

**INFLUENCIA DE LAS SUSTANCIAS HÚMICAS SOBRE LA  
ADSORCIÓN DE COBRE EN UN SUELO CON CARACTERÍSTICAS  
ANDICAS DEL DEPARTAMENTO DEL CAUCA**



**JOSE ALEXANDER JIMENEZ MUÑOZ**

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

**INFLUENCIA DE LAS SUSTANCIAS HÚMICAS SOBRE LA  
ADSORCIÓN DE COBRE EN UN SUELO CON CARACTERÍSTICAS  
ANDICAS DEL DEPARTAMENTO DEL CAUCA**

**JOSE ALEXANDER JIMENEZ MUÑOZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de Químico**

**Director: Ph.D. EDIER HUMBERTO PEREZ**

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

**Nota de Aceptación**

---

---

---

---

Director \_\_\_\_\_  
Edier Humberto Pérez Ph.D.

Jurado \_\_\_\_\_  
Rodrigo Sarria Villa M.Sc.

Jurado \_\_\_\_\_  
Andrea Carolina Cabanzo Ph.D.

Fecha de sustentación: 8 de Febrero de 2018

## DEDICATORIA

### *A Dios*

*Por haberme dado fuerza para no rendirme en momentos críticos de la carrera, por darme salud y lograr esta meta, por ponerme en el camino a personas muy valiosas que me brindaron su apoyo incondicional*

### *A mi madre Belarmina Tusande.*

*Por haberme acogido en su casa y darme un amor infinito, por sus sacrificios, consejos, valores y por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien.*

### *A mis hermanos María Teresa y Anuar Raúl Gallardo.*

*Porque Fueron son y serán parte importante en mi aprendizaje, gracias por todas las enseñanzas de perseverancia y constancia que los caracterizan que me ha inculcado durante mi vida.*

### *A mis amigos*

*Esas personas que han sido una familia, una familia que no escogí pero han sido un gran apoyo, mil gracias Karín Jalilie, Leidý Conú, Meliza Noriega, Eymi Ramírez, Diana Gomez y Juan José Tovar.*

## AGRADECIMIENTOS

### *Leydi Corú*

*Amiga gracias por ser parte de mi vida, por los consejos, los regaños, por estar ahí en los momentos más felices o más tristes, gracias por el apoyo y porque nunca dejaste de confiar en mí. Estas pocas líneas no reflejan todo lo agradecimiento que tengo porque en el diccionario no hay palabras que puedan expresar satisfactoriamente lo agradecido que estoy.*

### *Diana Gómez*

*Al principio no tuvimos la mejor relación pero me diste el gran privilegio de conocerte y forjar una gran amistad en un corto plazo. Gracias por llegar a mi vida, amiga a veces mamá, gracias por todos los consejos académicos y personales.*

### *Melisa noriega*

*Otra gran amiga que ha estado en todo momento desde que la conocí, gracias por las risas, las rabias pero todo eso hace parte de una gran amistad que se ha forjado en estos años.*

### *Eymi Ramirez y Juan Jose Tobar*

*Dos personas más que tiene un lugar muy especial en mi corazón pero no menos importantes que las mencionadas anterior mente ustedes han sido un gran apoyo en mi carrera gracias por compartir todos esos momentos locos.*

### *Alvaro León Castuche y Jimena prieto*

*Dos personas con los cuales se compartió mucho tiempo en el laboratorio se fueron convirtiendo en fichas claves para el desarrollo de nuestros respectivos trabajos apoyándonos uno al otro gracias por la amistad.*

### *Karin*

*Gracias por ser parte fundamental en los momentos más críticos de mi carrera y en la vida en general, me enseñaste muchas cosas que estaré muy agradecido por siempre.*

### *Profesores*

*Profesores Isabel bravo gracias por enseñarme lo bonita que es la agroquímica y abrirme las puertas al grupo de investigación, profe Edier, por ser tan paciente conmigo y por brindarme sus conocimientos, profe Olga Lucia Hoyos, muchas gracias por ser tan exigente conmigo sus enseñanzas van a estar siempre presentes, su diamante en bruto se pulió un poquito más y seguiré buscando cada vez ser mejor.*

### *Amigos*

*John Jairo, Lorena, Pablo y Alejandra Concha ustedes hace poco que llegaron a mi vida pero se convirtieron en una parte especial de ella, gracias por aguantarme los momentos de felicidad tristeza y estrés causados por muchos factores.*

*Unidad de análisis industrial*

*Gracias por permitir el uso de los equipos, a los monitores por su tiempo sin su ayuda este trabajo no se hubiera realizado con satisfacción*

## CONTENIDO

Pag.

<b>Resumen</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Introducción</b> .....	<b>3</b>
<b>2. Planteamiento de problema</b> .....	<b>5</b>
<b>3. Objetivos</b> .....	<b>7</b>
3.1 Objetivo general.....	7
3.2 Objetivos específicos.....	7
<b>4. Marco teórico y estado del arte</b> .....	<b>8</b>
4.1 Suelos Ándicos.....	8
4.2 Metales pesados.....	9
4.3 Contaminación de metales pesados y sus efectos tóxicos.....	9
4.4 Cobre.....	10
4.4.1 Cobre en las plantas.....	12
4.4.2 Cobre en los animales.....	13
4.5 Propiedades del suelo que influyen en la adsorción.....	13
4.6 Materia orgánica.....	14
4.7 Sustancias húmicas.....	15
4.8 Procesos de Adsorción.....	17
4.8.1 Clasificación y modelos de Isotermas de adsorción.....	18
4.8.2 Isotermas de Freundlich.....	19
<b>5. Metodología</b> .....	<b>20</b>
5.1 Selección de sitio de muestreo.....	20
5.2 Localización del sitio de muestreo.....	20
5.3 Toma de muestra.....	21
5.4 Determinación de las propiedades físicas y químicas del suelo.....	21
5.4.1 Propiedades físicas.....	22
5.4.2 Propiedades químicas.....	24
5.5 Determinación de curvas de adsorción de cobre.....	30
5.5.1 Parámetros de las isotermas de adsorción.....	30

