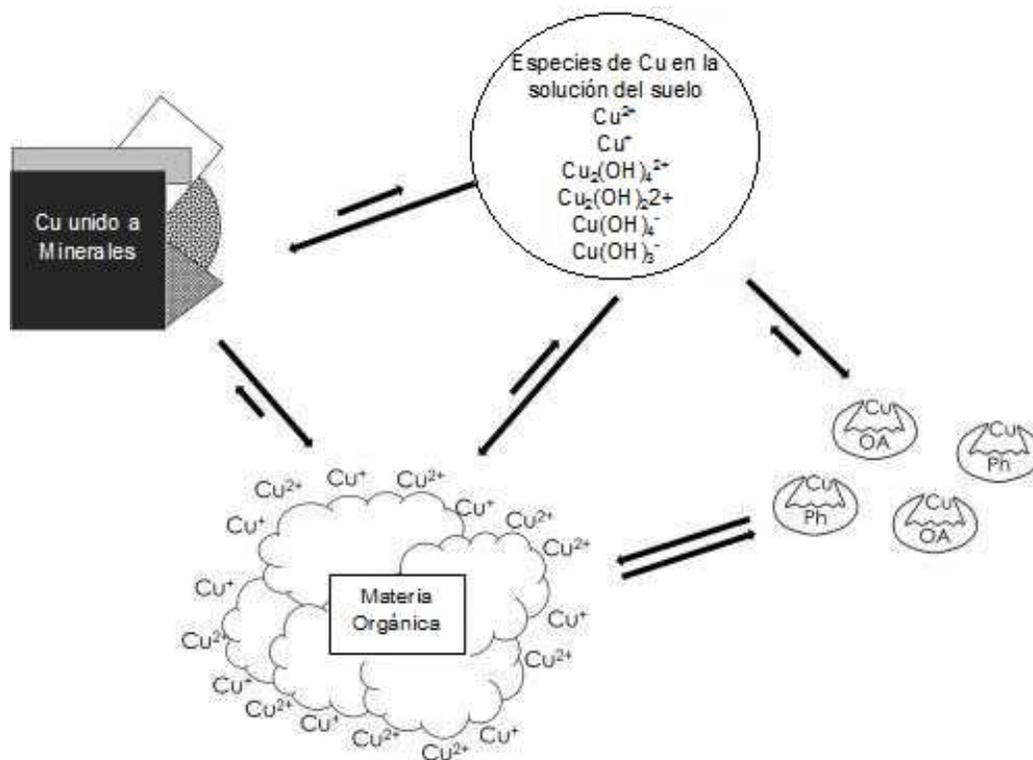


Figura 1. Especies de Cu en el suelo. Equilibrios que determinan la disponibilidad de Cu para los organismos vivos. OA = ácidos orgánicos; Ph = compuestos fenólicos.

2.5. BIODISPONIBILIDAD DE METALES PESADOS EN EL SUELO

La distribución de metales pesados en el suelo (fraccionamiento químico), es un aspecto importante de la geoquímica del suelo, debido a que gobierna el comportamiento de los metales y es determinante en su disponibilidad para la biota del suelo. La disponibilidad se considera un parámetro esencial para la absorción y acumulación efectivas de metales pesados en los organismos del suelo y, por lo tanto, una herramienta importante en la evaluación del riesgo ambiental. Varios procesos físico-químicos y biológicos influyen en la biodisponibilidad de los metales pesados en el suelo, lo que indica que su transferencia del suelo a la biota es un fenómeno muy complejo ¹⁸.

En el suelo los metales se asocian con distintas fracciones: (1) en solución, iones de metal libre y complejos metálicos solubles, (2) adsorbida en los sitios de intercambio de los constituyentes inorgánicos del suelo, (3) ligada a la materia orgánica, (4) precipitados como óxidos, hidróxidos y carbonatos, y (5) residual en las estructuras de los minerales silicatados. La biodisponibilidad de los metales está relacionada con la movilidad en la solución del suelo, de tal forma que solamente los metales asociados con las fracciones (1) y (2) son disponibles para las plantas ¹⁹.

2.5.1. Procesos del suelo involucrados en la biodisponibilidad de metales pesados

La biodisponibilidad depende de la solubilidad de los metales y de su capacidad de adsorción en la fracción coloidal del suelo. La interacción entre los distintos procesos como formación de complejos, intercambio catiónico, adsorción/desorción y precipitación/disolución afectan la distribución de los metales entre la solución y la fase sólida del suelo, siendo responsable de la movilidad y biodisponibilidad ^{6,20}.

➤ Intercambio catiónico

Todos los suelos presentan cargas negativas en la superficie de sus constituyentes. De acuerdo con el principio de electro-neutralidad, las cargas negativas en la superficie de los coloides son neutralizadas por una cantidad equivalente de cationes provenientes de la solución del suelo que pueden ser adsorbidos. Esta adsorción de cationes se denomina "adsorción no específica", y se caracteriza porque el ion es atraído electrostáticamente por las superficies cargadas de la fracción coloidal del suelo, formando complejos de esfera externa.

➤ Adsorción específica

La adsorción específica es un fenómeno de alta afinidad involucrando mecanismos de intercambio entre el metal y el ligando de la superficie de los coloides por medio de enlaces covalentes o iónicos. Como consecuencia de la adsorción específica, los metales son removidos de la solución del suelo y retenidos de la superficie de los coloides formando moléculas estables, llamados complejos de esfera interna. Este mecanismo muchas veces no es reversible.

➤ **Precipitación**

Los iones metálicos en la solución del suelo pueden precipitar con un agente químico, generalmente aniones como fosfatos, sulfatos o carbonatos. También pueden precipitar como hidróxidos al reaccionar con los iones de la solución. La precipitación de metales pesados está relacionada con suelos alcalinos y calcáreos con concentraciones relativamente altas de metales pesados, además a condiciones que favorezcan una baja solubilidad de estos metales o que existan pocos sitios de adsorción específica.

➤ **Complejación y quelación**

La quelación ocurre cuando un ligando polidentado, generalmente una molécula orgánica grande ocupa dos o más sitios de coordinación alrededor de un ion metálico central. Dentro de los ligandos complejantes orgánicos se encuentran el ácido cítrico, oxálico y gálico, además de ácidos orgánicos más estructurados, como aquellos pertenecientes a la fracción húmica y fúlvica solubles. Los hidróxidos y el ion cloruro son considerados como los ligandos inorgánicos más importantes.

2.5.2. Factores del suelo relacionados con la biodisponibilidad

Los factores que afectan la concentración de los metales en la solución del suelo afectan la biodisponibilidad, por lo tanto, ésta depende de la naturaleza del metal, su interacción con los coloides del suelo, las propiedades del suelo y el tiempo de contacto del suelo con el metal. Los factores del suelo que afectan la biodisponibilidad del metal son pH, potencial redox, textura, contenido y tipo de arcillas, materia orgánica, óxidos de Fe, Mn y Al, y la presencia de cationes y aniones en solución ²¹.

➤ **pH**

El pH del suelo afecta la especiación metálica, solubilidad, adsorción e intercambio de iones en el suelo. Además, afecta los procesos de ingreso del metal a las raíces de las plantas. En suelos ácidos se produce una competencia entre los iones H^+ con los cationes metálicos por los sitios de intercambio. A pH bajo se produce desorción de los metales pesados, aumentando su concentración en la solución del suelo y por lo tanto su biodisponibilidad. Al aumentar el pH los metales pesados son removidos de la solución del suelo y adsorbidos por los coloides, disminuyendo su biodisponibilidad. El pH del suelo también afecta la carga eléctrica de los componentes de su fracción coloidal. Por lo tanto, en suelos con carga variable, la retención de cationes metálicos aumenta con el incremento del pH y se reduce al acidificarse.

➤ **Contenido de materia orgánica**

Los grupos funcionales $-OH^-$, $-C=C-$, $-COOH$, $-SH$, $-NH$ presentes en la materia orgánica tienen alta afinidad por los iones metálicos como se mencionó anteriormente, y la capacidad de formar complejos órgano-metálicos. Esta capacidad para formar complejos depende principalmente del predominio de los compuestos más estables en las sustancias húmicas.

➤ **Contenido y tipo de arcillas**

La mayor parte de las arcillas se caracterizan por tener cargas eléctricas principalmente negativas en su superficie. Estas cargas son responsables de la CIC del suelo, y son responsables de disminuir el movimiento de los cationes metálicos hacia la solución del suelo, retienen por un tiempo más prolongado los metales en el suelo y disminuyen su solubilidad y biodisponibilidad.

➤ **Potencial redox**

Las condiciones de óxido-reducción pueden influenciar la biodisponibilidad de los metales. La condición redox afecta los metales presentes en la solución del suelo alterando su solubilidad, especialmente en suelos inundados en donde se favorece la reducción, como resultado de la poca aireación incrementando la biodisponibilidad de algunos metales como el Mn, Cd, Cu, Cr y Zn.

➤ **Óxidos de Hierro, Aluminio y Manganeseo**

Los óxidos hidratados de Fe, Mn y Al adsorben metales pesados de forma específica y determinan su biodisponibilidad. También influyen en la capacidad de intercambio catiónico puesto que dependiendo el pH pueden tener carga negativa en su superficie.

2.6. MOVILIDAD DE METALES PESADOS EN EL SUELO

2.6.1. Distribución de metales pesados en el suelo

En el suelo los metales pesados se distribuyen a través de varias fases: Fase sólida, fase gaseosa, la solución del suelo y la biota, existiendo un equilibrio dinámico entre todos ellos (**Figura 2**)^{22,23}. La concentración de metales en forma iónica en los suelos está influenciada por el pH, que a su vez afecta la distribución de los contaminantes a través de los diversos componentes del suelo. Los suelos con pH alto por lo general inmovilizan los metales pesados, debido a fenómenos de precipitación, formando sales insolubles.

Existe equilibrio dinámico de las reacciones de movilización y la inmovilización de metales pesados entre partículas de suelo y la solución del suelo, en función del pH, temperatura, cantidad de agua, concentración de sales y materia orgánica, entre otras. Las transferencias de masa entre las fases del suelo se controlan mediante reacciones de: precipitación o disolución, sorción por minerales o materia orgánica, intercambio iónico, complejación, la movilización, absorción biológica fijación / planta y volatilización^{22,23}. La movilidad relativa de metales pesados en suelos es de suma importancia en cuanto a su disponibilidad y su potencial para lixiviarse desde el perfil del suelo hacia aguas subterráneas y difiere según el origen, natural o antrópico y, dentro de este último, al tipo de fuente antrópica²⁴.

En general, los metales pesados incorporados al suelo pueden seguir cuatro diferentes vías: retenidos en el suelo, (disueltos en la fase acuosa del suelo, ocupando sitios de intercambio o específicamente adsorbidos sobre constituyentes inorgánicos del suelo, asociados con la materia orgánica del suelo o precipitados como sólidos puros o mixtos); pueden ser absorbidos por las plantas (incorporándose a las cadenas tróficas); pasan a

la atmósfera por volatilización y se movilizan por escorrentía superficial o lixiviación a las aguas superficiales y subterráneas ⁴.

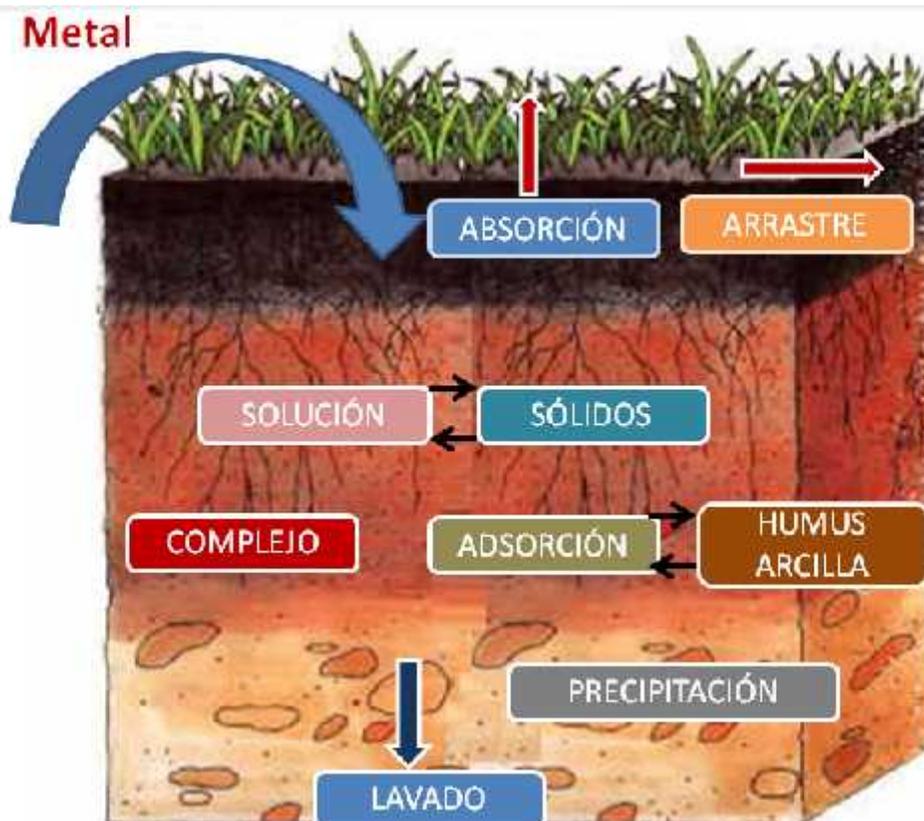


Figura 2. Movilidad de metales pesados en el suelo (Fuente: Arboleda, 2013)⁶

La movilización de los metales en el suelo está influenciada por: las características del suelo (pH, potencial redox, composición iónica de la solución del suelo, capacidad de cambio, presencia de carbonatos, materia orgánica, textura) la naturaleza de la contaminación (origen de los metales y forma de deposición) y las condiciones medioambientales (acidificación, cambios en las condiciones redox, variación de temperatura y humedad) ²⁵. La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles en medios ácidos, puesto que en suelos alcalinos se produce su precipitación como hidróxidos. En medios muy alcalinos, pueden nuevamente pasar a la solución como hidrox complejos ²⁶. La materia orgánica puede adsorber fuertemente a metales como Cu, Pb y Zn impidiendo su disponibilidad para las plantas. La textura favorece la entrada e infiltración de metales pesados en el suelo, por ejemplo, la arcilla tiende a adsorber a los metales pesados, que quedan retenidos en sus posiciones de cambio, por el contrario, los suelos arenosos carecen de capacidad de fijación de los metales pesados, los cuales pasan rápidamente al subsuelo y pueden contaminar los niveles freáticos ²⁷. La movilidad de estos metales se puede estimar a partir del factor de movilidad (FM) que indica la relación entre la concentración de los metales en la fracción móvil (Intercambiable y unida a carbonatos) y la totalidad de las fracciones obtenidas mediante la extracción secuencial de Tessier ²⁸.

2.7. EXTRACCIÓN SECUENCIAL (ESPECIACIÓN)

Los metales pesados pueden formar parte de la fase líquida y sólida del suelo. En esta última están distribuidos entre los distintos componentes y su asociación con ellos da lugar a nuevas formas químicas que determinan su movilidad y por lo tanto su disponibilidad. Estas formas son las de metal soluble, intercambiable, complejo o adsorbido en la materia orgánica, adsorbido u ocluido en los óxidos y carbonatos, asociado con minerales de arcilla y con minerales primarios. El conocimiento de las formas químicas del metal en el suelo entrega mayor información acerca de su distribución y, para determinarlas, se han desarrollado procedimientos de extracción secuencial basados en una solubilización secuencial de los metales, utilizando reactivos químicos que van incrementando su capacidad de extracción en cada etapa sucesiva del fraccionamiento. La información que proporciona este procedimiento es potencialmente útil para predecir la movilidad y la disponibilidad de los metales pesados en los suelos agrícolas y suelos contaminados ^{3,19,25}.

2.7.1. Método de Tessier

El método de Tessier ²⁹, es el método de extracción secuencial de metales pesados, más utilizado para determinar la forma en que el metal se encuentra en la fase sólida del suelo. En la especiación de Tessier el suelo se somete a cinco extracciones diferentes con el objetivo de determinar cinco fracciones del metal en el suelo ^{30,31}.

Fracción I: Metales adsorbidos e intercambiables

Esta fracción está constituida por los metales fijados al suelo mediante reacciones de adsorción a arcillas, óxidos hidratados de hierro y manganeso y a diferentes ácidos húmicos. La determinación del contenido en esta fracción se lleva a cabo utilizando $MgCl_2$ 1M a pH 7. En el proceso se pueden analizar los niveles de Si, Al, S y C orgánico, encontrando para todos ellos unos contenidos bajos lo que pone de manifiesto que este reactivo apenas afecta a los silicatos, sulfuros y materia orgánica presentes.