5.5.2	Diseño experimental.....	31
<b>6.</b>	<b>Análisis de resultados .....</b>	<b>32</b>
6.1	Análisis de las propiedades físicas y químicas del suelo.....	32
6.2	Fraccionamiento de la materia orgánica del suelo.....	40
6.3	Adsorción de cobre en el suelo y en materia orgánica humificada, mediante isothermas .....	41
6.3.1	Tiempo de equilibrio de adsorción de Cu en suelo ándico .....	41
6.3.2	Adsorción de cobre en el suelo y materia orgánica humificada.....	42
6.3.3	Isotermas de adsorción de cobre en suelo y materia orgánica .....	44
<b>7.</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>47</b>
<b>8.</b>	<b>Bibliografía.....</b>	<b>49</b>

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Principales tipos de isotermas.....	18
<b>Figura 2.</b> Corregimiento de Gabriel López y zona de muestreo .....	20
<b>Figura 3.</b> Porcentajes de arena, limo y arcilla en suelos de las cuatro parcelas ...	33
<b>Figura 4.</b> a) pH, b) Aluminio intercambiable en el suelo .....	35
<b>Figura 5.</b> Porcentaje de carbono y materia orgánica del suelo .....	35
<b>Figura 6.</b> Porcentaje de Nitrógeno .....	36
<b>Figura 7.</b> Fósforo disponible (mg/KgS).....	37
<b>Figura 8.</b> Capacidad de Intercambio Catiónico CIC .....	38
<b>Figura 9.</b> Bases de cambio K, Na, Mg y Ca .....	39
<b>Figura 10.</b> Cu disponible y seudototal .....	40
<b>Figura 11.</b> Tiempo de equilibrio del suelo y la MOH.....	41
<b>Figura 12.</b> Isotermas de adsorción Linealizadas para cobre en Suelo.....	44
<b>Figura 13.</b> Isotermas de adsorción Linealizadas para cobre en M.O. ....	44

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Umbrales españoles para el Cu (mg/kg) en suelos agrícolas.....	12
<b>Tabla 2.</b> Propiedades físicas y químicas del suelo .....	32
<b>Tabla 3.</b> Composición porcentual de la MOH y MOF del suelo.....	40
<b>Tabla 4.</b> Resultados de la adsorción de Cu en suelo y MOH .....	42
<b>Tabla 5.</b> Promedio de adsorción en el suelo y la MO .....	43
<b>Tabla 6.</b> Porcentaje de Adsorción de Cu en suelo y MOH.....	43
<b>Tabla 7:</b> Ecuaciones de las isothermas de adsorción de Cu en suelo y MO .....	45
<b>Tabla 8.</b> Capacidad de adsorción <b>K</b> y fuerza de retención <b>n</b> .....	45

## LISTA DE ACRÓNIMOS

Al:	Aluminio
Ca:	Calcio
CIC:	Capacidad de intercambio catiónico
Cu:	Cobre
D.A:	Densidad aparente
EAA:	Espectroscopía de Absorción Atómica
Fe:	Hierro
<b>K:</b>	Capacidad de adsorción
K.	Potasio
Mg:	Magnesio
Mn:	Manganeso
MO:	Materia orgánica
MOF:	Materia orgánica Libre, no humificada
MOH:	Materia orgánica humificada
MOH-Parcela:	Materia Orgánica Humificada de la parcela
MOS:	Materia orgánica del suelo.
n:	fuerza de retención
P:	Fósforo
S:	Azufre
SH:	Sustancias Húmicas
S-Parcela:	Suelo de parcela
Zn:	Zinc
%C:	porcentaje de carbono
USDA:	Departamento de Agricultura de los Estados Unidos

## Resumen

El presente trabajo se realizó en un suelo ándico del corregimiento de Gabriel López, Totoró, Cauca a una altura de 3100 msnm, dedicado principalmente al cultivo de papa, con el fin de evaluar la calidad de la materia orgánica y su capacidad de adsorción, fuerza de retención y la contribución que esta presenta en la retención de metales pesados, en este caso se evaluó el cobre por estar presente en varios de los agroquímicos que se usan en la zona de manera excesiva. Para realizar el estudio se seleccionaron 4 parcelas en diferente estadio del cultivo de papa, se muestreó el suelo y se realizaron las pruebas físicas y químicas de densidad, humedad higroscópica, pH, textura, %C, %MO, fósforo, nitrógeno, azufre, CIC, microelementos y Cobre pseudo total. Encontrándose para una parcela una textura arenosa franca y para las otras tres parcelas franco arenoso, un pH extremadamente ácido entre 4,13-4,60, con un alto contenido de carbono orgánico, alta CIC, alto contenido de hierro y concentraciones bajas de cobre, zinc y manganeso disponibles. Además se realizó el fraccionamiento de la materia orgánica. La adsorción de cobre se determinó por medio de isotermas de adsorción tanto en el suelo como en la MOH y los resultados obtenidos se ajustaron a los isotermas propuestos por Freundlich y al linealizar los datos obtenidos se encontró capacidad de retención (**K**) entre 65,51-155,42 y una fuerza de retención (**n**) 1,26-2,06 para el suelo y para la materia orgánica humificada la **K** se registró entre 93.86-182.26 y una fuerza de retención entre 1,75-1,96. Según los resultados obtenidos se muestra que el contenido de MOH de un suelo y aún más importante su grado de humificación favorece la adsorción de cobre en el suelo.