Fracción II: Metales unidos a carbonatos

Constituida por la fracción del contenido total de metal asociada a compuestos de tipo carbonato. Los reactivos más recomendados son acetato sódico o ácido acético a distintos valores de pH. El valor óptimo de pH es 5, para no afectar la fracción orgánica ni el Fe libre. Se puede comprobar la disolución total de los carbonatos determinando los niveles de Si, Al y S que indican que el ataque de este reactivo sobre silicatos y sulfuros es mínimo; además, un pH más bajo atacaría, al menos parcialmente, los óxidos de Fe y Mn.

Fracción III: Metales unidos a óxidos amorfos de hierro y manganeso

Estos óxidos, presentes en el material edáfico en forma de nódulos, o simplemente como cemento de unión entre partículas, constituyen magníficos depósitos de metales pesados, que pueden extraerse por la acción combinada de un agente capaz de reducir los metales a formas manganesosa y ferrosa, más otro agente capaz de mantener en

solución los metales liberados. Las combinaciones más utilizadas son las constituidas por clorhidrato de hidroxilamina más ácido acético y la de ditionito sódico con citrato y ácido cítrico en caliente. Con esta última se obtienen resultados por defecto, debido a la precipitación de parte de los metales en forma de sulfuros a consecuencia de la descomposición del ditionito.

Fracción IV: Metales unidos a materia orgánica y sulfuros

Es conocido el hecho de que la materia orgánica puede unirse a los metales pesados a través de muy diversos procesos (bioacumulación, complejación, etc.). Son varios los procedimientos aplicables para liberar esos metales de la fracción orgánica, aunque los más eficientes y rápidos, como el ácido nítrico solo o combinado con los ácidos clorhídrico o perclórico, pueden atacar parcialmente la estructura de los silicatos proporcionando resultados altos respecto a la cantidad real de metales pesados ligados al carbono orgánico. Por lo tanto, es necesario recurrir a métodos también efectivos, pero menos enérgicos que éstos. A tal efecto el método más efectivo, consiste en calentar el residuo procedente del ataque de los carbonatos con H_2O_2 en presencia de una pequeña cantidad de HNO_3 . Tras la destrucción de todos los restos orgánicos y una vez frío el residuo, se pone en solución tratando con acetato amónico, acidificado con ácido nítrico, con objeto de impedir una posible readsorción de los metales extraídos por parte del sedimento oxidado.

Fracción V: Metales residuales

El residuo sólido obtenido, después de separar la fracción orgánica antes solubilizada, está constituido principalmente por minerales primarios y secundarios que pueden contener metales pesados en su estructura cristalina ya que no son fácilmente liberados. Existen dos posibilidades inmediatas de poner estos metales en solución. Una de ellas consiste en hacer una disgregación alcalina, pero tiene el inconveniente de que la subsiguiente disolución va a presentar un contenido salino muy elevado que va a causar problemas a la hora de la determinación. Es por ello que el método más eficaz consiste en tratar el residuo, en sucesivas repeticiones, con una mezcla de $HClO_4+HF$, evaporando finalmente hasta casi sequedad y extrayendo el residuo en HCl diluido.

2.7.2. Método BCR

Después de la introducción del procedimiento de extracción secuencial (PES) de Tessier, el avance más significativo en los estudios de extracción secuencial se produjo en 1987. Debido a los numerosos métodos de extracción secuencial, los resultados procedentes de diferentes laboratorios no eran fácilmente comparables. Esto dificultaba el establecimiento de los niveles de contaminación a escala internacional. La oficina de referencia de la comunidad europea (BCR) ha llevado a cabo un programa de armonización de los métodos de extracción de metales y análisis de suelos y sedimentos (**Tabla 1**). El BCR-701 ha certificado valores de concentración de seis elementos traza (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) en tres pasos operacionalmente definidos, S1 = ácido extraíble (Ácido), S2 = reducibles, y S3 = oxidables. Adicionalmente, como un control interno en

el procedimiento, se recomienda que el residuo del paso 3 se digiera en agua regia realizando un análisis pseudo-total de BCR-701 ³².

Tabla 1. Procedimiento de extracción secuencial de Cu por BCR

Paso	Definición operacional	Reactivos y condiciones químicas
1	Extraíble	1g de suelo, adicionar 40 mL de ácido acético 0,11 M, agitar (30 ± 10 rpm) durante 16 horas a $22,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (durante la noche). Separar el extracto del residuo sólido por centrifugación a 3000 rpm durante 20 min, almacenar el sobrenadante y analizar. Residuo sólido se lava con 20 mL de agua destilada, agitar durante 15 min, y se centrifuga. Decantar el sobrenadante y desechar, teniendo cuidado de no descartar cualquier residuo sólido.
2	Reducible	Al residual del paso 1 se le añaden 40 mL $0,5 \text{ M NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, agitar durante 16 h a $22,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Se extrae de igual manera que el paso 1 en la centrifuga. Lavar, agitar y centrifugar.
3	Oxidable	Al residuo del paso 2 añadir alícuotas de 10 mL de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) al 30% v/v. Tapar y digerir durante 1h a temperatura ambiente (agitación manual ocasional), calentar a $85 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h en un baño de agua y reducir el volumen a $< 3 \text{ mL}$ (no cubierto); añadir otros 10 mL de H_2O_2 y el calor a $85 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h; añadir 50 mL de $1 \text{ M NH}_4\text{OAc}$ (pH 2) y agitar durante 16 horas a $22 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Separar el extracto del residuo sólido por centrifugación y decantación según el paso 1.
4	Residual	Al residuo del paso 3 se adicionan 5 mL de HCl + 15 mL de HNO_3 , calentando durante 3 h a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, y centrifugar.

Uno de los inconvenientes de los métodos de extracción secuencial es el tiempo necesario para llevar a cabo una extracción. Así, por ejemplo, los métodos Tessier y BCR requieren entre 18 y 50 horas, respectivamente. En la actualidad se están utilizando métodos para acelerar los procesos de extracción mediante la aplicación de sistemas de ultrasonidos y de microondas. Es necesario conseguir altos grados de correlación con los métodos convencionales de extracción. En los casos de utilización de sistemas de microondas hay que considerar que el calentamiento originado por la radiación de

microondas puede generar variaciones significativas en las cantidades de metal extraídas fundamentalmente de las fracciones más lábiles ³².

2.8. LIXIVIACIÓN

El proceso de lixiviación en diferentes materiales se relaciona con varios factores críticos, entre los cuales destaca la solubilidad y disponibilidad específica de los constituyentes y el potencial de liberación desde la fase sólida hacia la fase líquida. La solubilidad puede estar influenciada por el pH, complejación por especies inorgánicas o materia orgánica disuelta y por el potencial de óxido-reducción.

Se han identificado más de 100 métodos de lixiviación para eliminar componentes solubles desde una matriz sólida, todos estos métodos han sido diseñados para diversos escenarios y aplicaciones, algunos de ellos fueron desarrollados para su aplicación a residuos sólidos urbanos (RSU), residuos industriales antes de su almacenamiento final, materiales sólidos y suelos contaminados. Por el contrario, otros fueron ideados para simular las condiciones naturales de campo, mientras que de otros se obtiene información acerca de la naturaleza del material extractable dentro de un sólido. Finalmente, varios métodos tratan de simular los procesos de lixiviación en residuos, suelos o rellenos sanitarios contaminados, así como para evaluar los riesgos potenciales para la salud humana, del subsuelo y aguas subterráneas. Los diferentes métodos varían en la cantidad de la muestra usada en el ensayo, el tamaño de partícula, tipo y volumen de la solución lixivante, condiciones ambientales (laboratorio y campo) y el tiempo. Las variables críticas incluyen tamaño de muestra y distribución del tamaño de partícula, volumen y pH del lixivante, y tiempo de duración del ensayo ³³.

Desde el punto de vista químico, se define como el fenómeno de desplazamiento de sustancias solubles o dispersables (arcilla, sales, hierro y humus) causado por el movimiento de agua en el suelo y, por lo tanto, característico de climas húmedos; esto induce a la pérdida de compuestos nutritivos en algunos horizontes, aumento de acidez y en ocasiones se origina toxicidad. Por lixiviación pueden perder grandes cantidades de fertilizantes más allá de donde llegan las raíces de los cultivos. En climas muy húmedos la vegetación natural, sobre todo la forestal, sirve de protección contra la lixiviación. Otro efecto se produce cuando determinadas concentraciones de sustancias y componentes tóxicos que se encuentran en el suelo, entran en contacto prolongado con el agua, lo que provoca su difusión al medio y causa efectos adversos en el ecosistema receptor ³³. Los metales pueden ser lixiviados desde materiales geológicos, suelos o residuos incluso bajo condiciones neutras, estos procesos son acelerados por materiales que generan acidez, por ejemplo, la oxidación de sulfuros. Consecuentemente, los ensayos de lixiviación son utilizados para determinar qué constituyentes del suelo/residuo son potencialmente móviles bajo las condiciones ambientales esperadas, como pueden ser la extrema acidez/alcalinidad y las condiciones oxidantes/reductoras.

La disolución de los compuestos minerales y el comportamiento de los constituyentes disueltos está controlada por varios factores entre los que destacan el pH, potencial redox, la conductividad eléctrica, y las concentraciones de las especies disueltas ³⁴. La concentración de los metales en los lixiviados depende tanto de la oxidación de las fases

potencialmente contaminantes, como de la posible precipitación de fases secundarias o de su adsorción en la superficie de los minerales.

2.8.1. Ensayo de lixiviación

Un ensayo de lixiviación involucra el contacto del suelo/residuo con un líquido para determinar qué constituyentes pueden ser lixiviados por el líquido y liberados al ambiente. La lixiviación puede ser descrita por una ecuación simple:

$$\text{Material (suelo/residuo) + solución lixivante = Lixiviado}$$

Cuando los materiales sólidos/suelo/residuos entran en contacto con un líquido, algunos de los constituyentes se disuelven en mayor o menor grado. El grado de disolución de constituyentes individuales en el líquido en contacto conlleva a una composición de los lixiviados/extracto que son de interés para diferentes propósitos.

La lixiviación de materiales, suelos o residuos puede realizarse en el campo por exposición a la infiltración natural o en el laboratorio donde se diseñan ensayos que simulen la situación en el campo de la exposición a la precipitación natural de materiales, suelos o residuos durante periodos largos de tiempo, bajo condiciones controladas, y en las cuales se aceleran los procesos naturales, y de este modo se pueden predecir a largo plazo o en situaciones críticas la capacidad de lixiviación de los constituyentes.

Normalmente, los resultados de los ensayos de lixiviación se representan por ciclos semanales con el fin de obtener una evolución en el tiempo de los lixiviados, esto se hace tanto en ensayos batch como para lisímetros. Los resultados se expresan comúnmente como la concentración del constituyente en el lixiviado (mg/L), o como la concentración lixiviada del sólido (mg/kg). En otros casos, la relación líquido-sólido (L/S) se utiliza para cuantificar el volumen de lixiviado con respecto a la cantidad de muestra sólida, generalmente como L/kg ³⁵. Los resultados también pueden expresarse como constituyente liberado en mg/kg, donde “liberado” se define como la masa del contaminante disuelto dividido por la masa inicial del material sometido a lixiviación. Hay un número de factores que pueden influenciar la velocidad a la que los constituyentes pueden ser disueltos desde la matriz sólida. Estos factores pueden dividirse en físicos, químicos y biológicos ³⁶.

2.8.2. Factores que afectan la disolución y lixiviación

Los factores que influyen en los procesos que rigen la disolución de los contaminantes y, por lo tanto, la lixiviación de los mismos desde diferentes materiales sólidos/suelo/residuo se presentan de forma resumida en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Factores físicos, químicos y biológicos que influyen en la lixiviación.

Factores Físicos	Factores Químicos y Biológicos
Tamaño de partícula	pH del suelo, pH del ambiente
Tiempo de contacto	Potencial redox
Grado de homogeneización de la matriz sólida en términos de fases minerales	Complejación con compuestos orgánicos e inorgánicos
Relación líquido/sólido (L/S)	Precipitación
Permeabilidad y porosidad de la matriz durante el ensayo o bajo condiciones de campo de la matriz sólida	Efecto de ion común
Flujo del lixivante	Procesos de adsorción
Condiciones hidrogeológicas	Actividad biológica

Fuente: Townsend *et al.* (2003) ³⁶

2.8.3. Ensayos en columnas

Los ensayos de lixiviación en columna involucran un suelo o residuo dispuesto en un recipiente cilíndrico (columna) al que se adiciona una solución lixivante o extractante para producir o generar el líquido de drenaje denominado lixiviado.

Dado que la solución lixivante se aplica con flujo continuo, pueden presentarse problemas de operación tales como flujo preferencial debido a una distribución no uniforme del suelo o residuo, obstrucción de la columna, y actividad biológica que puede generar resultados no-reproducibles. Sin embargo, en estos ensayos no es fácil controlar las condiciones experimentales.

La velocidad del flujo generalmente es acelerada cuando se compara a condiciones de flujo natural. Sin embargo, éste debe ser lo suficiente lento como para permitir que se produzcan las reacciones. En la lixiviación en columnas se asume que la distribución de la solución lixivante es uniforme y que todas las partículas están igualmente expuestas a la solución.

Este tipo de ensayos se puede considerar como la simulación del flujo de percolación hacia aguas subterráneas a través del lecho poroso de un material granular, lo que se asemeja hasta cierto punto al proceso de lixiviación cuando se infiltra el agua de lluvia.

En la actualidad, una de las técnicas más utilizadas en los laboratorios para estudiar la movilidad de metales es la de columnas de suelo. Existen dos tipos de columnas: las empaquetadas manualmente y las de suelo sin alterar, que mantienen la estructura original de suelo. Ambos tipos de columnas presentan gran reproducibilidad de los resultados y permiten realizar estudios de la influencia de las propiedades físico-químicas de los suelos en la movilidad de un metal, así como comparar la movilidad de diferentes metales en las mismas condiciones ³⁷. En la **Figura 3** se esquematiza una columna de suelo dispuesta en laboratorio para estudio de lixiviación.

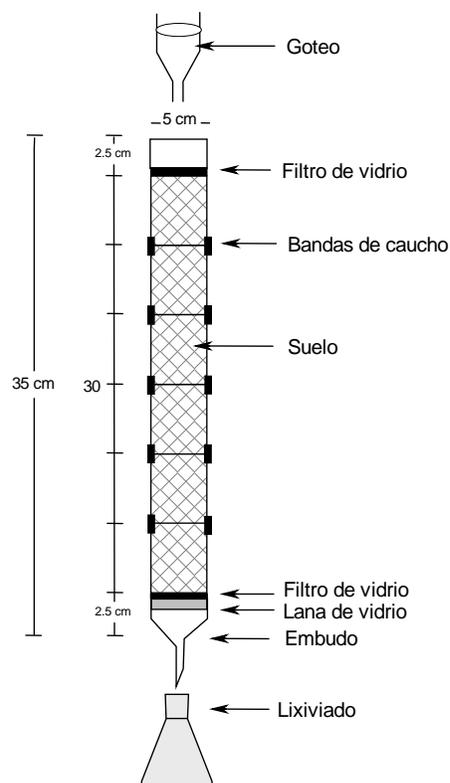


Figura 3. Esquema de una columna de suelo para evaluar lixiviación de metales

Con este tipo de montaje se puede evaluar en laboratorio la movilidad de los metales (distribución, profundidad de penetración, curvas de movilidad o cantidad total en los lixiviados). También se pueden hacer divisiones a lo largo de la columna de suelo y determinar la cantidad presente de metal en cada una de las fracciones ³⁸.

2.9. EVALUACIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

Las técnicas más usadas en la determinación de Cu son espectrofotometría de emisión atómica de llama, absorción atómica de llama, y horno de grafito, seleccionada de acuerdo a la concentración y al tipo de metal estudiado.

2.9.1. Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)

La espectrometría de absorción atómica (EAA) es la técnica más común utilizada para el análisis de metales y algunos metaloides presentes en matrices ambientales complejas.

EAA se remonta al siglo XX, cuando en la década de 1950 Alan Walsh y su equipo desarrolló esta técnica para la determinación de la concentración de un metal en particular dentro de una muestra de ensayo. Esta técnica química puede analizar de forma fiable 62 metales diferentes en una solución en poco tiempo de forma precisa y más conveniente que otras técnicas espectroscópicas para los análisis elementales. Las concentraciones se determinan a partir de curvas de calibración obtenidas con los

estándares de concentración conocida. El instrumento utiliza la llama y la espectroscopia de horno de grafito, para bajos límites de detección y análisis de trazas de metal. Aunque los recientes avances científicos en otras técnicas analíticas como la espectrometría de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente (ICP-OES) y La espectrometría de masas de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS), han dejado atrás a la EAA, pero aun así su especificidad mayor, lo hace como una técnica química bien establecida, excelente, fiable y más ampliamente utilizada para el análisis de cualquier tipo de materia ³⁹.

3. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

El departamento del Cauca basa gran parte de su economía en la agricultura. En el municipio de Cajibío que se ubica sobre el Valle del Alto Cauca a una altura de 1760 metros sobre el nivel del mar, con una población aproximada de 32.965 habitantes, su principal actividad económica está asociada al uso del suelo principalmente para el cultivo de café, uno de sus principales productos.

En esta región se está implementando el parque tecnológico del café con una extensión de 19 lotes dedicados al cultivo de cafés especiales; para asegurar una alta producción y un café de excelente calidad, en los que utilizan agroquímicos, fertilizantes y abonos orgánicos. Entre los fertilizantes más usados se encuentran el oxiclورو de cobre (prevención de enfermedades del grano) y la fosforita; en estos agroquímicos se ha detectado la presencia de metales pesados entre los que se destacan Mn, Zn, Cd y Cr, que a pesar de ser más tóxicos que el cobre estos están en menor proporción en los fertilizantes. Igualmente, en el control de enfermedades (roya) se aplican fungicidas principalmente a base de Cu. El uso de estos agroquímicos y fungicidas incrementa el contenido de Cu y metales pesados en el suelo generando acumulación y posible toxicidad en el mismo. La biodisponibilidad, movilidad y destino final de estos metales depende de las características del suelo principalmente de pH, potencial redox, capacidad de intercambio iónico, textura, contenido y clase de materia orgánica. Un pH fuertemente ácido como el que presentan los suelos del Cauca facilita su biodisponibilidad alcanzando límites de toxicidad para las plantas.

El desarrollo de este trabajo permitirá determinar y evaluar la capacidad de retención del Cu proveniente de fertilizantes aplicados en suelos andinos destinados a cultivos de café, para establecer niveles normales de biodisponibilidad de este metal de acuerdo con su abundancia natural y características del suelo. Este conocimiento será una herramienta importante en la evaluación de riesgos y en la toma de decisiones para minimizar los costos de producción y el impacto ambiental.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo general

Evaluar la movilidad de Cu en el agroecosistema cafetero del municipio de Cajibío departamento del Cauca, a partir de su especiación y características químicas y físicas del suelo.

4.2. Objetivos específicos

- ✓ Establecer las condiciones del suelo en cuatro parcelas del agroecosistema cafetero del municipio de Cajibío, a través de su caracterización física y química.
- ✓ Evaluar y comparar la especiación de Cu en el suelo mediante la extracción secuencial de Tessier y la propuesta por BCR.
- ✓ Realizar ensayos de lixiviación de Cu en columnas de suelo sin alterar destinado al cultivo de café en el municipio de Cajibío.

5. METODOLOGÍA

5.1. LOCALIZACIÓN

La investigación se realizó en el laboratorio de agroquímica de la Universidad del Cauca, con suelos provenientes de ecosistemas Andicos ubicados entre 1853 y 1838 m, dedicados principalmente al cultivo de cafés especiales, con clima cálido y temperaturas que oscilan entre 12 °C y 24 °C. El área de estudio se encuentra ubicada en el departamento del Cauca, municipio de Cajibío, finca los Naranjos localizada entre las coordenadas 2°35'09.6 "N, 76°33'05.4 "W.

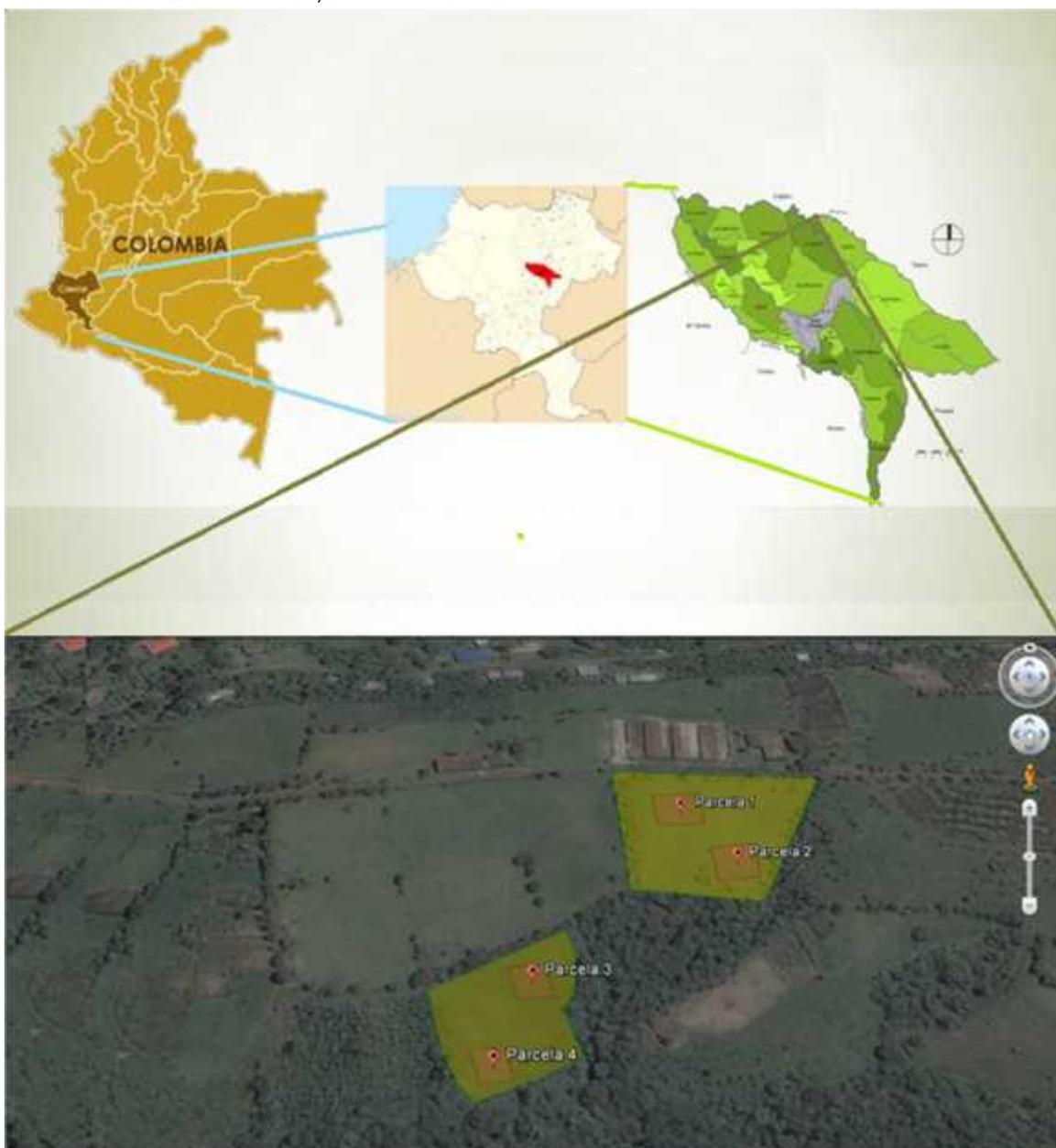


Figura 4. Ubicación de la zona de estudio

5.2. TOMA DE MUESTRAS

Se seleccionaron cuatro parcelas para el muestreo de 20 m x 20 m (400 m²), cada parcela se georreferencio con un GPS Garmin 60CS (Olathe, USA), se delimitó y se trazaron cuadrículas de 5 m x 5 m tomando una muestra de 1 Kg en cada intercepción para un total de 25 submuestras. Se mezclaron y homogeneizaron las 25 submuestras de cada parcela con el fin de obtener una muestra compuesta y representativa aproximadamente de 2 Kg.

Las muestras compuestas de cada parcela se transportaron al laboratorio para los respectivos análisis que en todos los casos se realizaron por triplicado.

Para la toma de muestras de suelos inalterados se limpió la zona de hojarasca, se introdujo la sección de la columna (tubo de PVC de 5 cm) para dicha profundidad rotulando cada sección adecuadamente, se realizó este proceso para los 30 cm totales por columna. Se trabajó por duplicado para cada parcela a las profundidades h1 (0-5 cm); h2 (5-10 cm); h3 (10-15 cm); h4 (15-20 cm); h5 (20-25 cm) y h6 (25-30 cm).

5.3. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS SUELOS

La caracterización física y química de los suelos se desarrolló en el Laboratorio de Agroquímica de la Universidad del Cauca. La caracterización espectroscópica en los procesos de la extracción secuencial de Tessier y BCR se realizó en la Unidad de Análisis Industrial (UAI) de la Universidad del Cauca. La caracterización física y química se realizó de acuerdo a la Norma Técnica Colombiana NTC ISO/IEC 17025:2005 siguiendo la metodología descrita por el IGAC (2006).

5.3.1. Análisis Físicos

Humedad Higroscópica: Se refiere a la fracción del agua absorbida directamente de la humedad atmosférica, forma una fina película que recubre a las partículas del suelo. No está sometida a movimiento, no es asimilable por las plantas (no absorbible).

La humedad higroscópica se determinó gravimétricamente relacionando masa de agua y masa de sólidos del suelo. Consiste en pesar la muestra antes y después del calentamiento a 105 °C en estufa Binder WTC (Tuttlingen, Alemania) con el objeto de eliminar el agua superficial en una estufa con circulación de aire forzado.

Densidad Aparente: Es la relación entre la masa del suelo y su volumen. La densidad aparente es uno de los parámetros mínimos para evaluar la calidad de un suelo, indicando tanto su estructura, resistencia mecánica y la cohesión del mismo. Esto tiene gran incidencia en el crecimiento de las plantas. Este procedimiento mide la compactación del suelo o espacio de poros.

Para determinar la densidad aparente se pesaron cilindros de acero de volumen conocido. En el sitio de muestreo cada cilindro se introdujo en el horizonte A de cada parcela, se taparon y marcaron. Se llevó al laboratorio y se sometió a calentamiento a 105 °C durante 24 horas en estufa Binder WTC, se determinó nuevamente el peso posterior al enfriamiento en desecador. Considerando los pesos y conocidas las dimensiones, se calculó el volumen de acuerdo a la fórmula:

$$V_{\text{CILINDRO}} = r^2 H, \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Donde **r**: radio y **H** la altura.

Densidad aparente = suelo seco (g) / volumen suelo (cm³)

Textura: Se refiere específicamente a las proporciones de arena, limo y arcilla (partículas menores de 2 mm de diámetro) que se encuentran en una masa de suelo. La textura del suelo es una propiedad física que se emplea como un criterio importante para evaluar otras propiedades como son la capacidad de intercambio catiónico, índices de plasticidad, empleada para la clasificación del suelo entre otras.

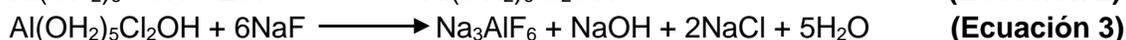
Se determinó mediante el método de Bouyoucos el cual consiste en determinar la cantidad de sólidos en suspensión por medio de un hidrómetro ASTM HYDR Fisher Brand (Suwane, USA). La profundidad del centro de flotación del hidrómetro varía con la densidad de la suspensión y también con la textura. Después de 40 segundos, todas las partículas mayores de 50 micras sedimentarán de tal manera que no tendrán influencia sobre el hidrómetro. Las lecturas realizadas una hora después, corresponden a partículas mayores de 5 micras y a las dos horas a partículas menores de 2 micras. El método se fundamenta en la ley de Stokes donde la velocidad de caída de las partículas de diferente tamaño en un medio líquido es directamente proporcional al cuadrado del radio de la partícula.

5.3.2. Análisis Químicos

Los análisis químicos comprenden las siguientes determinaciones:

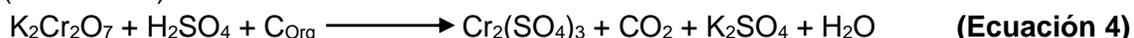
pH: Se determinó potenciométricamente, en una pasta saturada de suelo y también en una suspensión suelo: agua, en relación 1:1 utilizando un pHmetro METROHM E-744® (Herisau, Suiza) con electrodo combinado de vidrio.

Acidez Intercambiable: Se determinó volumétricamente, desplazando los iones H⁺ y Al³⁺ del suelo con una solución neutra de KCl. Los iones desplazados son titulables con hidróxido de sodio en presencia de fenoltaleína. Una vez titulados estos iones quedan en forma de Al(OH)₂²⁺ y se valoró el Al³⁺ presente en forma hidratada de acuerdo a las siguientes reacciones:



El NaOH producido se tituló con HCl y como la cantidad de NaOH depende de la cantidad de AlCl₃, el número de miliequivalentes de ácido clorhídrico empleados para neutralizar el NaOH es igual al número de miliequivalentes de Al³⁺. La acidez intercambiable menos acidez de aluminio es igual a la acidez del H⁺.

Carbono Orgánico: Se realizó mediante el método de Walckley Black oxidando el carbono orgánico presente en el suelo con K₂Cr₂O₇ 1N en medio ácido. Luego de 12 horas de reposo, cada muestra se determinó colorimétricamente en un espectrofotómetro SPECTRONIC GENESYS 20[®] (Madison, USA) visible a 585 nm (Ecuación 4).



El contenido de carbono orgánico (%C_{org}) en la muestra de suelo se obtuvo al interpolar el valor de absorbancia en una curva de calibración realizada con sacarosa con valores de 0.84, 1.68, 3.36, 4.2, 6.3, y 8.4 mg de C_{org} (Bravo y Valencia, 2008).

El contenido de MO = CO × 1.724.

Determinación de Nitrógeno por el Método de Kjeldahl: El método empleado es el utilizado universalmente en la determinación cuantitativa de N procedente de diversos materiales; consta de tres etapas:

- **Oxidación de la muestra:** Las muestras de suelo son tratadas separadamente con H₂SO₄ y una mezcla catalizadora de CuSO₄, Selenio y K₂SO₄ para oxidar la materia orgánica y convertir el nitrógeno en sulfato ácido de amonio según la ecuación 5.



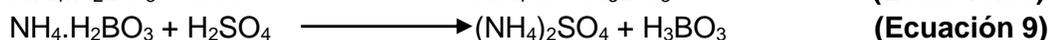
El equipo utilizado en la digestión fue el BÜCHI B-426 (New castle, USA)

- **Descomposición del sulfato ácido de amonio:** El sulfato de amonio se descompone con exceso de álcali para liberar el amoníaco, el cual se recoge por destilación sobre ácido bórico, (Ecuaciones 6 y 7)



El equipo de destilación empleado fue BÜCHI K-314[®] (New castle, USA)

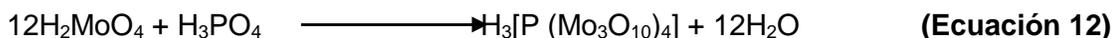
- **Titulación del borato de amonio:** El borato de amonio formado en el paso anterior se valora con HCl o H₂SO₄ 0.1N utilizando como indicadores una mezcla de rojo de metilo y verde de bromocresol, (Ecuaciones 8 y 9).



Determinación de fósforo disponible: El método utilizado para esta determinación en suelos ácidos fue el Bray II, utilizando como solución extractora NH_4F (0.03N) – HCl (0.1N), dando lugar a las ecuaciones 10 y 11



El fósforo extraído se determina colorimétricamente. El método cloro-molibdico utiliza una solución de $\text{HCl}-(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que al reaccionar produce H_2MoO_4 . Posteriormente, este ácido molibdico reacciona con el ácido fosfórico de acuerdo a ecuación 12



El heterocompuesto incoloro $[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ formado, por reducción con ácido ascórbico forma un compuesto de color azul que absorbe a 660 nm. El equipo utilizado en esta determinación fue el espectrofotómetro visible SPECTRONIC GENESYS 20[®].

Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC): Consiste en desplazar todos los cationes del suelo y reemplazarlos por iones NH_4^+ ; el suelo seco, tamizado y muy fino, se satura con $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Posteriormente, hay un desplazamiento de los iones NH_4^+ adsorbidos con NaCl , al 10% obteniéndose NH_4Cl en solución, que se trata con formaldehído neutro. El HCl obtenido se titula con NaOH 0,1N. (Ecuación 13):



Determinación de las bases Intercambiables: Correspondientes al Calcio, Magnesio, Sodio y Potasio, se determinan con el primer extracto del tratamiento con acetato de amonio (AcONH_4) de la determinación de CIC, la cuantificación se realizó por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA), en el equipo Thermo[®] serie S4SN71203 (Waltham, USA).