Los niveles de cobre Pseudo total están en un rango de investigación recomendable por lo cual se sugiere seguir con el estudio a corto y largo plazo con el fin de proponer mecanismos para evitar su acumulación y posible contaminación de estos suelos ándicos productivos y de las aguas superficiales por escorrentía.

**Palabras clave:** Suelos Ándicos, materia orgánica humificada, acumulación, isothermas de adsorción, cobre.

## 1. Introducción

El aumento de la demanda de alimentos sin incrementar las áreas de cultivos ha requerido un cambio en los procesos de cultivo, tratando de disminuir tiempos de cosecha aumentando la tecnificación y haciendo uso de distintos agroquímicos. La necesidad y la falta de conocimiento del agricultor por cumplir con la demanda lo llevan a hacer mal uso de los fertilizantes, fungicidas entre otros, agregándolos en altas cantidades incrementando el riesgo de toxicidad en el suelo(1).

El cobre es un micronutriente esencial para los seres vivos que se encuentra naturalmente en el suelo, pero el uso constante de fungicidas a base de cobre por ejemplo oxiclورو de cobre para mantener el cultivo sano, ha llevado a una acumulación de este metal alcanzando concentraciones críticas en el suelo. Este fenómeno se ve apreciado en distintos cultivos, además el Cu puede llegar al suelo por adición de desechos contaminados o por abonos naturales como compost o materia orgánica fresca (1).

Los suelos acumulan cobre en los primeros centímetros del horizonte y se incrementa en zonas mineras, aguas no tratadas o por el uso como fungicida y por ser este poco móvil (2). Debido a esto y por sus características de óxido reducción permite el transporte de electrones pasando de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  produciendo especies reactivas como  $\text{O}_2^-$ , radicales peróxidos  $\text{OH}^*$ , lo cual genera una inhibición del crecimiento de la raíz, este proceso de reducción de cobre se da en condiciones básicas (2). Estos radicales son altamente tóxicos en las plantas causando daños en carbohidratos, proteínas, lípidos y el ADN produciendo finalmente un estrés oxidativo (3). En las plantas existen mecanismos de acción para evitar las reacciones relacionadas con el aumento de cobre uno de los mecanismos es la interacción de las raíces con hongos micorrícicos los cuales tiene relaciones simbióticas con las plantas, pero al aumentar la concentración de este metal los mecanismos no son eficientes produciendo descenso en la producción del cultivo.

En estudios realizados por Contreras L y colaboradores (4), se ha determinado que el estrés oxidativo aumentaba significativamente con respecto a las muestras patrón al someterlas a concentraciones elevadas de Cu. Las propiedades y características de cada suelo influyen en la adsorción y desorción de macro y micro nutrientes a la solución del suelo particularmente el cobre debido a que este genera complejos organominerales muy estables con la materia orgánica humificada impidiendo la liberación del cobre a la solución del suelo y que llegue a las plantas en altas concentraciones (5).

Los fenómenos de adsorción y desorción que presenta el Cu en el suelo se explican por modelos matemáticos propuestos por Langmuir y Freundlich (6). En el presente trabajo se evaluó la influencia que tiene la materia orgánica humificada y otras propiedades físicas y químicas como textura, pH, Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) ente otras, sobre la adsorción del cobre en un suelo con características ándicas cultivado con papa del corregimiento de Gabriel López-Totoró - Cauca.

## 2. Planteamiento de problema

En Colombia los principales departamentos productores de papa han sido históricamente Cundinamarca y Boyacá le siguen Nariño, Antioquia y el Cauca, este último departamento cuenta con 21.235 ha cultivadas clasificadas A1 como de alta aptitud y 228.361 ha de aptitud media para la para la siembra de este tubérculo (7). En el Cauca el principal productor de papa es el corregimiento de Gabriel López está ubicado al oriente del departamento del Cauca a una altura de 3100msnm y cuenta con una temperatura entre, 7°C a 12°C.

El uso continuo de agroquímicos para elevar la producción de este tubérculo en tiempos más cortos ha incrementado el riesgo a exceder los límites permitidos para el adecuado uso del suelo, problemas ambientales y por ende un deceso de la fertilidad del suelo (8). Al usar diferentes agroquímicos que en su composición tiene cobre, este se puede acumular y llegar a ser tóxico para las plantas, el cobre al ser el menos móvil de los oligoelementos se acumula principalmente en los primeros centímetros del primer horizonte, siendo influenciado por las características físicas como la textura y propiedades químicas del suelo principalmente pH, carbonato, CIC y la materia orgánica (9). El cobre y otros minerales están presentes en el suelo por condiciones naturales provenientes de la meteorización de la roca madre, pero las diferentes prácticas agrícolas que se han enfocado en la maximización de la producción, el control de plagas y enfermedades están incrementando la cantidad de diferentes minerales. El exceso de metales en el suelo vía antrópica pueden perdurar por muchos años en dependiendo de las características físicas y químicas del suelo, en el caso del cobre este puede estar entre 300-1500 años después de que se deja de suministrar (10).

Cuando el Cu se encuentra en concentraciones elevadas las plantas tiene un mecanismo antioxidante usando metalotioneinas o fitoquelatinas las cuales se unen al Cu para disminuir el efecto tóxico, en la rizósfera las raíces pueden modificar el

pH para elegir que aniones o cationes adsorber, si aumenta el pH alrededor de la raíz se favorece la formación de complejos de Cu disminuyendo la cantidad de cobre disponible, sin embargo si las concentraciones de Cu son muy elevadas tanto así que superan los mecanismos de defensa de la planta el metal entra a causar daños como necrosis, aumento del estrés oxidativo y llevar a la muerte de la planta (1).