Metal pseudo-total: Se determinó el contenido pseudo-total de Cobre en las muestras de suelo, previa digestión de suelo con mezcla de ácidos perclórico-nítrico (1:3), calentando a fuego lento llevando a sequedad, se repitió el proceso varias veces, posteriormente se filtró el residuo y se aforó a 50 mL. La cuantificación del metal se realizó por EAA en la UAI de la Universidad del Cauca.

5.4. ESPECIACIÓN QUÍMICA DE COBRE EN EL SUELO MEDIANTE EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE TESSIER.

Para obtener información de las especies químicas, factores de movilidad y disponibilidad del metal en el suelo bajo estudio, se realizó la extracción secuencial

utilizando el método de Tessier, sometiendo el suelo a cinco extracciones sucesivas (**Tabla 3**). La cuantificación de los metales en cada extracción se realizó por EAA utilizando el espectrofotómetro de AA de la UAI de la Universidad del Cauca.

Tabla 3. Extracción secuencial de Tessier para Cu

FRACCIÓN	EXTRACCIÓN
F1: Metal intercambiable	1 g de suelo se somete a agitación continua por 1 h, 25 °C con 8 mL de Cloruro de Magnesio (MgCl ₂ 1M) a pH= 7
F2: Metal asociado a Carbonatos	El suelo proveniente de la extracción 1 se agita por 5 h, 25 °C con 8 mL de Acetato de Sodio (CH ₃ COONa 1 M) a pH= 5 (El pH se ajusta con ácido acético)
F3: Metal asociado a óxidos de Fe y Mn	El suelo proveniente de la extracción 2 se somete a T= 96 °C y agitación por 6 h con 20 mL de cloruro de hidroxilamina (NH ₂ OH.HCl 0.04 M en ácido acético 25 % (v/v)
F4: Metal asociado a la materia orgánica	Al suelo proveniente de la extracción 3 se le adicionan 3 mL de HNO ₃ (0.02 M) y 5 mL de H ₂ O ₂ al 30%, el pH se ajusta a 2 con HNO ₃ , En seguida se agita por 2 h. Luego se agregan 5 mL de Acetato de Amonio (CH ₃ COONH ₄) de concentración 3.2 M en HNO ₃ al 20%
F5: Metal residual	El suelo proveniente de la extracción 4 se somete a una digestión con 9 mL de ácido perclórico y 3 mL de ácido nítrico (HClO ₄ : HNO ₃ (3:1)), llevar a sequedad.

5.4.1. Determinación de los Factores de Movilidad del metal en el suelo

Con el objeto de determinar la movilidad del cobre se evaluaron los factores de Movilidad (**FM**) a partir de las concentraciones de las especies químicas obtenida en la extracción secuencial de Tessier. El FM se representa por la ecuación 14 de acuerdo a Kabala *et al.*, (1980)²⁸:

$$FM = \frac{F1 + F2}{F1 + F2 + F3 + F4 + F5} \quad \text{(Ecuación 14)}$$

Donde:

F1= Fracción intercambiable

F2= Fracción unida a carbonatos

F3= Fracción unida a óxidos

F4= Fracción unida a la MO

F5= Fracción residual

5.4.2. Determinación del porcentaje de recuperación

El % de recuperación de la extracción secuencial se calculó con la ecuación 15.

$$\%R = \frac{[F_1 + F_2 + F_3 + F_4]}{M} \times 100 \quad \text{(Ecuación 15)}$$

Donde:

%RE: Recuperación

Mpt: Metal Pseudototal

5.5. ESPECIACIÓN QUÍMICA DE COBRE EN EL SUELO MEDIANTE EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE BCR.

Se usó el procedimiento BCR que se resume en la Tabla 4.^{32,41}

Tabla 4. Extracción secuencial de BCR

FRACCIÓN	EXTRACCIÓN
F1: Metal intercambiable	Adicionar 40 mL de ácido acético 0.11 M a 1 g de suelo en un tubo de centrífuga de 50 mL. Extraer durante 6 h a temperatura ambiente utilizando el agitador mecánico. Separar el extracto de material de la muestra por centrifugación. Se decanta el sobrenadante tubos de centrífuga, se almacenan para su posterior análisis.
F2: Metal asociado a óxidos de Fe y Mn	Agregar 40 mL de 0,5 M clorhidrato de hidroxilamina en 0,05 M de ácido nítrico al residuo del paso 1 y volver a suspender la muestra por agitación manual. Extraer durante 6 h a temperatura ambiente usando el agitador horizontal y separar el extracto.
F3: Metal asociado a la materia orgánica	Adicionar 10 mL de peróxido de hidrógeno al 30% en alícuotas a los residuos. Recopilación durante 1 h a temperatura ambiente antes de la digestión a 85 °C en un baño de agua durante una hora más. Reducir el volumen calentando el tubo destapado antes de añadir 10 mL de peróxido de hidrógeno de nuevo. Recopilación de nuevo a 85 °C durante 1 h. Permitir que las muestras se enfríen a temperatura ambiente, posteriormente usar acetato de amonio 1 M en ácido nítrico para ajustar el pH a 2. Agitar durante 2 h y separar el extracto como se describió anteriormente.
F4: Metal residual	El suelo proveniente de la extracción 3 se somete a una digestión con 9 mL de ácido perclórico y 3 mL de ácido nítrico (HClO ₄ : HNO ₃ (3:1)), llevar a sequedad.

5.6. LIXIVIACIÓN EN COLUMNAS DE SUELO SATURADAS SIN DISTURBAR

Para el estudio de movilidad en columnas de suelo inalterado se construyeron columnas de PVC de 30 cm de longitud y 5.62 cm de diámetro interno. La longitud efectiva de cada columna está formada por 6 anillos de PVC de 5 cm de altura y 5.62 cm de diámetro cada uno. Estos anillos se unen entre sí por medio de una cinta de goma. Cada sección de la columna se tomó en campo a la respectiva profundidad (ver apartado 5.2), marcando e identificando con una flecha el sentido del flujo natural del agua.

En la **Figura 5** se observa la forma como se tomaron las muestras de las columnas en campo. Cada una de las secciones (en total 6) se distribuyeron de 0 a 30 cm en el perfil del suelo, empaquetando cada sección de a 5 cm. Para cada profundidad se tomaron cantidades aproximadas de 500 g de suelo alrededor de cada sección; a esta cantidad de suelo se le realizaron las respectivas digestiones pseudototales, con el fin de identificar las cantidades iniciales de cobre en cada sección.



Figura 5. Sección de la columna de suelo en campo

Las secciones de cada columna se colocaron sobre una bandeja plástica la cual se llenó con volúmenes de CaCl_2 0.01 M, este procedimiento se realizó para saturar las columnas en su totalidad (ver **Figura 6**).



Figura 6. Saturación por capilaridad de columnas de suelo sin disturbar

El armado de las columnas se realizó colocando en la parte inferior de cada columna tela de seda y lana de vidrio como soporte del sistema y se selló con una tapa de PVC, con un orificio para permitir la salida y recolección del lixiviado, ver **Figura 7**.



Figura 7. Armado y distribución de las secciones para cada columna

5.6.1. Aplicación del metal y lavado de las columnas

De la parte superior de la columna se tomó aproximadamente 1g de suelo, se adicionó la cantidad de dopante de CuCl_2 (3 -5 mL) a una concentración de 200 ppm, se distribuyó homogéneamente sobre la superficie de las columnas, previamente hidratada. Se instaló un anillo adicional en la parte superior, se colocó lana de vidrio y la seda, permitiendo que la solución de lluvia artificial se distribuya en forma homogénea (ver montaje **Figura 3**).

Una vez preparadas, las columnas se dispusieron verticalmente, se forraron en papel aluminio y se inició la lluvia artificial.

Una vez aplicado el CuCl_2 , se inició la lluvia simulada con 250 mL de una solución de cloruro de calcio 0.01 M, durante 24 horas (el volumen recogido en este tiempo es equivalente a un evento de lluvia), dirigida desde un sistema de goteo (recipientes de solución salina previamente adecuados), dosificando el flujo a 0.17 mL por minuto. Después del primer evento de lluvia se recogieron los lixiviados se dejó reposar el sistema 12 horas y luego de esto se procedió de igual manera con el segundo y tercer evento de lluvia. Los parámetros de volumen de lluvia y tiempo se estipularon de acuerdo a la OECD (2004)³⁸.

Cabe resaltar que, al tomar 2 columnas en campo por parcela para un total de 8 columnas, los tres eventos de lluvia se aplicaron en cada columna, tomando los respectivos lixiviados y comprobando la existencia o no de concentraciones de cobre en ellos.

5.6.2. Determinación de las concentraciones de Cu en las columnas de suelo

Las columnas fueron desmontadas después de terminado el experimento. Cada anillo se separa, colocando el suelo en cajas de Petri y secando a temperatura ambiente; posteriormente se adecuo el suelo, realizando el respectivo cuarteo y tomado la cantidad de 1 g por sección. Se determinó el contenido pseudo-total de Cu, previa digestión de suelo con mezcla de ácidos perclórico-nítrico (1:3), calentando a fuego lento llevando a sequedad, posteriormente se filtró el residuo y se aforó a 50 mL. La cuantificación del metal se realizó por EAA en la UAI de la Universidad del Cauca. Este procedimiento se realizó por triplicado para cada sección de la columna.

Se debe tener en cuenta que este mismo procedimiento (digestión y determinación de la concentración de Cu) se le realizó al suelo recolectado alrededor de cada sección.

El procedimiento de lixiviación en columnas saturadas se realizó con el fin de comparar la movilidad del metal, teniendo en cuenta la especiación antes mencionada (metodologías de Tessier y BCR) y el comportamiento del metal en las columnas de suelo sin disturbar.

5.7. DISEÑO EXPERIMENTAL

Para evaluar la disponibilidad y especiación química del cobre en el suelo, mediante extracción secuencial de Tessier y BCR se realizó un diseño experimental factorial

completamente al azar, donde los factores o variables independientes serán: la técnica y tipo de café. Las variables dependientes serán: la concentración de cada especie de metal en el suelo. El diseño comprenderá 2 técnicas (Tessier y BCR) x 4 parcelas x 5 especies de metal (intercambiable, unido a carbonatos, unido a óxidos, unido a la MO y residual) para un total de 120 tratamientos con tres réplicas por tratamiento (**Figura 8**).

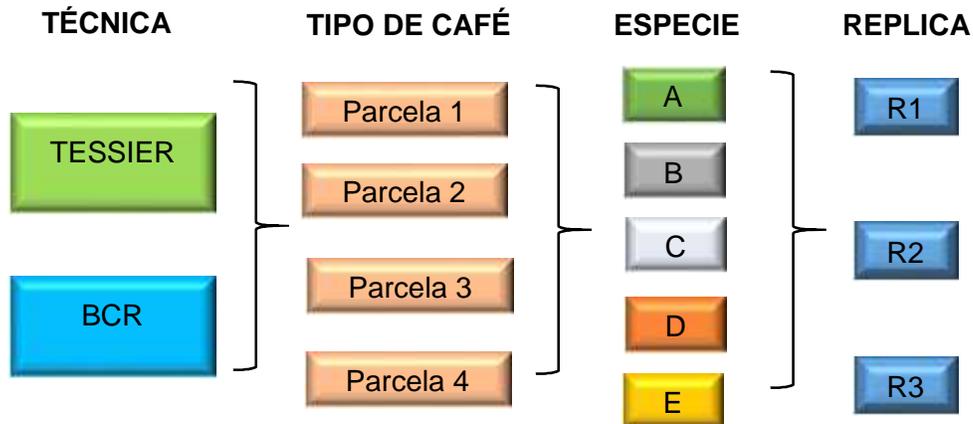


Figura 8. Diagrama de diseño experimental para evaluación de especiación de cobre mediante extracción secuencial de Tessier y BCR.

5.8. ANALISIS ESTADISTICO

Los datos fueron sometidos a análisis de varianza, y en cuyos casos se obtuvieron efectos significativos, se aplicaron pruebas de comparación de medias de Tukey utilizando como nivel de significancia $p=0,05$. Se realizaron además correlaciones de Pearson utilizando como software estadístico el programa IBM SPSS Statistics versión 23.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL SUELO

En la Tabla 5 se presentan los resultados de los análisis físicos y químicos realizados a las muestras compuestas de suelos empleados en esta investigación. Para la interpretación de los resultados se utilizó como referencia, los datos reportados por Osorio (2012) ^{42,43}, ver (**Anexo B, Tablas 1 y 2**).

La densidad aparente (Da) del suelo es un buen indicador de ciertas características de este, como lo son: porosidad, grado de aireación y capacidad de infiltración. Cuando la Da del suelo aumenta, se incrementa la compactación y se afectan las condiciones de retención de humedad, limitando a su vez el crecimiento de las raíces.

Los resultados encontrados para los suelos cafeteros provenientes de cenizas volcánicas muestran densidades aparentes (Da) bajas (ver **Tabla 5**), esto se debe a la asociación de los suelos con la materia orgánica (MO). El comportamiento de esta propiedad (Da) está determinado principalmente por el contenido de MO, observándose una disminución en los valores de la Da a medida que aumenta el contenido de MO en cada parcela.

También existe una estrecha relación entre la Da y la humedad higroscópica (HH), encontrando que los altos % de HH de la parcela 4 (11.89%) se relaciona con su baja Da (1) mostrando así una correlación de Pearson negativa y altamente significativa (-0.885**) entre la HH y Da (**Anexo A, Tabla 1**). De esta manera se muestra que suelos con menor Da presentan mayor HH, entre mayor sea el número de poros habrá mayor volumen y por lo tanto mayor retención de agua en sus partículas minerales ⁶.

Los suelos con gran cantidad de materia orgánica y alto contenido coloidal, presentan porcentajes de agua higroscópica de 18 a 21% y determinan el contenido de humedad no aprovechable, alcanzando el suelo de estudios un porcentaje máximo del 12% de humedad no aprovechable.

De acuerdo al diagrama textural, las muestras compuestas de suelos, presentan una textura arenosa-franca, que coincide con suelos derivados de cenizas volcánicas, específicamente suelos del Departamento del Cauca.

Tabla 5. Propiedades físicas y químicas de los suelos

PROPIEDADES FÍSICAS				
Características	Parcela 1	Parcela 2	Parcela 3	Parcela 4
Densidad Aparente	1.17 ^a	1.13 ^a	1.16 ^a	1.00 ^b
Humedad H. (%)	9.49 ^b	8.59 ^d	9.10 ^c	11.89 ^a
Arenas	85.77 ^c	92.02 ^a	86.78 ^b	87.28 ^b
Arcillas	6.22 ^a	3.22 ^b	6.22 ^a	3.22 ^b
Textura Limos	8.01 ^b	4.76 ^d	7.00 ^c	9.50 ^a
Tipo	Arenoso Franco	Arenoso Franco	Arenoso Franco	Arenoso Franco
PROPIEDADES QUÍMICAS				
pH	5.56 ^b	5.44 ^c	5.43 ^c	5.82 ^a
Al Intercambiable (cmol.Kg⁻¹)	0.05 ^b	0.05 ^b	0.21 ^a	0.05 ^b
MO (%)	15.63 ^d	16.13 ^c	17.83 ^b	19.57 ^a
CIC (cmol.Kg⁻¹)	26.27 ^c	22.31 ^d	27.59 ^b	31.65 ^a
Bases de Cambio (cmol.Kg⁻¹)				
Ca	1.28 ^b	1.45 ^a	1.49 ^a	1.11 ^d
Mg	0.72 ^c	0.82 ^a	0.75 ^b	0.55 ^d
Na	0.01 ^a	0.01 ^a	0.01 ^a	0.01 ^a
K	0.39 ^a	0.40 ^a	0.37 ^b	0.27 ^c
Nitrógeno (%)	0.39 ^b	0.39 ^b	0.41 ^a	0.41 ^a
Azufre (%)	15.33 ^a	12.67 ^b	6.57 ^d	11.06 ^c
Fósforo (mg.Kg⁻¹)	15.54 ^b	16.44 ^c	10.38 ^d	12.25 ^a
Micro-elementos (mg.Kg⁻¹)				
Cu	3.15 ^b	3.25 ^a	2.75 ^c	1.43 ^d
Fe	49.58 ^b	67.45 ^a	41.22 ^c	31.68 ^d
Mn	46.65 ^b	48.73 ^a	41.37 ^c	38.52 ^d
Zn	4.66 ^b	5.46 ^a	3.34 ^c	2.91 ^d
Cu pseudo total (mg.Kg⁻¹)	38.65 ^d	40.97 ^c	46.50 ^b	66.19 ^a

*Letras distintas en sentido horizontal difieren significativamente ($p < 0,05$ prueba Tukey).

El rango de pH apto para desarrollo de las plantas es entre 5 y 8, el pH de las muestras de suelo en la pasta saturada, se encontraron en rangos de 5.4 – 5.8, este resultado puede indicar que el suelo es cultivable, además es importante que se encuentre en el rango mencionado, pues del pH dependen muchos factores como la humedad, disponibilidad de nutrientes o intercambio iónico, influyendo directamente en la fertilidad del suelo. Debido a que las muestras de suelo presentan una acidez media no hay una influencia directa del pH con respecto a las formas de aluminio intercambiable en el suelo; a pHs inferiores a 5.5 es donde se generan problemas de toxicidad y baja liberación de nutrientes. El rango óptimo para que el aluminio no se solubilice y precipite como $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$. es de 5.5 – 7.5. Debido a la importancia de la acidez para el buen desarrollo de las plantas, se determinó la acidez intercambiable y aluminio

intercambiable, encontrándose concentraciones muy bajas las cuales no son tóxicas para las plantas, pues es menor de 1,5 cmol/Kg.

La muestra de suelo presenta características ándicas, derivado de cenizas volcánicas, este suelo es medianamente ácido y presenta contenido de materia orgánica entre 15 y 19 % que, según la teoría se considera muy alto. El alto contenido de MO es un problema cuando los suelos presentan mucha acidez, dado que las cargas negativas que aporta la materia orgánica dependen del pH y entre mayor acidez, aumentan las cargas positivas de la superficie coloidal, y por tanto hay una mayor retención de fósforo. Dos de las cuatro parcelas presentan déficit de este nutriente (parcelas 3 y 4), atribuido a la acidez del suelo. Los valores encontrados de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) en las muestras de suelo estudiados fueron de 22 a 32 cmol. Kg⁻¹, siendo estos valores elevados, los cuales se ven directamente influenciados por el pH; a valores de pH muy bajos genera disminución del valor de la CIC y se puede llegar a subestimar el valor real. La correlación de Pearson fue positiva y altamente significativa (0.793**) entre los valores de pH y los de la CIC, lo cual nos indica la alta afinidad de estas dos propiedades. (**Anexo A, Tabla 1**).

Generalmente en los suelos Andisoles el valor de la CIC es alta debido al contenido de humus (materia orgánica), los valores altos de CIC pueden afectar la movilidad de macronutrientes principalmente Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ y K⁺, y por consiguiente afectar la disponibilidad de estos para las plantas. Como se observa en la tabla 5 las bases de cambio tienen valores muy bajos, los cuales no contribuyen en el caso del Ca y Mg al aumento del pH.

El fósforo de dos de las parcelas (parcelas 1 y 2) se encuentra dentro del rango óptimo de 15-30 ppm nivel medio, las otras dos se encuentran en deficiencia ^{42,43}. La mayor parte del P se encuentra como P orgánico predominando la fitina que no es asimilable por las plantas, por lo tanto, la disponibilidad del P en este suelo depende de la mineralización de la MO. El pH del suelo estudiado es ácido y la retención del P en suelos ácidos se debe a que reacciona con los óxidos e hidróxidos hidratados de Fe y Al y con arcillas 1:1. A este pH ácido, los microorganismos no tienen las mejores condiciones para mineralizar la MO disminuyendo la disponibilidad del P y es una de las razones por las que hay una deficiencia de este en las parcelas 3 y 4. Cuando el P se encuentra libre en la solución del suelo, este puede ser inmovilizado bioquímicamente y entra a formar parte de moléculas orgánicas. Debido a la acidez del suelo, el P se encuentra como Al(H₂PO₄)₃ cuando se eleva el pH el Aluminio precipita como Al(OH)₃ y el P queda como H₂PO₄⁻ el cual es disponible para las plantas, es por esta razón que es muy importante el encalado para así aumentar la disponibilidad del P en los suelos de cultivo.

Los micronutrientes requieren una atención y cuidado especial debido al estrecho margen entre el exceso y la deficiencia de estos en las plantas. Los micronutrientes son necesarios sólo en pequeñas cantidades, la mayor parte de los micronutrientes pueden resultar tóxicos para las plantas cuando se absorben en concentraciones excesivas. La toxicidad se da en la mayoría de los casos, en condiciones de pH ácidos a muy ácidos. Según Osorio (2012)⁴² los microelementos se encuentran ubicados de la siguiente manera:

Para Cu están de suficiente a alta, estos resultados corroboran la correlación de Pearson negativa y altamente significativa del % MO, el pH y la CIC con respecto al cobre como microelemento (-0.908**, -0.875**, -0.901**), lo cual nos indica que entre mayor sea la cantidad de MO, más alto sea el pH y mayor sea la capacidad de cambio menor será la cantidad de este microelemento y su movilidad se verá afectada principalmente por estas propiedades.

El Fe presenta concentraciones de suficiente a alta, esto puede deberse a que hay un contenido alto de materia orgánica. El pH del suelo y el potencial redox influye en la disponibilidad del Fe, un pH bajo favorece su disponibilidad, esta puede ser otra razón por la que el Fe se encuentra en una alta concentración. Esto se confirma con la correlación de Pearson negativa y altamente significativa para el %MO (-0.789**) y pH (-0.678*).

El contenido de Zn de igual manera se encuentra de suficiente a alto en este suelo. El Zn disponible puede encontrarse como intercambiable o formando quelatos. La mayor cantidad de Zn en el suelo se encuentra dentro de la estructura de las arcillas. El contenido de materia orgánica influye en la disponibilidad, cuando hay niveles altos de MO como es en este caso, aumenta la disponibilidad del Zn (-0.868**), debido a que forma quelatos con esta. De igual manera la refleja la correlación de Pearson de -0.935** para la CIC negativa y altamente significativa. (Anexo A, Tabla 1)

6.2. EVALUACIÓN DE LA ESPECIACIÓN DE COBRE EN EL SUELO

En esta evaluación se empleó la técnica de extracción secuencial de Tessier y BCR que permiten obtener las diferentes especies químicas del metal, valorar el factor de movilidad (FM), disponibilidad del metal y su relación con los diferentes constituyentes del suelo.

6.2.1. Especiación de Cobre en el suelo por el método de Tessier

Los resultados del análisis se observan en la **Tabla 6** y la representación de cada fracción en porcentajes se observa en la **Figura 8**.

Tabla 6. Extracción secuencial de cobre en el suelo (mg. Kg⁻¹) por metodología de Tessier

FRACCIÓN	PARCELA 1	PARCELA 2	PARCELA 3	PARCELA 4
F1	1.23 ^a	1.02 ^b	0.75 ^c	0.66 ^d
F2	1.10 ^b	1.25 ^a	1.11 ^b	0.87 ^c
F3	2.75 ^b	3.38 ^a	1.36 ^c	1.00 ^d
F4	22.93 ^d	27.86 ^c	32.16 ^b	48.28 ^a
F5	5.76 ^a	2.31 ^d	5.24 ^b	5.04 ^c
TOTAL	33.37 ^d	35.83 ^c	40.61 ^b	55.85 ^a
FM	6.90 ^a	6.36 ^b	4.56 ^c	2.74 ^d

F1: Intercambiable, F2: unida a carbonatos, F3: unida a óxidos, F4: unida a la MO, F5: residual, FM: Factor de movilidad. *Letras distintas en sentido horizontal difieren significativamente (p<0,05) prueba de Tukey.

La mayor parte de Cu está asociada a la materia orgánica (F4), con concentraciones entre 22 y 48 mg. Kg⁻¹, y se observan diferencias significativas entre las parcelas (**Tabla 6**). La parcela 4 tiene el mayor contenido de Cu en esta fracción, relacionándose de forma directa con los altos porcentajes de MO (ver **Tabla 5**). La F4 es determinante en la movilidad del Cu, esto se debe a que los metales pesados pueden introducirse directa o indirectamente en el suelo mediante la formación de complejos con la MO.

También los contenidos de Cu asociado a las fracciones móviles (F1 y F2) son los menores, lo que indica que no hay riesgo de toxicidad para las plantas, conociendo que la mayor parte del cobre es complejado por la MO. El factor de movilidad (FM) en las cuatro parcelas disminuye su valor a medida que aumenta la concentración de cobre en la F4 (Cu unido a la MO).

Adicionalmente se procedió a analizar en términos de porcentajes con ayuda de un histograma, cuál de las fracciones establecidas anteriormente es más representativa para cada una de las parcelas (ver **Figura 9**).

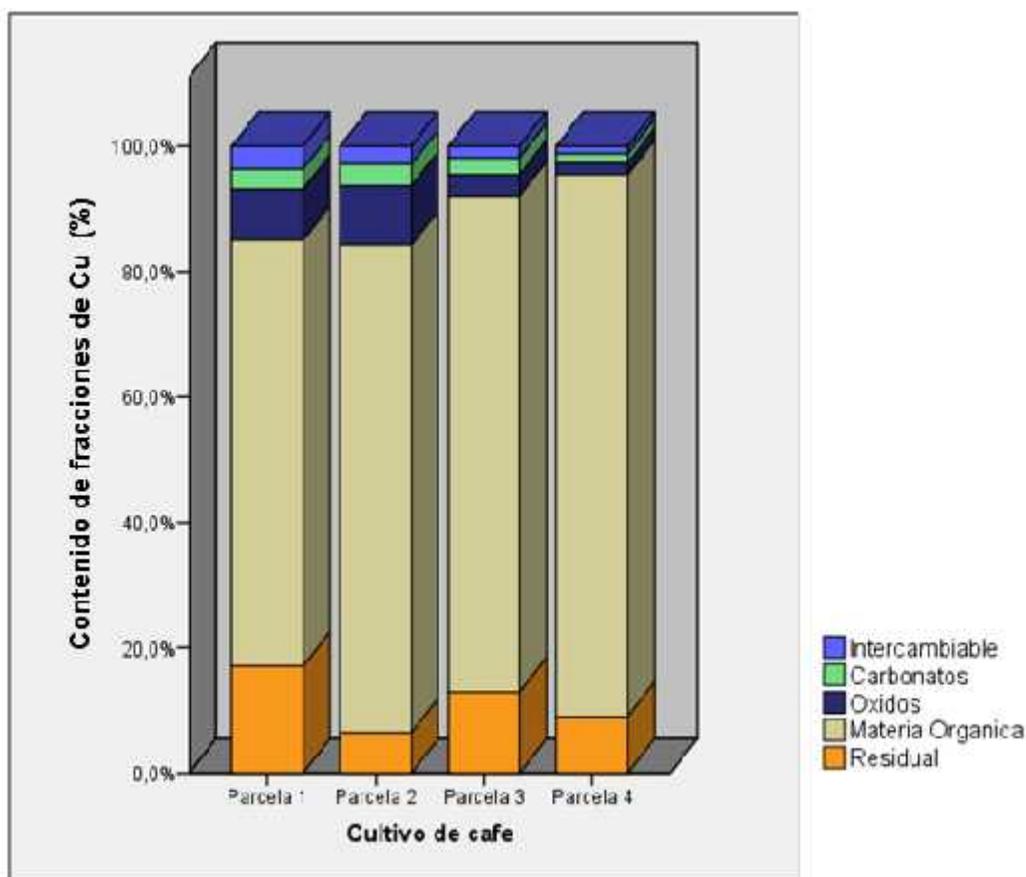


Figura 9. Contenidos de fracciones de Cu en los suelos (%) por metodología de Tessier.

De acuerdo a la figura anterior es evidente, que la mayor cantidad de cobre se encuentra en la F4 (unida a la MO), con porcentajes del 68-86% para las cuatro parcelas en la metodología de extracción secuencial de Tessier. La parcela 4 tiene mayores % de MO,

valores altos de CIC y pH (ver **Tabla 5**) de las cuatro parcelas, en el histograma se evidencia la relación directa de estas propiedades con la F4.

6.2.2. Especiación de Cobre en el suelo por el método BCR

Los resultados del análisis se observan en la **Tabla 7** y la representación de cada fracción en porcentajes se observa en la **Figura 10**.

Tabla 7. Extracción secuencial de cobre en el suelo (mg. Kg⁻¹) por metodología BCR

FRACCIÓN	PARCELA 1	PARCELA 2	PARCELA 3	PARCELA 4
F1	1.48 ^a	1.25 ^b	1.12 ^c	0.87 ^d
F2	3.35 ^b	3.98 ^a	2.02 ^c	1.60 ^d
F3	27.75 ^d	31.93 ^c	38.08 ^b	50.88 ^a
F4	4.78 ^a	2.28 ^d	4.50 ^b	4.08 ^c
TOTAL	37.37 ^d	39.44 ^c	45.72 ^b	57.42 ^a
FM	3.97 ^a	3.18 ^b	2.44 ^c	1.51 ^d

F1: Intercambiable, **F2:** unida a óxidos, **F3:** unida a la MO, **F4:** residual, **FM:** Factor de movilidad. *Letras distintas en sentido horizontal difieren significativamente ($p < 0,05$) prueba de Tukey

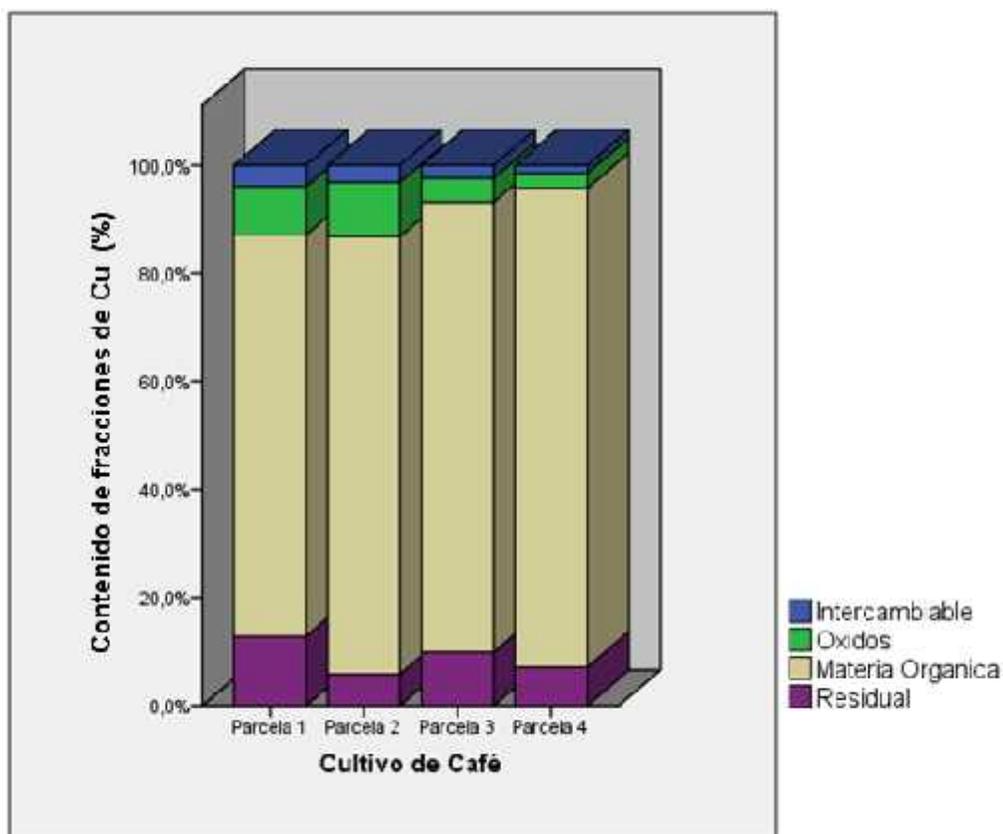


Figura 10. Contenidos de fracciones de Cu en los suelos (%) por metodología BCR.

Un comportamiento similar se observa en la metodología de extracción secuencial de BCR, donde la fracción unida a la materia orgánica F4 tiene una mayor incidencia sobre la retención del cobre en las parcelas de estudio, con porcentajes entre 74 y 88%.

Estos resultados se asemejan a los encontrados por Xiao-San (2006)⁴⁴, en suelos agrícolas contaminados con cobre (mina), donde a pesar que la concentración de Cu soluble era alta, la concentración libre de iones era baja, porque la mayoría de Cu está asociada a la MO. También es comparable con los resultados obtenidos por Arboleda.(2013)⁶, donde la fuerte complejación por parte de la MOS se confirma con el alto contenido de la fracción de Cu unido a la materia orgánica (**F4**), superior en los 3 usos de suelo (cultivo, bosque y pastura), evidenciando su fuerte influencia en la adsorción del metal. Además las observaciones efectuadas por Duplay (2014)⁴⁵, para quien la cantidad Cu en la fracción intercambiable se mantuvo baja independientemente del tipo de suelo.