El corregimiento de Gabriel López dedica sus suelos mayormente al cultivo de papa tiene un pH extremadamente ácido favoreciendo la disponibilidad de Cu y disminuyendo otros macronutrientes como calcio, magnesio y potasio y fósforo por fijación (11), estos déficits de algunos macro y micronutrientes ha llevado al uso de diferentes fertilizantes y fungicidas que tienen concentraciones de Cu por impurezas o porque está presente en la estructura como en el caso de caldo Bordelés que se usa ampliamente para el control de hongos y bacterias

En Colombia son escasos los estudios realizados sobre metales pesados en suelos agrícolas y en el país no existe una norma que regule los contenidos de estos en los suelos que permita evaluar la cambio del recurso suelo, por esta razón se utilizan valores generados en otras regiones con condiciones edafoclimáticas similares y/o globales(12).

Estudios en la región del río Sinú se encontraron concentraciones de cobre entre 78,4 – 2522,2mg/Kg(13), los cuales superaron considerablemente el contenido encontrado en la región del Ariari, de 17,6 mg/Kg(12).

Teniendo en cuenta lo anterior se investigó los fenómenos de adsorción de cobre en el suelo y la materia orgánica humificada del mismo suelo para tener un conocimiento básico de las consecuencias de la acumulación de este metal y el posible uso de MOH para la retención de cobre.

### **3. Objetivos**

#### **3.1 Objetivo general**

Evaluar la influencia que tiene la materia orgánica humificada MOH en la adsorción y retención de cobre en un suelo de características ándicas del corregimiento Gabriel López- Totoró Cauca

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Determinar las características físicas y químicas del suelo ándico.
- Separar la materia orgánica humificada (MOH) del suelo estudiado.
- Determinar la capacidad de adsorción y fuerza de retención del suelo y de su MOH frente al metal Cu.

## 4. Marco teórico y estado del arte

### 4.1 Suelos Ándicos

Los suelos Ándicos se han formado principalmente por las sustancias que se liberan en las erupciones volcánicas y materiales amorfos como alófonos, amologita y ferrihidrita (14). Estos suelos se catalogan como ándisoles según la clasificación taxonómica de estados unidos USDA, y la presencia de los materiales amorfos y el alto contenido de materia orgánica le dan características físicas específicas como una capacidad de cambio catiónico alta, densidad aparente baja ( $d < 0,9 \text{g/cm}^3$ ) (14), alta capacidad de retención de agua, aluminio disponible alto, alta fijación de fósforo (>85%) (14), causado por el alto contenido de aluminio del suelo [13] y pH extremadamente ácido (5,1-5,5) en el horizonte A (16).

Los suelos derivados de cenizas volcánicas ocupan un 0,84% de la corteza terrestre, pero la cantidad de carbono orgánico que contienen supera en gran cantidad a los suelos que no son derivados de las cenizas volcánicas, acumulando aproximadamente el 5% del C mundial (17).

Los ándisoles en Colombia abarcan aproximadamente el 11,6% del territorio nacional, se encuentran en regiones con un crecimiento demográfico y económico bueno. Estos suelos se extienden desde el eje cafetero en el centro del país, hasta los departamentos de Tolima, Cauca y Nariño hacia el sur oeste del mismo (18). El corregimiento de Gabriel López Cauca se encuentra a una altura de 3.100 msnm la cual es ideal para el cultivo de papa.

## **4.2 Metales pesados**

Se considera metal pesado a aquel que su densidad es mayor o igual a  $5\text{g/cm}^3$  cuando está en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 sin contar con los metales alcalinos y alcalino-térreos. Su concentración promedio en la corteza terrestre es inferior al 0.1% y casi siempre menor del 0.01%. Los metales que se consideran causantes de problemas de contaminación son: Pb, Cr, Cd, Co, Ni, Cu, Zn, Mo y Hg (19).

Los metales pesados hacen parte de la geosfera por esta razón se encuentran de forma natural en la corteza terrestre. Estos metales, por acción de fenómenos naturales como: erosión, actividad volcánica o incendios forestales se acumulan naturalmente en el suelo sin causar un efecto nocivo para el ecosistema (20). Por otro lado las actividades antropológicas sobre el suelo dedicado a la agricultura aumenta la adición de agroquímicos para mejorar su productividad, los cuales contiene en su composición metales pesados que pueden llegar a acumularse en el suelo. Estos metales se pueden clasificar de dos formas: como esenciales para seres vivos entre ellos están Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni y Zn. Pero pueden producir toxicidad cuando superan determinados niveles de concentración, y el segundo grupo son los que no presentan una función biológica conocida y en altas concentraciones llegan a provocar problemas graves al ser vivo que lo consume, entre ellos están: Cd, Pb, As y Hg (10).

## **4.3 Contaminación de metales pesados y sus efectos tóxicos**

Los metales pesados presentes en el suelo naturalmente y los adicionados por prácticas antropogénicas pueden estar en el suelo en forma de iones disponibles, sales solubles, compuestos insolubles o parcialmente solubles como óxidos, carbonatos e hidróxidos. Influyendo en su movilidad y distribución en el perfil, cuando los metales pesados sobrepasan los límites de tolerancia causan inmediatamente inhibición del crecimiento adecuado de las plantas y una

disminución considerable de la población microbiana (21). Los efectos tóxicos a nivel del ser humano pueden ser muy diversos por ejemplo la exposición prolongada por ingestión del sulfato de cobre puede producir necrosis hepática y muerte. La ingesta prolongada de alimentos conservados en recipientes de cobre genera lesión hepáticas en niños (22)

Los efectos de otros metales pesados pueden ser consultados en el estudio realizado por E. Cuberos (23), Donde se cuantificó cromo total en orina con el fin de encontrar alteraciones de salud por exposición a cromo donde el 73% de la población presento niveles detectables de cromo entre 0,0130  $\mu\text{g/L}$  y 399  $\mu\text{g/L}$  causando alteraciones dermatológicas, oftalmológicas y de otorrinolaringología.