La menor fracción en las cuatro parcelas corresponde al Cu intercambiable (F1), tanto para la metodología de Tessier como para BCR con porcentajes del 0,6 a 1,25% y del 1,5 a 4 % respectivamente (**Figuras 9 y 10**), mostrando baja disponibilidad de este metal en el suelo, siendo significativamente inferior en el suelo de la parcela 4 para los dos casos.

Estas deficiencias de Cu en la fracción intercambiable se dan por la continua extracción sin reposición, la fuerte acidez que induce a pérdidas por lavado, la retención por la fracción mineral del suelo y además la fuerte complejación por parte de la MO. Esta última posibilidad se ratifica con el alto contenido de la fracción de Cu unido a la materia orgánica significativamente superior en las 4 parcelas de suelo, estos resultados también se pueden relacionar con los obtenidos por Nematí (2011)⁴⁶, donde la concentración de Cu en la fracción unida a la MO (F4) obtuvo los mayores porcentajes en todas las estaciones, evidenciando su fuerte influencia en la absorción del metal. Esta fracción puede tomarse como una guía para el grado de contaminación del suelo. Cuanto más altos son los porcentajes del metal presente en esta fracción, menor es la contaminación de la zona, en este caso menor la toxicidad de este para el cultivo.

En abundancia sigue el Cu residual con porcentajes entre 6 y 17% y entre 6 y 12% para Tessier y BCR respectivamente, mostrando un aporte considerable de los alófanos en la retención de Cu en estos suelos, impidiendo su liberación a la solución del suelo.

Así mismo la presencia de óxidos de Fe y Mn presentes en este tipo de suelos derivados de cenizas volcánicas, forman compuestos insolubles contribuyendo a la adsorción específica como se deduce de la fracción unida a los óxidos de Fe y Mn, con menores porcentajes (2 al 6% y 3 al 10%) que en las dos anteriores fracciones (Fracción MO y Fracción residual), pero también con incidencia en la absorción del metal.

La asociación entre estas fracciones demuestra la incidencia de la MO, los alófanos y la CIC en la capacidad de estos suelos para absorber Cu, resaltando la influencia de la MO en el proceso de inmovilización y retención de cobre, puesto que para esta investigación los altos % de MO infieren de manera directa sobre el comportamiento del metal, sin tener en cuenta su grado de humificación, el cual incrementa el grado de absorción del cobre, formando complejos estables. Algunas de las interacciones del cobre con las estructuras de la MO pueden apreciarse en la **Figura 11**.

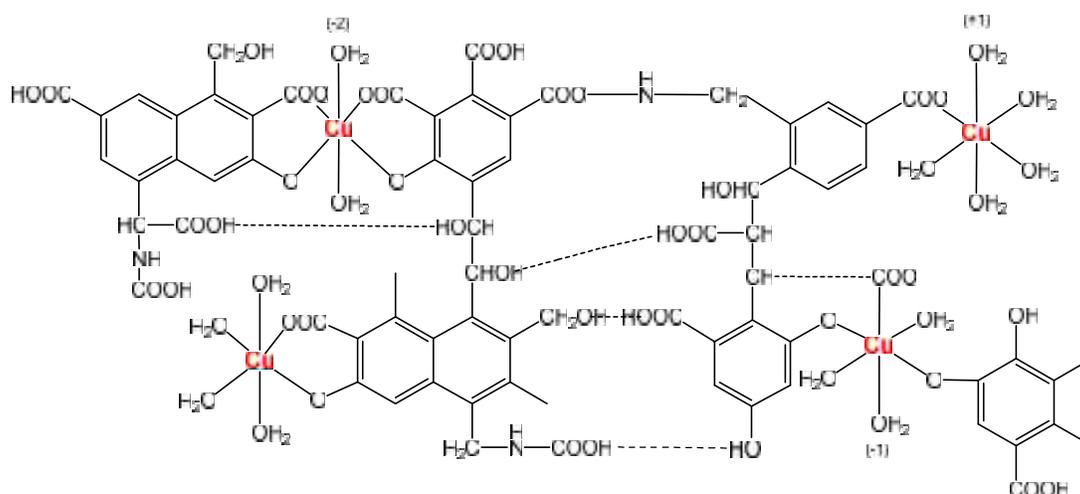


Figura 11. Formación de complejos entre la materia orgánica y el cobre (Fuente: Arboleda, 2013)⁶

El Cu unido a la fracción mineral puede derivar del material parental, y también de adsorción por alófanos y complejos alófano-húmicos. Yuan (2002)⁴⁷ encontró que efectivamente el Cu puede ser adsorbido específicamente por alófanos a través de enlaces de coordinación con los grupos hidroxilo expuestos y por la formación de complejos de Cu con compuestos alófano-húmicos que incrementa linealmente con el contenido de ácidos húmicos. Esta interacción puede observarse en la **Figura 12**.

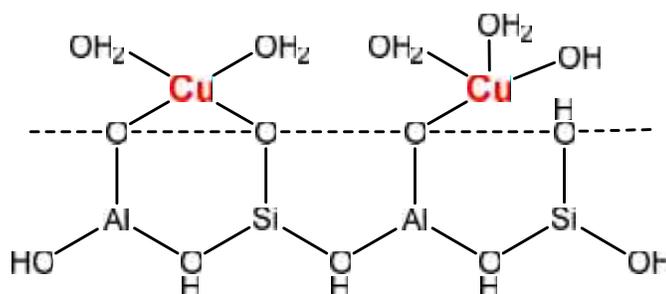


Figura 12. Interacción del Cobre en la superficie de alófanos

El contenido de Cu en la fracción intercambiable F1 fue el menor como se mostró en las **Tablas 6 y 7**, observándose de acuerdo a lo anteriormente discutido que propiedades como la Da, MO, CIC, y pH afectan de manera directa el comportamiento del metal. Por esta razón es importante conocer la incidencia de estas propiedades del suelo con las fracciones encontradas en la metodología de Tessier (ver **Tabla 8**).

Tabla 8. Correlación de Pearson entre las fracciones de Cu y algunas propiedades del suelo con el método de Tessier.

Fracción	HH (%)	Da	MO (%)	CIC	pH
F1 Intercambiable	-0.558 (0.059)	0.668** (0.018)	-0.908** (0.000)	-0.662** (0.019)	-0.388* (0.019)
F2 Carbonatos	-0.923** (0.000)	0.782** (0.003)	-0.772** (0.003)	-0.905** (0.000)	-0.820** (0.000)
F3 Óxidos Fe-Mn	-0.713** (0.009)	0.565 (0.055)	-0.881** (0.000)	-0.918** (0.000)	-0.549** (0.001)
F4 MO	0.864** (0.000)	-0.911** (0.000)	0.940** (0.000)	0.800** (0.002)	0.784** (0.000)
F5 Residual	0.418 (0.176)	0.017 (0.959)	0.246 (0.441)	0.678* (0.015)	0.353* (0.035)

** . La correlación es significativa en el nivel 0.01 (bilateral)

* . La correlación es significativa en el nivel 0.05 (bilateral)

Para la F1 se puede observar que las correlaciones son altamente significativas; en el caso de la Da es positiva de 0.668** y para las MO, CIC y pH son negativas -0.908**, -0.662** y -0.388** respectivamente, indicando así que la alta capacidad de intercambio, altos pHs y altos %MO dejan menos disponible al cobre en las zonas de cambio.

Los resultados encontrados para la F4 se asemeja a los obtenidos por Duplay (2014) y Arboleda (2013)^{6,45}, por el cual el contenido de cobre se correlaciona de forma significativa con la MO, sugiriendo que una alta fracción de Cu está ligada a la MO, también que el Cu es menos móvil en entornos ricos en MO, debido a que no se metila fácilmente uniéndose fuertemente a la MO, formando complejos muy estables. Cabe resaltar la importancia del pH en la disponibilidad del metal, en este caso su relación es directa y muy significativa con la F4 (0.784**), dando como resultado un metal lábil para su interacción con los compuestos que forman la MO.

La lixiviación del metal en su forma iónica depende del valor del pH (correlación de Pearson -0.666*), al ser más elevados se promueve la retención de metal a través de reacciones de precipitación con carbonatos, formación de complejos con la materia orgánica y de intercambio de cationes (ver **Tabla 9**).

Tabla 9. Correlaciones entre FM de Cu y algunas propiedades del suelo con el método de Tessier.

Factor	Da	pH	CIC	MO
FM	-0.821**	-0.666*	-0.844**	-0.971**

** . La correlación es significativa en el nivel 0.01 (bilateral)

* . La correlación es significativa en el nivel 0.05 (bilateral)

El factor de movilidad además se asocia al contenido de MO, Da y la CIC por su contribución en la capacidad de retención e inmovilización del cobre existiendo correlaciones negativas y altamente significativas (ver **Tabla 9**).

La calidad de la materia orgánica es de gran importancia para evitar la movilidad del Cu, si prevalece la materia orgánica humificada (MOH) sobre la materia orgánica fresca (MOF) y hay un buen proceso de humificación, la movilidad del Cu disminuye significativamente, por esta razón sería importante desarrollar el fraccionamiento de la MO con el fin de llegar a interpretaciones más acertadas sobre la interacción MO-metal. El FM como antes se ha mencionado es influenciado de manera directa por el contenido de MO, debido a que, al encontrar mayores contenidos de cobre en esta fracción hay una disminución en la movilidad del metal, relacionándose de forma negativa y altamente significativa (-0.963**).

Existe una relación directa entre el FM y las fracciones móviles (F1 y F2), ya que, al encontrar concentraciones bajas de cobre en las fracciones móviles, disminuye la movilidad del metal en el suelo (correlación de Pearson positiva y altamente significativa (F1: 0.942** y F2: 0.790**)). (Ver Anexo A, Tabla 4, 5, 6 y 7).

El FM para las parcelas estudiadas se dio de la siguiente manera: Parcela 1 Parcela 2
Parcela 3 Parcela 4 (ver **Tablas 6 y 7**).

Adicionalmente se relacionaron los valores de las digestiones psuetotales de cada parcela con las sumatorias de las fracciones para las metodologías de Tessier y BCR, ver **Tabla 10**.

Tabla 10. Resultados comparativos del análisis de la digestión del metal pseudototal y los procedimientos de extracción secuencial de Tessier y BCR en las muestras de suelo.

Método	Parcela	Suma de etapas de extracción	Metal pseudototal	% Recuperación (Extracción/Digestión)
Tessier	1	33.77	38.65	87.37
	2	35.83	40.97	87.45
	3	40.61	46.50	87.35
	4	55.85	66.19	84.38
BCR	1	37.37	38.65	96.69
	2	39.44	40.97	96.27
	3	45.72	46.50	98.33
	4	57.42	66.19	86.78

La concentración total de recuperación de la extracción secuencial se calculó como la sumatoria de las fracciones, dividida por la concentración pseudo-total por el 100% (ver **Ecuación 15**), encontrándose en el rango de 84.38% a 96.69% como se muestra en la **Tabla 10**. El rango de recuperación muestra que los resultados obtenidos por digestión ácida ($\text{HNO}_3\text{:HClO}_4$) se asemejan al sumatorio total de las fracciones de acuerdo con los del procedimiento de extracción secuencial. Obteniendo mayores % de recuperación en el procedimiento de extracción secuencial de BCR.

6.3. LIXIVIACIÓN EN COLUMNAS DE SUELO SATURADAS

La movilidad o distribución vertical del cobre en columnas de suelo sin disturbar para los suelos de cuatro parcelas de cultivos cafeteros se muestran en la **Figura 13**.

Se prepararon las columnas sin disturbar como se indicó en el apartado 5.6, en todos los casos la sal de cobre (CuCl_2) se aplicó una única vez para tres eventos de lluvia, observando (ver **Figura 13**) que el metal se desplazó a través de los 30 cm de la columna fraccionada. El movimiento en el perfil de la columna se da por el flujo de agua (lluvia artificial) de manera gradual, de modo que desde el primer evento de lluvia esta fluye por los 30 cm de la columna, con la consecución las demás lluvias el cobre empieza a ser desplazado de manera moderada. La movilidad del metal la rigen las características y propiedades del suelo, el cual al estar a condiciones de campo (sin disturbar) a su respectiva profundidad, se hace más difícil para el metal lixiviar hacia perfiles más profundos, debido a que no se asegura la homogeneidad en los intersticios intraparticulares del suelo.

En la **Figura 13** se observa que a medida que aumenta la profundidad en el perfil del suelo, disminuye la cantidad de Cu retenido por las partículas del suelo. Suponiendo de esta manera que este comportamiento es debido a la fuerte relación con la fracción de materia orgánica. Esta relación se mostró anteriormente en las metodologías de Tessier y BCR, debido a que la mayor parte de MO se encuentra principalmente en los primeros 20 cm de profundidad del perfil del suelo.

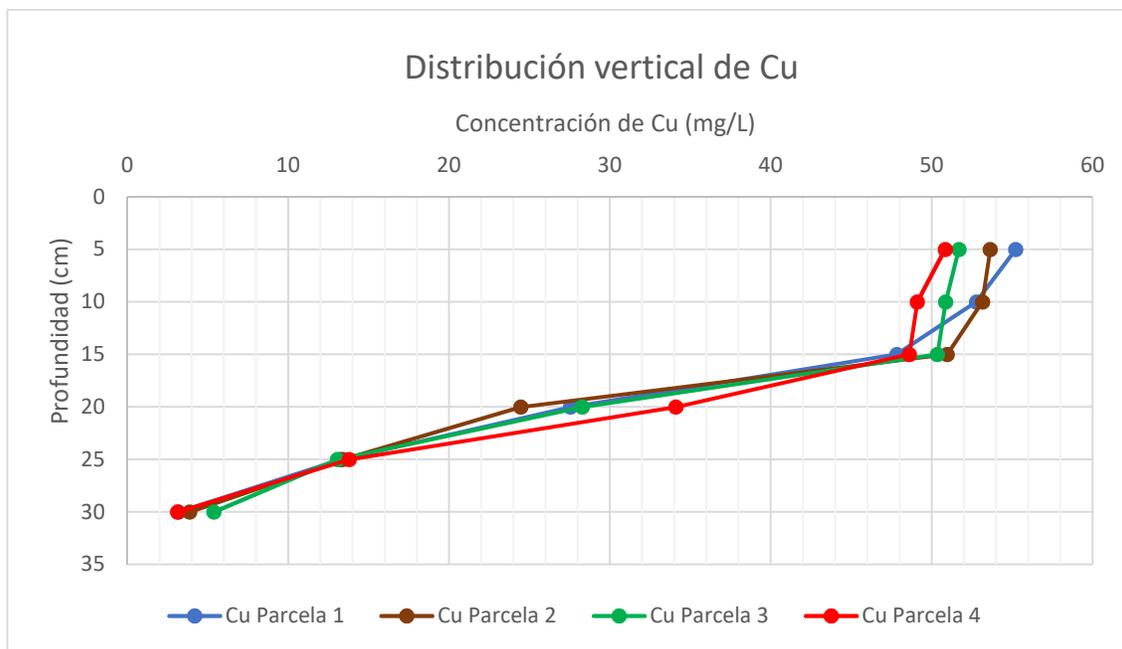


Figura 13. Variabilidad en la distribución vertical de cobre en suelos sin disturbar.

Cada uno de los puntos observados en la figura anterior indican los anillos fraccionados de 5 cm (en total 6), para cada una de las 4 parcelas. El comportamiento de la retención del cobre pudo corroborarse a partir de la relación con algunas propiedades del suelo (Ver **Anexo A, Tabla 8**).

En los primeros cm de profundidad (5-10 cm) la relación con propiedades del suelo como el %MO, pH y CIC es negativa y significativa, indicando así que el efecto que ejercen estas propiedades sobre la movilidad del Cu es bajo, comparado con lo que sucede al llegar a los 20 cm, en donde esta relación es directa (positiva y altamente significativa, ver **Anexo A Tabla 8**), causando que el Cu forme complejos con la MO, debido a su alta afinidad. Cabe resaltar que la zona arable y de aprovechamiento nutricional para las plantas se encuentra a 20 cm de profundidad en el perfil del suelo, asegurando de esta manera lo relevantes e importantes que son estas propiedades al hablar de la movilidad de un metal.