#### **4.4 Cobre**

El Cu es uno de los metales traza más importante y abundante, es un micronutriente que tiene gran importancia en la agricultura y se produce como  $\text{Cu}^{1+}$  y como  $\text{Cu}^{2+}$ , siendo el  $\text{Cu}^{2+}$  asimilable en suelos ácidos en su forma hidratada  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  Las concentraciones de Cu en la solución del suelo son extremadamente bajas por estar fuertemente fijado alrededor de un 98-99% a la materia orgánica y óxidos de hierro, manganeso y aluminio sin importar las condiciones de pH (24)(25).

En el suelo la distribución de Cu y en general los metales es compleja porque está formando compuestos con ligandos orgánicos e inorgánicos, en donde interviene la capacidad de intercambio catiónico, los procesos de adsorción, desorción y disolución de sólidos, entre otras. La disponibilidad del metal depende de la forma química y a las propiedades físicas, químicas y biológicas del medio, tales como, contenido de materia orgánica, pH, fósforo y capacidad de intercambio catiónico del suelo(26).

La toxicidad de Cu depende de su estado de oxidación ( $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^{+1}$  o  $\text{Cu}^{2+}$ ) donde las especies más tóxicas son  $\text{Cu}(\text{OH})^{1+}$  y  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  y es significativamente menos tóxico si el Cu se encuentra en forma de carbonatos ( $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{CuHCO}_3^+$ ,  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ )

también depende la formación y estabilidad de complejos Cu-MOH. por esta razón un suelo con alto contenido de materia orgánica impide la excesiva liberación de cobre a la solución del suelo, facilitando o disponiendo una cantidad de cobre suficiente para la planta (27). En estudios anteriores se ha demostrado que solo el 0.2% de Cu total estaba en la forma libre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) a pH 4.8 a 6.3 (28).

En Colombia no hay legislación sobre niveles mínimos de Cu permitidos y su posible contaminación ambiental para suelos agrícolas. Por lo tanto se hace referencia a la consejería de medio ambiente de la junta de Andalucía que han propuesto niveles mínimos de cobre que pueden ser potencialmente tóxicos en suelos agrícolas para intervenir rápidamente si estos se superan (24).

➤ **Niveles de referencia para suelos agrícolas**

Las normativas europeas establecen como valores mínimos entre 17 mg/kg 100 mg/kg. Para Estados Unidos, Alemania y suelos del mundo en general la concentración es de 30 mg/Kg. Para España el valor umbral par suelos ácidos es de 50 mg/kg, para los neutros y alcalinos de 100 mg/kg de cobre total (24).

➤ **Niveles de intervención para suelos agrícolas**

Los niveles de intervención que se definen en la Unión Europea se sitúan entre los 100 mg/kg en Italia y los 500 mg/kg de Francia (Godin, 1983, citado por Consejería de medio ambiente de la junta de Andalucía, 1999). En España el valor es de 300 mg/kg para los suelos ácidos y de 500 mg/kg para los neutros y alcalinos (24) tabla 1.

**Tabla 1.** Umbrales españoles para el Cu (mg/kg) en suelos agrícolas

<b>NIVELES</b>	<b>pH &lt;7</b>	<b>pH&gt;7</b>
Nivel de referencia	<50	<100
Nivel de investigación recomendable	50-150	100-300
Nivel de investigación obligatoria	150-300	300-500
Nivel de intervención	>300	>500
Nivel de intervención en suelos de parques naturales	>500	
Nivel de intervención en suelos de áreas industriales	>1000	

#### **4.4.1 Cobre en las plantas**

El cobre es participe en muchos procesos fisiológicos en las plantas, es tomado en la forma iónica como  $\text{Cu}^{2+}$ . Actúa como un elemento estructural en las proteínas reguladoras, interviene en el transporte fotosintético de electrones, respiración mitocondrial, las respuestas al estrés oxidativo, entre otras. Los iones Cu actúan como cofactores en numerosas enzimas. Por lo tanto, las plantas requieren este micronutriente para el crecimiento y desarrollo apropiado (29).

Las plantas requieren de Cu en concentraciones bajas pero si este no supe las necesidades que se requieren, entra en déficits del metal y genera cambios en su morfología la arquitectura en las raíces y hojas. Un síntoma claro de la deficiencia de Cu aparece en las puntas de las hojas jóvenes y se extiende por los lados de las hojas, se mal forman se tuercen y muestran clorosis o necrosis. Además una concentración por debajo de lo requerido de cobre disminuye el transporte de electrones del fotosistema I y II (29).

En algunos suelos los niveles de Cu se producen naturalmente por desgastes de cerros y volcanes, también por actividades antropogénicas como la industria minera y la agricultura. Se ha demostrado que altos niveles de Cu inhiben el crecimiento e interfiere con procesos celulares importantes como la fotosíntesis y la respiración. Las plantas que se cultivan en suelos con altos niveles de Cu normalmente

muestran menor biomasa y síntomas cloróticos (29). En estudios anteriores se encontró que la concentración de Cu causa inhibición para el alargamiento de raíz y el crecimiento de la planta de tomate (21).

#### **4.4.2 Cobre en los animales**

Los alimentos que tienen un alto contenido de cobre son: las legumbres, carne vacuna y mariscos, el ser humano en una ingesta diaria absorbe aproximadamente 1-2 mg de Cu. Según la organización mundial de la salud propuso que la cantidad de cobre en agua sea de 2mg/L como concentración segura para el ser humano. Un consumo de Cu elevado puede causar molestias tales como náuseas diarrea entre otras (30). Las condiciones ácidas del estómago permiten la liberación de este elemento de los alimentos ingeridos siendo atrapado rápidamente por algunos aminoácidos como la histidina, treonina, glutamina, algunos ácidos orgánicos y moléculas con capacidad quelante (30).

#### **4.5 Propiedades del suelo que influyen en la adsorción**

##### **➤ Textura**

La textura está determinada por la proporción de arenas, limos y arcillas, donde las arcillas por su estructura y cargas negativas tienen la capacidad de retener los metales del suelo impidiendo su movilidad a la solución del suelo y posteriormente a la planta. Suelos con contenido de arcillas tipo alófana han mostrado excelente fertilidad (11).

##### **➤ pH**

La disponibilidad de algunos micro y macronutrientes se ve afectado por esta propiedad química del suelo, a pH ácidos existe una deficiencia por empobrecimiento de Ca, Mg, K, el P y Mo por fijación y un exceso de Al, Fe,

Mn y Cu. En suelos básicos el cobre forma complejos insolubles al igual que el P, Fe, Mn, Zn y B, presentan mala nitrificación y un exceso de Na (11).

➤ **Capacidad de Intercambio**

El intercambio iónico es un proceso dinámico entre las fase sólida y líquida del suelo de los cationes y aniones, este proceso puede ser el más importante debido a que sin él no se puede generar la transferencia de nutrientes hasta el sistema radicular de las plantas. Los procesos de intercambio dependen básicamente de la materia orgánica, arcillas y los complejos organominerales. Esta propiedad además varía dependiendo de las condiciones climáticas y biológicas que afectan el suelo y también son reguladores de la disponibilidad de nutrientes (11).

➤ **Condiciones Redox**

Las condiciones de óxido-reducción de un suelo son de gran importancia para los procesos de meteorización, formación de suelos y procesos biológicos. Además la disponibilidad de muchos nutrientes también está relacionada con las condiciones Redox que está influenciada directamente por el pH, la aireación, el contenido de materia orgánica y condiciones hídricas del suelo.

#### **4.6 Materia orgánica**

El contenido de materia orgánica es muy variable y depende de los materiales orgánicos que lleguen o adicionen al suelo como los residuos vegetales, desechos de animales y la velocidad en que estos se descomponen. Esta materia orgánica que llega al suelo aporta alimento para los microorganismos los cuales la transforman en complejos más estables.

La MO está compuesta de dos fracciones la primera es conocida como Materia Orgánica Fresca (MOF) la cual está en proceso de mineralización (residuos vegetales, animales en descomposición entre otros) que son vitales para el metabolismo y resíntesis de la población viva, en esta fracción se encuentran las proteínas, Aminoácidos, carbohidratos simples o complejos, resinas, lípidos entre otros. La segunda fracción es la materia Orgánica Humificada (MOH) o sustancias húmicas, que son el resultado del proceso de mineralización después de sufrir complejas transformaciones de los minerales, restos vegetales y animales de la primera fracción, tiene una alta resistencia a los cambios químicos o ataques microbianos y son completamente diferentes a sus materiales de origen. Las sustancias húmicas son importantes para la estabilización de los agregados, CIC, pH, captura de nutrientes y posterior liberación, además captura compuestos que podrían ser tóxicos. Es decir hace parte fundamental de la fertilidad del suelo y de su función ambiental dentro del ecosistema (11).

#### **4.7 Sustancias húmicas**

Las sustancias húmicas (SH) son una mezcla de compuestos que no han sido sintetizados directamente por procesos bioquímicos del suelo aunque tienen una acción inicial. Las SH son compuestos de alto peso molecular formados por acción microbiana que difieren en su estructura molecular y su estabilidad en el tiempo(11). La definición de sustancias húmicas no implica un grupo particular de compuestos orgánicos con masa molecular específica o reactividad química. Las SH si bien es cierto que se generan en cuatro etapas: descomposición; metabolismo microbiano de los residuos; ciclos del C, N, H y O entre la MO y la biomasa microbiana, y los procesos de polimerización y resíntesis. su estructura no está bien detallada por su complejidad pero se sabe que tiene grupos bencílicos oxidados, ácidos carboxílicos entre otros grupos funcionales derivados de los primeros pasos de la humificación

(11), (31). Las sustancias húmicas están compuestas por ácidos Húmicos, Fúlvicos y Huminas.

➤ **Ácidos húmicos**

El ácido húmico es el de mayor peso molecular entre  $10^3$  -  $10^6$  Da lo que hace pensar que es el de más alto grado de humificación, presenta más grupos ácidos y por lo tanto una mayor capacidad de complejación, es soluble en todo el rango de pH por lo cual es fundamental para la movilidad de los mátales en el suelo. Los grupos ácidos y fenólicos le dan una alta capacidad de intercambio catiónico. Sus características físicas le dan gran capacidad de retención de agua, de reacción con diferentes metales, complejación, adsorción e intercambio iónico.

➤ **Ácidos fúlvicos**

Tiene los mismos grupos funcionales que los ácidos húmicos su peso molecular es menor a 5 KDa y se considera que no está suficientemente polimerizado, predominan las cadenas alifáticas sobre los grupos aromáticos, algunos autores postulan que los ácidos fúlvicos son una forma precursora de los ácidos húmicos (11). También otorgan a los suelos una alta CIC, alta capacidad de disolver minerales y forma complejos con cationes metálicos (11).

➤ **Huminas**

Las huminas son el componente más abundante de las sustancias húmicas. Están compuestas por una gran gama de compuestos químicos insolubles en medio acuoso, está formada por compuestos no húmicos como cadenas de hidrocarburos largas, ésteres, ácidos y estructuras polares, que pueden ser de origen microbiano, como polisacáridos y glomalina, íntimamente asociados a los minerales del suelo (32).