Los microelementos (Cu, Fe, Mn y Zn), presentaron correlaciones positivas y significativas en los primeros 10 cm del perfil del suelo, debido a que en los perfiles superficiales la movilidad de los metales es mayor, teniendo en cuenta bajos % de MO que ahí se encuentran, en perfiles más profundos (20 cm) su relación es inversa ya que los metales se encuentran retenidos con mayor fortaleza por parte de la MO (-0.923**, -0.901**, -0.889** y -0.848**).

Las fracciones 1, 2 y 3 mostraron similitudes en los 10 cm de profundidad (ver **Tabla 11**), esta relación positiva confirma que en los primeros cm hay mayor movilidad del cobre por la baja incidencia de la MO, CIC y pH, caso contrario a los 20 cm, llegando a valores de correlación negativos (-0.659*, -0.953**, -0.847**) mostrando un favorecimiento en la interacción del cobre con la MO.

La fracción unida a la MO (F4) se comportó de manera diferente a las fracciones anteriormente mencionadas, debido a que a los 10 cm de profundidad su relación fue negativa, manifestando una débil interacción Cu-MO, el cual se fortaleció al llegar a los

20 cm del perfil del suelo con una correlación de Pearson positiva y altamente significativa (0.848**).

Tabla 11. Correlación de Pearson entre las fracciones de extracción secuencial y las profundidades del perfil del suelo

Profundidad (cm)	F1	F2	F3	F4	F5	FM
5	0.985**	0.609*	0.837**	-0.875**	-0.068	0.831**
	0.000	0.035	0.001	0.000	0.834	0.001
10	0.875**	0.880**	0.942**	-0.908**	-0.416	0.981**
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.179	0.000
15	-0.147	0.500	0.188	-0.085	-0.594*	0.289
	0.648	0.098	0.559	0.792	0.042	0.363
20	-0.659*	-0.953**	-0.847**	0.848**	0.542	-0.953**
	0.020	0.000	0.001	0.000	0.069	0.000
25	-0.176	-0.359	-0.102	0.185	-0.031	-0.201
	0.585	0.252	0.753	0.565	0.923	0.530
30	-0.301	0.429	-0.177	-0.145	-0.023	0.170
	0.342	0.164	0.582	0.653	0.943	0.741

** . La correlación es significativa en el nivel 0.01 (bilateral)

* . La correlación es significativa en el nivel 0.05 (bilateral)

El FM presentó relaciones positivas a los 10 cm de profundidad mostrando así que en los primeros cm del perfil del suelo hay mayor movilidad del cobre, comparado con la relación negativa de -0.953** del FM al llegar a los 20 cm de profundidad, donde la cantidad de MO es mayor y por ende retiene con mayor fortaleza al cobre. Estos resultados concuerdan con los encontrados por Duplay (2014)⁴⁵, donde la movilidad de Cu es baja en los horizontes más profundos del suelo.

Los primeros cm de profundidad se comportan diferente debido a que hay un menor efecto las propiedades determinantes (antes mencionadas) en la movilidad del metal, encontrándolo con mayor facilidad en la parte superficial del suelo, facilitando su transporte y movilidad por efectos de lavado.

7. CONCLUSIONES

-) En los suelos del departamento del Cauca, municipio de Cajibío, finca los Naranjos con uso de cultivo cafetero se resalta: textura arenosa-franca, bajo contenido de arcillas y alto en arenas, fuerte acidez, deficiencia de bases intercambiables, altos contenidos de MO y CIC.
-) Se encontraron diferencias significativas entre las cuatro parcelas en la mayoría de las propiedades físicas y químicas del suelo, identificando los datos más relevantes en la parcela 4, con relaciones directas y altamente significativas entre el % MO, CIC y pH propiedades determinantes en el comportamiento del Cu.
-) Los altos % MO encontrados en las propiedades de los suelos de estudio influyen altamente en la movilidad y disponibilidad de los microelementos (Cu, Fe, Mn y Zn) de acuerdo a los resultados arrojados por las correlaciones de Pearson. De igual manera la Fracción Cu-MO obtenida por las metodologías de Tessier y BCR mostraron correlaciones de Pearson con valores negativos y altamente significativos de -0.96^{**} y -0.975^{**} respectivamente, infiriendo es esta manera la presencia de niveles de toxicidad bajos respecto al Cu, debido a la complejación con la MOS.
-) En las cuatro parcelas predomina el Cu que se encuentra unido a la MO, en los rangos entre 67.89% y 83.80% y entre 74.26% y 86.69% según las metodologías de extracción secuencial de Tessier y BCR respectivamente.
-) Las parcelas estudiadas mostraron diferencias significativas con respecto al Factor de Movilidad: 6.90, 6.36, 4.56 y 2.74, concordante con los porcentajes de materia orgánica correspondientes a cada parcela: 15.63, 16.13, 17.83, 19.57.
-) Los porcentajes de recuperación para las extracciones secuenciales de Tessier fueron entre 84.38% y 87.45% y BCR fueron entre 86.78% y 98.33%, lo cual está asociado al número de fracciones manejadas en cada metodología.
-) La especiación de cobre se utilizó con éxito para predecir las diferentes formas y la cantidad de este metal en los suelos cafeteros de la finca los Naranjos en el departamento del Cauca con el fin de identificar problemas de acumulación y posible toxicidad por la utilización de fertilizantes a bases de cobre.
-) El FM presentó correlaciones positivas y altamente significativas en los primeros 10 cm de profundidad en el perfil del suelo, mostrando así que a menores profundidades la movilidad del Cu es mayor, y por el contrario al llegar a mayores profundidades (20 cm) la unión Cu-MO es fuerte, dando como resultado una alta retención del cobre.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Fernández-Calviño D, Pérez-Novo C, Nóvoa-Muñoz JC, Arias-Estévez M. Copper fractionation and release from soils devoted to different crops. *J Hazard Mater*. 2009. pp 797-802.
2. Banat KM, Howari FM, Al-Hamad AA. Heavy metals in urban soils of central Jordan: Should we worry about their environmental risks? *Environ Res*. 2005. pp 258-273.
3. Abollino O, Aceto M, Malandrino M, Mentasti E, Sarzanini C, Barberis R. Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles. *Environ Pollut*. 2002. pp 177-193.
4. Díez Ortiz M. Valores de Fondo de Elementos Traza en Suelos de La Provincia de Granada. *Tesis Dr UG*. 2006.
5. Malagon, C. D.; Pulido, R. C. y Llinas R. Génesis y taxonomía de los andisoles colombianos, investigaciones. *Subdirección Agrológica IGAC*. 1991. pp 118.
6. Arboleda CA. Valoración de potencial de contaminación por metales pesados en sistemas altoandinos de la subcuenca río las piedras y contribución de los ácidos húmicos a su posible mitigación. 2013.
7. FEDECAFE. Comportamiento de la Industria Cafetera Colombiana. 2011. pp 37.
8. Brunetto G, Bastos de Melo GW, Terzano R, Del Buono D, Astolfi S, Tomasi N, Pii Y, Mimmo T, Cesco S. Copper accumulation in vineyard soils: Rhizosphere processes and agronomic practices to limit its toxicity. *Chemosphere*. 2016. pp 293-307.
9. Yruela I. Copper in plants: acquisition, transport and interactions. *Funct Plant Biol*. 2009. pp 409.
10. Ambrosini VG, Rosa DJ, Corredor Prado JP, Borghezán, Bastos de Melo M, Wellington G, Fonsêca de Sousa S, Comin C R, Jucinei J S, Daniela Guimarães D, Brunetto G. Reduction of copper phytotoxicity by liming: A study of the root anatomy of young vines (*Vitis labrusca* L.). *Plant Physiol Biochem*. 2015. pp 270-280.
11. Cambrollé J, García JL, Ocete R, Figueroa ME, Cantos M. Growth and photosynthetic responses to copper in wild grapevine. *Chemosphere*. 2013. pp 294-301.
12. Boudesocque S, Guillon E, Aplincourt M, Marceau E, Stievano L. Sorption of Cu(II) onto vineyard soils: Macroscopic and spectroscopic investigations. *J Colloid Interface Sci*. 2007. pp 40-49.
13. Strawn DG, Baker LL. Speciation of Cu in a Contaminated Agricultural Soil Measured by XAFS, μ -XAFS, and μ -XRF. *Environ Sci Technol*. 2008. pp 37-42.
14. Strawn DG, Baker LL. Molecular characterization of copper in soils using X-ray absorption spectroscopy. *Environ Pollut*. 2009. pp 2813-2821.
15. Parat C, Chaussod R, Leveque J, Dousset S, Andreux F. The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron. *Eur J Soil Sci*. 2002. pp 663-670.
16. Ajmone-Marsan F, Biasioli M, Kralj T, et al. Metals in particle-size fractions of the soils of five European cities. *Environ Pollut*. 2008. pp 73-81..
17. Silveira ML, Alleoni LRF, O'Connor GA, Chang AC. Heavy metal sequential extraction methods and modification for tropical soils. *Chemosphere*. 2006. pp 1929-1938.
18. Nannoni F, Protano G. Chemical and biological methods to evaluate the availability of heavy metals in soils of the Siena urban area (Italy). *Sci Total Environ*. 2016. pp 1-10.

19. González Huecas C, López Lafuente A, Moreno Merino L, Del Carmen Martín Gómez M, López Fernández G. Estudio de la influencia de los suelos contaminados por metales pesados en las aguas naturales*. *Anal Real Acad Natl Farm.* 2003. pp 69.
20. Parra JP, Espinosa LF. Distribución de metales pesados (Pb, Cd y Zn) en perfiles de sedimento asociado a rhizophora mangle en el río Sevilla - Ciénaga Grande de Santa Marta, Colombia. *Boletín Investig Mar y Costeras - INVEMAR.* 2008. pp 95-110.
21. Basta NT, Ryan JA, Chaney RL. Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability. *J Environ Qual.* pp 49-63.
22. Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants. Fourth Edition. 2010.
23. Bolan NS, Choppala G, Kunhikrishnan A, Park J, Naidu R. Microbial Transformation of Trace Elements in Soils in Relation to Bioavailability and Remediation. In: Springer New York. 2013. pp 1-56.
24. Burt R, Wilson M., Keck T., Dougherty B., Strom D., Lindahl J. Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA. *Adv Environ Res.* 2003. pp 51-67.
25. Sahuquillo A. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *TrAC Trends Anal Chem.* 2003. pp 152-159.
26. Guerrero AMJA. Characterization of humic and fulvic acids from a mollisol under two different coverlands. *Rev Colomb Química.* 2007. pp 213-225.
27. Pineda Hernández R. Presencia de hongos micorrízicos arbusculares y contribución de Glomus intraradices en la absorción y translocación de zinc y cobre en girasol (*Helianthus annuus* L.) crecido en un suelo contaminado con residuos de mina. 2004.
28. Kabala C, Singh BR. Fractionation and Mobility of Copper, Lead, and Zinc in Soil Profiles in the Vicinity of a Copper Smelter. *Environ Sci Technol Soil Sci Environ Sci Technol octadecane Appl Environ Microbiol.* 1980.
29. Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal Chem.* 1979. pp 51.
30. Bastidas L, Muñoz F. Efecto de dos fertilizantes fosfatados sobre la bioacumulación de cadmio en un suelo del Cauca cultivado con lechuga (*Lactuca sativa* L). 2011.
31. Sánchez Bascones MI. Determinación de metales pesados en suelos de Mediana del Campo (Valladolid): contenidos extraíbles, niveles fondo y de referencia. 2003. pp 275.
32. Pueyo M, Rauret G, Lück D, et al. Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure. *J Environ Monit.* 2001. pp 243-250.
33. Carmona Garcés DM. Recuperación de suelos acidificados y contaminados por minería metálica: Ensayos en columnas. 2012.
34. Demoupoulos G. Leaching Fundamentals. Course notes for the short course "Leaching Fundamentals and Industrial Practice. 1999.
35. Kim AG. Leaching Methods Applied To the Characterization of. 2003. pp 89-96.
36. Townsend T, Jang Y. A Guide to the Use of Leaching Tests in Solid Waste Management Decision Making Prepared by: University of Florida. 2003.
37. Pérez EH. Comportamiento y dinámica de los plaguicidas organofosforados Clorpirifos y Diazinón en suelos con características ándicas del humedal de Calvache, Cauca, Colombia. Predicción de posible contaminación. 2009.

38. OECD. Leaching in Soil Columns. *Oecd Guidel Test Chem*. 2004. pp 1-15.
39. Soodan RK, Pakade YB, Nagpal A, Katnoria JK. Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: A tabulated review. *Talanta*. 2014. pp 405-410.
40. Bravo I, Marquínez L, Potosí S. Implementación y validación de un método Colorimétrico para la Determinación de MO en suelos. 2008.
41. Passos E de A, Alves JC, dos Santos IS, Alves J do PH, Garcia CAB, Spinola Costa AC. Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchem J*. 2010. pp 50-57.
42. Osorio NW. Como interpretar los resultados del análisis de fertilidad del suelo. 2012.
43. Silva Mojica F. *Fundamentos Para La Interpretacion de Analisis de Suelos, Plantas Y Aguas Para Riego*. 3rd ed. Santafé de Bogotá, D.C., Colombia: Sociedad Colombiana de la Ciencia Suelo. 1995.
44. Xiao-San L, Dong-Mei Z, Xiao-Hong L, Yu-Jun W. Solid/solution partitioning and speciation of heavy metals in the contaminated agricultural soils around a copper mine in eastern Nanjing city, China. *J Hazard Mater*. 2006. pp 19-27.
45. Duplay J, Semhi K, Errais E, Imfeld G, Babcsanyi I, Perrone T. Vosges foothills. *Geoderma*. 2014. pp 230-231, 318-328.
46. Nemati K, Bakar NKA, Abas MR, Sobhanzadeh E. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. *J Hazard Mater*. 2011. pp 402-410.
47. Yuan G, Percival HJ, Theng BKG, Parfitt RL. Sorption of copper and cadmium by allophane-humic complexes. 2002. pp 37-47.

9. ANEXOS

ANEXO A. Resultados estadísticos en el proceso de movilidad de Cu.

Tabla 1. Correlaciones de Pearson para las propiedades físicas y químicas del suelo

	HH%	Da	pH	%MO	N	P	CIC	Ca	Mg	K	Cu	Fe	Mn	Zn	Cu Pt
Parcela	0.678** 0.000	- 0.769** 0.000	0.545** 0.001	0.951** 0.000	0.693** 0.000	0.038 0.826	0.713** 0.000	0.335* 0.000	0.647** 0.000	0.833** 0.000	0.868** 0.000	0.679** 0.000	0.871** 0.000	0.807** 0.000	0.908** 0.000
Humedad	1	0.878** 0.000	0.963** 0.000	0.789** 0.000	0.447** 0.006	0.742** 0.000	0.896** 0.000	0.881** 0.000	0.978** 0.000	0.928** 0.000	0.939** 0.000	0.801** 0.000	0.779** 0.000	0.728** 0.000	0.913** 0.000
Da	0.878** 0.000	1	0.816** 0.000	0.802** 0.000	0.324 0.054	0.550** 0.001	0.676** 0.000	0.688** 0.00	0.802** 0.00	0.870** 0.000	0.872** 0.000	0.544** 0.001	0.645** 0.000	0.551** 0.000	0.905** 0.000
pH	0.963** 0.000	0.816** 0.000	1	0.648** 0.000	0.336* 0.045	0.851** 0.000	0.793** 0.000	0.947** 0.000	0.953** 0.000	0.876** 0.00	0.875** 0.000	0.677** 0.000	0.635** 0.000	0.551** 0.000	0.844** 0.000
%MO	0.789** 0.000	0.802** 0.000	0.648** 0.000	1	0.690** 0.000	0.202 0.238	0.818** 0.000	0.475** 0.003	0.769** 0.000	0.858** 0.000	0.908** 0.00	0.789** 0.000	0.925** 0.000	0.868** 0.000	0.928** 0.000
N	0.447** 0.006	0.324 0.054	0.336* 0.045	0.690** 0.000	1	0.074 0.667	0.616** 0.000	0.133 0.441	0.403* 0.015	0.465** 0.004	0.583** 0.000	0.649** 0.000	0.734** 0.000	0.729** 0.000	0.590** 0.000
S	0.003 0.988	0.081 0.639	0.197 0.250	0.565** 0.000	0.623** 0.000	0.649** 0.000	0.292 0.084	0.396* 0.017	0.011 0.949	0.235 0.168	0.277 0.103	0.406* 0.014	0.596** 0.000	0.606** 0.000	0.314 0.062
P	0.742** 0.000	0.550** 0.001	0.851** 0.000	0.202 0.238	0.074 0.667	1	0.494** 0.002	0.914** 0.000	0.734** 0.000	0.530** 0.001	0.503** 0.002	0.370* 0.027	0.208 0.223	0.168 0.327	0.449** 0.006
CIC	0.896** 0.000	0.676** 0.000	0.793** 0.000	0.818** 0.000	0.616** 0.000	0.494** 0.002	1	0.715** 0.000	0.915** 0.000	0.878** 0.000	0.901** 0.000	0.978** 0.000	0.930** 0.000	0.935** 0.000	0.850** 0.000
Ca	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-