#### **4.8 Procesos de Adsorción**

La adsorción es un fenómeno fisicoquímico de gran importancia, debido a sus aplicaciones múltiples, es un proceso superficial de transferencia de un soluto en forma líquida o gaseosa a una fase sólida. Se puede dar por reacciones químicas para hacer nuevos enlaces químicos (quimisorción) o por interacciones de atracción generalmente por fuerzas de Van der Waals (fisorción). En los dos casos se genera un equilibrio de adsorción reversible siendo la quimisorción la que requiere más energía de desorción en comparación a la fisorción (33). El potencial de adsorción del sólido origina una fuerza atractiva provocando el acercamiento de moléculas a la superficie.

Cuando la distancia entre la superficie y la molécula libre comienza a disminuir, las fuerzas de repulsión entre los electrones de los átomos de la superficie con los electrones de la molécula libre comienzan a ser importantes. Por lo tanto, existe una distancia para la cual la energía del sistema es mínima. Esta distancia se conoce como distancia de fisorción (33).

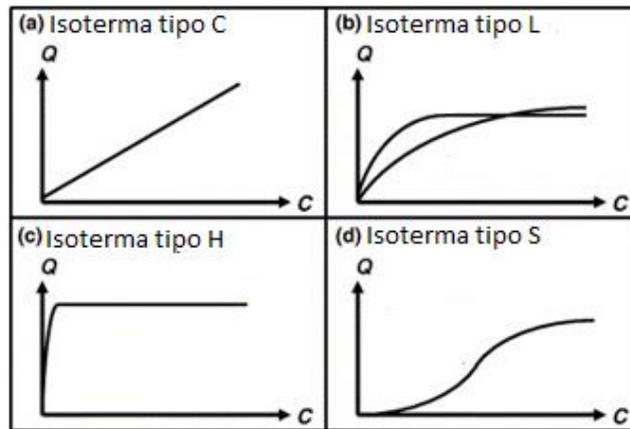
Los procesos de adsorción son de vital importancia incluso por encima de las reacciones de precipitación debido a que estos determinan la disponibilidad, toxicidad y movilidad de diferentes micronutrientes en el suelo y posterior disponibilidad para las plantas (5).

Los fenómenos de adsorción han sido ampliamente aplicados para el estudio de diferentes analitos como plaguicidas y metales pesados entre otras sustancias orgánicas e inorgánicas en suelos. En suelos de España y Colombia se evaluó la adsorción de pesticidas en suelos ácidos y encontraron que depende de su estructura química y de las características como cantidad de materia orgánica, contenido de humedad y pH [8][32]. La adsorción de metales es influenciada por las propiedades del suelo como pH, minerales de arcilla, materia orgánica del suelo,

óxidos de Fe y Mn, y  $\text{CaCO}_3$  (35). Por lo tanto la adsorción de un analito en el suelo va a depender de su estructura química y de las propiedades del suelo en el que se encuentra.

#### 4.8.1 Clasificación y modelos de Isotermas de adsorción

Las isotermas de sorción son ampliamente usadas para caracterizar la retención de sustancias químicas en los suelos. De aquí la importancia de conocer sus características. Las isotermas de adsorción por sistemas solido-liquido se dividen en cuatro grupos según las pendientes y curvaturas iniciales (6). Donde Q es el analito Adsorbido ( $\mu\text{g/g}$ ) y C el analito en solución de equilibrio ( $\mu\text{g/mL}$ ) figura 1



**Figura 1.** Principales tipos de isotermas

El tipo H es una isoterma de alta afinidad por el analito aumentando su afinidad a concentraciones bajas, tipo (L) o de Langmuir donde la relación entre la concentración del compuesto que permanece en solución y adsorbida sobre el sólido disminuye cuando la concentración de soluto aumenta, generando una curva cóncava, tipo (C) la relación entre la concentración del compuesto que permanece en solución y adsorbida sobre el sólido es la misma en cualquier concentración y se le llama afinidad de sorción constante, finalmente el tipo (S) las isotermas de la clase tienen dos causas. Primero, las fuerzas de atracción de soluto-soluto en la superficie pueden causar una adsorción cooperativa que conduce a la forma de S o la otra

causa es la sorción del soluto puede ser inhibida por una reacción competitiva dentro de la solución, tal como una reacción de complejación con un ligando (36)(6).

Los efectos ambientales y sanitarios de la contaminación de los suelos por los metales pesados y otras sustancias dependen de la capacidad de los suelos para inmovilizar estos contaminantes. Estudios en Colombia han usado las isotermas de sorción para medir la adsorción y la capacidad de suelos andicos para retener metales pesados (37).

#### 4.8.2 Isotermas de Freundlich

Son isotermas cóncavas tipo L o H y son las de más amplia aplicación, siendo un modelo empírico y se basa en la siguiente relación entre la cantidad adsorbida Q y la concentración de soluto ecuación 1.

$$q_e = K * C_e^{1/n} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Siendo  $q_e$  el valor de extracción del metal (mmol metal.  $g^{-1}$  biosorbente),  $C_e$  la concentración de equilibrio del metal en disolución, K una constante de equilibrio y n la constante referida a la energía de adsorción entre sorbato y sorbente. La Ecuación 1 se linealiza aplicando logaritmo en ambos lados de la ecuación obteniendo ecuación 2.

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{(Ecuación 2)}$$

De la ecuación 2 se pueden calcular las constantes **K** y **n** realizando un despeje sencillo del intercepto y la pendiente de la recta.