	HH%	Da	pH	%MO	N	P	CIC	Ca	Mg	K	Cu	Fe	Mn	Zn	Cu Pt
	0.881**	0.688**	0.947**	0.475**	0.133	0.914**	0.715**		0.904**	0.756**	0.747**	0.591**	0.483**	0.446**	0.692**
	0.000	0.000	0.000	0.003	0.441	0.000	0.000		0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.006	0.000
	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-
Mg	0.978**	0.802**	0.953**	0.769**	0.403*	0.734**	0.915**	0.904**	1	0.935**	0.933**	0.838**	0.798**	0.757**	0.888**
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000	0.000		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-
K	0.928**	0.870**	0.876**	0.858**	0.465**	0.530**	0.878**	0.756**	0.935**	1	0.983**	0.802**	0.856**	0.797**	0.969**
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.001	0.000	0.000	0.000		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-
Cu	0.939**	0.872**	0.875**	0.908**	0.583**	0.503**	0.901**	0.747**	0.933**	0.983**	1	0.826**	0.888**	0.831**	0.990**
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000		0.000	0.000	0.000	0.000
	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-
Fe	0.801**	0.544**	0.677**	0.789**	0.649**	0.370*	0.978**	0.591**	0.838**	0.802**	0.826**	1	0.944**	0.966**	0.986**
	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.027	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.000	0.000	0.000
	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-
Mn	0.779**	0.645**	0.635**	0.925**	0.734**	0.208	0.930**	0.483**	0.798**	0.856**	0.888**	0.944**	1	0.986**	0.866**
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.223	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000		0.000	0.000
	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-
Zn	0.728**	0.551**	0.574**	0.868**	0.729**	0.168	0.935**	0.446**	0.757**	0.797**	0.831**	0.966**	0.986**	1	0.797**
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.327	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.000
	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-
Cu Pt	0.913**	0.905**	0.844**	0.928**	0.590**	0.449**	0.850**	0.692**	0.888**	0.969**	0.990**	0.767**	0.866**	0.797**	1
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	

** . La correlación es significativa en el nivel 0.01 (bilateral)

* . La correlación es significativa en el nivel 0.05 (bilateral)

Tabla 2. Correlaciones de Pearson entre las propiedades del suelo y las fracciones proporcionadas por Tessier

Fracción		%HH	Arenas	Arcillas	Da	%MO	pH	CIC	Cu	Fe	Mn	Zn	Cu Pt
F1 Intercambiable		-0.786**	0.033	0.329	0.667**	-0.907**	-0.388*	-0.661**	0.776**	0.656**	0.853**	0.808**	-
		0.000	0.848	0.050	0.000	0.000	0.019	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.817**
F2 Carbonatos	Correlación	-0.921**	0.503**	0.147	0.782**	-0.772**	-0.820**	-0.903**	0.845**	0.859**	0.822**	0.790**	-
	de Pearson	0.000	0.002	0.391	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.809**
F3 Óxidos de Fe-Mn	Sig.	-0.713**	0.550**	-0.068	0.563**	-0.882**	-0.549**	-0.917**	0.827**	0.951**	0.989**	0.997**	-
	(bilateral)	0.000	0.001	0.693	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.799**
F4 MO		0.864**	-0.084	-0.533**	-0.905**	0.940**	0.784**	0.800**	-0.971**	-0.719**	-0.853**	-0.777**	0.993**
		0.00	0.626	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
F5 Residual		0.418*	-0.945**	0.675**	0.017	0.249	0.353*	0.678**	-0.329	-0.763**	-0.541**	-0.629**	0.214
		0.011	0.000	0.000	0.921	0.143	0.035	0.000	0.050	0.000	0.001	0.000	0.211

** . La correlación es significativa en el nivel 0.01 (bilateral)

* . La correlación es significativa en el nivel 0.05 (bilateral)

Tabla 3. Correlaciones de Pearson entre las propiedades del suelo y las fracciones proporcionadas por BCR

Fracción		%HH	Arenas	Arcillas	Da	%MO	pH	CIC	Cu	Fe	Mn	Zn	Cu Pt
F1 Intercambiable	Correlación	-0.687**	-0.018	0.534**	0.802**	-0.927**	-0.579**	-0.674**	0.871**	0.627**	0.828**	0.750**	-0.916**
	de Pearson	0.000	0.919	0.001	0.000	0.000	0.019	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Óxidos de Fe-Mn	F2	-0.726**	0.554**	-0.054	0.574**	-0.884**	-0.568**	-0.921**	0.87**	0.954**	0.991**	0.995**	-0.809**
	Sig. (bilateral)	0.000	0.001	0.754	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
F3	0.840**	-0.124	-0.486**	-0.873**	0.964**	0.738**	0.818**	-0.962**	-0.754**	-0.894**	-0.825**	0.984**	
MO	0.00	0.469	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
F4	0.330*	-0.959**	0.752**	0.101	0.184	0.254	0.622**	-0.241	-0.721**	-0.493**	-0.597**	0.128	
Residual	0.011	0.000	0.000	0.557	0.283	0.134	0.000	0.157	0.000	0.002	0.000	0.458	

** . La correlación es significativa en el nivel 0.01 (bilateral)

* . La correlación es significativa en el nivel 0.05 (bilateral)

Tabla 4. Correlaciones de Pearson entre el Factor de movilidad (FM) para Tessier y las propiedades del suelo

	Correlación de Pearson	%HH	Arcillas	Da	%MO	S	pH	CIC	Ca	Mg	K	Cu	Fe	Mn	Zn	Cu Pt
FM	Sig. (bilateral)	-	0.360*	0.817**	-	0.572**	-	-	0.474**	0.775**	0.905**	0.934**	0.807**	0.938**	0.886**	-
		0.801**	0.031	0.000	0.971**	0.00	0.664**	0.844**	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.950**

** . La correlación es significativa en el nivel 0.01 (bilateral)

* . La correlación es significativa en el nivel 0.05 (bilateral)

Tabla 5. Correlaciones de Pearson entre el Factor de movilidad (FM) y las fracciones proporcionadas por Tessier

	Correlación de Pearson	F1	F2	F3	F4	F5
FM	Sig. (bilateral)	0.942**	0.790**	0.903**	-0.963**	-0.247
		0.000	0.000	0.000	0.000	0.147

** . La correlación es significativa en el nivel 0.01 (bilateral)

* . La correlación es significativa en el nivel 0.05 (bilateral)

Tabla 6. Correlaciones de Pearson entre el Factor de movilidad (FM) para BCR y las propiedades del suelo

	Correlación de Pearson	%HH	Arcillas	Da	%MO	S	pH	CIC	Ca	Mg	K	Cu	Fe	Mn	Zn	Cu Pt
FM	Sig. (bilateral)	- 0.703** 0.000	0.474** 0.004	0.791** 0.000	- 0.950** 0.000	0.624** 0.00	- 0.581** 0.000	- 0.720** 0.000	0.370* 0.026	0.673** 0.000	0.856** 0.000	0.885** 0.000	0.680** 0.000	0.868** 0.000	0.800** 0.000	- 0.924** 0.000

** . La correlación es significativa en el nivel 0.01 (bilateral)

* . La correlación es significativa en el nivel 0.05 (bilateral)

Tabla 7. Correlaciones de Pearson entre el Factor de movilidad (FM) y las fracciones proporcionadas por BCR

	Correlación de Pearson	F1	F2	F3	F4
FM	Sig. (bilateral)	0.995** 0.000	0.829*** 0.000	-0.975** 0.000	-0.003** 0.000

** . La correlación es significativa en el nivel 0.01 (bilateral)

* . La correlación es significativa en el nivel 0.05 (bilateral)

Tabla 8. Correlaciones de Pearson para las propiedades del suelo y las columnas a diferentes profundidades

Profundidad (cm)	%HH	Da	%MO	pH	CIC	Cu	Fe	Mn	Zn	Cu Pt	F1	F2	F3	F4	F5	FM
5	-	0.708*	-	-	-	0.782*	-	0.858*	0.807*	-	0.985	0.609	0.837	-	-0.068	0.831**
	0.591*	*	0.943*	-0.417	0.668*	*	0.659*	*	*	0.829*	**	*	**	0.875	0.834	0.001
	0.043	0.010	0.000	0.177	0.018	0.003	0.020	0.000	0.002	0.001	0.000	0.035	0.001	0.000		
10	-	0.794*	-	-	-	0.918*	0.894*	0.961*	0.930*	-	0.875	0.880	0.942	-	-0.416	0.981**
	0.842**	*	0.942*	0.688*	0.914*	*	*	*	*	0.914*	**	**	**	0.908	0.179	0.000
	0.001	0.002	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		
15	-	0.204	0.025	-0.482	-0.447	0.266	0.414	0.177	0.207	-0.172	-	0.500	0.188	-	-0.594*	0.289
	0.462	0.525	0.937	0.112	0.146	0.403	0.181	0.581	0.518	0.594	0.147	0.098	0.559	0.085	0.042	0.363
	0.130									0.648	0.648	0.098	0.559	0.792		
20	0.940**	-	0.832*	0.858*	-	-	-	-	-	0.889*	-	-	-	0.848	0.542	-
	**	0.790*	*	*	0.935*	0.923*	0.901*	0.889*	0.848*	*	0.659	0.953	0.847	**	0.069	0.953**
	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
25	0.277	-0.434	0.154	0.147	0.189	-0.165	-0.114	-0.083	-0.073	0.180	-	-	-	0.185	-0.031	-0.201
	0.000	0.158	0.633	0.648	0.556	0.609	0.725	0.798	0.821	0.575	0.176	0.359	0.102	0.565	0.923	0.530
										0.585	0.585	0.252	0.753			
30	-	0.467	-0.021	-	-0.142	0.216	0.023	-0.087	-0.161	-0.205	-	0.429	-	-	-0.023	0.170
	0.497	0.158	0.950	0.602*	0.660	0.501	0.944	0.788	0.617	0.524	0.301	0.164	0.177	0.145	0.943	0.741
	0.100			0.038							0.342		0.582	0.653		

** . La correlación es significativa en el nivel 0.01 (bilateral)

* . La correlación es significativa en el nivel 0.05 (bilateral)

Tabla 9. Resultados de las pruebas de normalidad para las propiedades físicas y químicas del suelo

Pruebas de normalidad				
	Parcela	Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.
Humedad	Parcela 1	.866	9	.112
	Parcela 2	.940	9	.586
	Parcela 3	.858	9	.091
	Parcela 4	.863	9	.103
Arenas	Parcela 1	.833	9	.048
	Parcela 2	.830	9	.045
	Parcela 3	.830	9	.045
	Parcela 4	.978	9	.951
Arcillas	Parcela 1	.963	9	.830
	Parcela 2	.823	9	.037
	Parcela 3	.963	9	.830
	Parcela 4	.963	9	.830
Limos	Parcela 1	.833	9	.048
	Parcela 2	.830	9	.045
	Parcela 3	.830	9	.045
	Parcela 4	.978	9	.951
Densidad Aparente	Parcela 1	.968	9	.879
	Parcela 2	.917	9	.364
	Parcela 3	.978	9	.951
	Parcela 4	.972	9	.914
% Carbono orgánico	Parcela 1	.857	9	.090
	Parcela 2	.844	9	.064
	Parcela 3	.864	9	.105
	Parcela 4	.847	9	.069
%Materia Orgánica	Parcela 1	.843	9	.063
	Parcela 2	.835	9	.051
	Parcela 3	.847	9	.069
	Parcela 4	.837	9	.054
Materia Orgánica Humificada	Parcela 1	.823	9	.037
	Parcela 2	.823	9	.037
	Parcela 3	.823	9	.037
	Parcela 4	.823	9	.037
Materia Orgánica Fresca	Parcela 1	.823	9	.037
	Parcela 2	.823	9	.037
	Parcela 3	.823	9	.037
	Parcela 4	.823	9	.037
% Nitrógeno	Parcela 1	.823	9	.037
	Parcela 2	.823	9	.037

Pruebas de normalidad				
	Parcela	Estadístico	Shapiro-Wilk gl	Sig.
Relación C/N	Parcela 3	.823	9	.037
	Parcela 4	.823	9	.037
	Parcela 1	.835	9	.051
	Parcela 2	.831	9	.046
Azufre	Parcela 3	.840	9	.057
	Parcela 4	.833	9	.049
	Parcela 1	.853	9	.080
	Parcela 2	.890	9	.199
Fosforo Disponible	Parcela 3	.832	9	.047
	Parcela 4	.833	9	.048
	Parcela 1	.853	9	.080
	Parcela 2	.837	9	.053
pH	Parcela 3	.739	9	.004
	Parcela 4	.868	9	.117
	Parcela 1	.971	9	.906
	Parcela 2	.963	9	.830
Al Intercambiable	Parcela 3	.917	9	.364
	Parcela 4	.968	9	.879
	Parcela 1	.823	9	.037
	Parcela 2	.823	9	.037
Capacidad de Intercambio Catiónico	Parcela 3	.823	9	.037
	Parcela 4	.823	9	.037
	Parcela 1	.837	9	.053
	Parcela 2	.856	9	.087
Calcio	Parcela 3	.832	9	.047
	Parcela 4	.857	9	.090
	Parcela 1	.968	9	.879
	Parcela 2	.971	9	.906
Magnesio	Parcela 3	.926	9	.443
	Parcela 4	.910	9	.319
	Parcela 1	.963	9	.830
	Parcela 2	.971	9	.906
Sodio	Parcela 3	.917	9	.364
	Parcela 4	.971	9	.906
	Parcela 1	.823	9	.037
	Parcela 2	.823	9	.037
Potasio	Parcela 3	.823	9	.037
	Parcela 4	.823	9	.037
	Parcela 1	.917	9	.364
	Parcela 2	.917	9	.364
	Parcela 3	.963	9	.830

Pruebas de normalidad				
	Parcela	Estadístico	Shapiro-Wilk gl	Sig.
Cobre	Parcela 4	.971	9	.906
	Parcela 1	.933	9	.510
	Parcela 2	.911	9	.325
	Parcela 3	.957	9	.764
Hierro	Parcela 4	.864	9	.105
	Parcela 1	.830	9	.045
	Parcela 2	.637	9	.000
	Parcela 3	.832	9	.047
Manganeso	Parcela 4	.803	9	.022
	Parcela 1	.821	9	.036
	Parcela 2	.780	9	.012
	Parcela 3	.845	9	.065
Zinc	Parcela 4	.830	9	.044
	Parcela 1	.971	9	.906
	Parcela 2	.926	9	.443
	Parcela 3	.882	9	.167
Cobre pseudo-total	Parcela 4	.917	9	.364
	Parcela 1	.972	9	.914
	Parcela 2	.933	9	.510
	Parcela 3	.633	9	.000
	Parcela 4	.627	9	.000

ANEXO B. Parámetros de comparación para niveles de fertilidad en suelos de Colombia (Osorio, 2012)⁴²

Tabla 1. Rangos para interpretar los resultados del análisis químico de suelos utilizados en Colombia.

Parámetro	Unidad	Interpretación				
		Muy baja	Baja	Suficiente	Alta	Muy alta
P	mg. Kg ⁻¹	5	5-15	15-30	30-45	45
S		3	3-6	6-12	12-15	15
Fe		10	10-25	25-50	50-100	100
Mn		2.5	2.5-5	5-10	10-20	20
Cu		0.5	0.5-1	1-3	3-5	5
Zn		0.5	0.5-1.5	1.5-5	5-10	10
B		0.2	0.2-0.5	0.5-1	1-1.5	1.5
Ca	cmol. Kg ⁻¹	1	1-3	3-6	6-9	9
Mg		0.5	0.5-1.5	1.5-2.5	2.5-3	3
K		0.05	0.05-0.15	0.15-0.3	0.3-0.5	0.5
Na		0.5	0.5-1			1
Al		0.5	0.5-2			2

Tabla 2. Rangos para interpretar la acidez del suelo

	Acidez extrema	Acidez fuerte	Acidez moderada	Acidez ligera	Neutralidad	Alcalinidad	Alcalinidad alta
pH	5	5-5.5	5.5-6	6-6.5	6.5-7.3	7.3-8	8