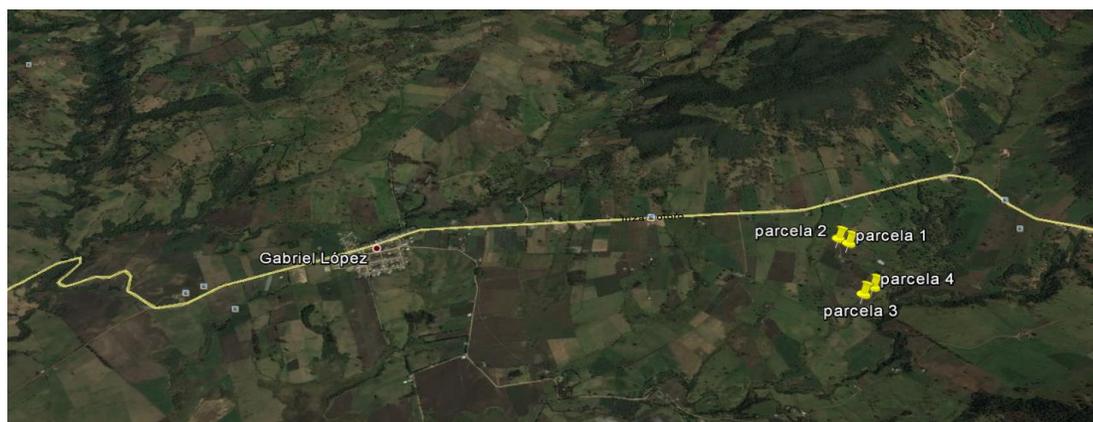
## 5. Metodología

### 5.1 Selección de sitio de muestreo

Para selección de la zona de muestreo se realizó un recorrido previo de la zona teniendo en cuenta algunos parámetros como la inclinación y el uso del suelo (cosecha y no cosechado). Se eligieron cuatro zonas, dos cultivadas y dos no cultivadas con el fin de comparar si existe algún cambio de la adsorción de cobre con respecto al uso de suelo.

### 5.2 Localización del sitio de muestreo

El trabajo se realizó en el laboratorio de investigación en agroquímica de la Universidad del Cauca (Colombia), con muestras de suelo ándico tomadas en el corregimiento de Gabriel López, Totoró Cauca, dedicados principalmente al cultivo de papa, en un clima frío húmedo con una temperatura entre 7-12°C y precipitaciones medias anuales de 100mm. Las parcelas muestreadas están localizadas entre las coordenadas: 2°30'38,3" N, 76°16'38,3" W (parcela1), 2°30'40,1"N, 76°16'15" W (parcela 2), 2°30'20,6" N, 76°16'12"W (parcela 3) 2°35'08,52"N, 76°16'07,12"W (parcela 4).



**Figura 2.** Corregimiento de Gabriel López y zona de muestreo (google earth)

### **5.3 Toma de muestra**

Se seleccionaron 4 unidades de muestreo teniendo en cuenta el uso del suelo dos con cultivo de papa y dos después de cosechadas y en descanso. Las muestras se tomaron en el horizonte A, a una profundidad entre 0-30cm. Se usó el método de cuadrícula para realizar el muestreo. Cada parcela se demarcó por una cuadrícula de 400 m<sup>2</sup> tomando una muestra cada 5m, para un total de 25 submuestras, formando una muestra compuesta por parcela.

### **5.4 Determinación de las propiedades físicas y químicas del suelo**

La caracterización física y química del suelo se realizó de acuerdo a la metodología establecida por la Norma Técnica Colombiana NTC ISO/IEC 17025:2005 siguiendo la metodología descrita por el IGAC (2006)(38) en el Laboratorio de Agroquímica en conjunto con el laboratorio de análisis industrial de la Universidad del Cauca.

#### **➤ Manejo de muestras en el laboratorio**

Las muestras se secaron al aire libre extendido sobre papel. Después es molido y tamizado por un tamiz de malla N° 10 (tamaño de poro 2mm). Finalmente se guardó en recipientes de vidrio tapado y en lugar seco.

Para cada análisis se tomó una muestra significativa aplicando el método de cuarteo el cual consiste dispersar la muestra tamizada sobre papel formando un círculo, haciendo una cruz con una espátula obteniendo cuatro zonas, se enumeraron de 1 a 4 y se retiran las porciones que están opuestas diagonalmente (1 y 3), con las fracciones restantes (2 y 4) se genera nuevamente un círculo, repitiendo el procedimiento retirando esta vez las porciones 2 y 4. Se continuó con el procedimiento hasta obtener el tamaño de muestra requerido para el análisis.

### 5.4.1 Propiedades físicas

#### ➤ Humedad higroscópica

Esta humedad se refiere a la fracción del agua que es absorbida de la humedad atmosférica, esta forma una fina capa que recubre a las partículas del suelo. No está sometida a movimiento, no es asimilable por las plantas es decir no es absorbible.

La humedad higroscópica se determinó por el método gravimétrico relacionando masa de agua y masa de sólidos del suelo. Consiste en pesar la muestra antes y después de un calentamiento a 105 °C en estufa marca Binder WTC (Tuttlingen, Alemania) por 24h con el fin de eliminar el agua superficial (38).

#### ➤ Densidad aparente

Se refiere a la relación entre la masa del suelo y su respectivo volumen. La densidad aparente es un parámetro que se requiere para evaluar la calidad de un suelo, indica su estructura, resistencia mecánica y la cohesión. Con este procedimiento se puede tener indicios sobre el espacio de poros del suelo y predecir sobre la compactación del mismo (38).

Para determinar la densidad aparente se pesaron cilindros de acero de diámetro y altura conocida y en la zona de muestreo los cilindros se introducen en el suelo de cada unidad de muestreo. En el laboratorio se someten los cilindros a calentamiento 105°C durante 24 horas en estufa Binder WTC donde determina el peso después de enfriadas las muestras. Conociendo los pesos antes y después de 105°C y el volumen del cilindro por medio de la ecuación 3 se procede a realizar el cálculo de densidad ecuación 4.

$$V_{cilindro} = \pi r^2 h \quad \text{(Ecuación 3)}$$

Donde:

r: es el radio del cilindro en cm

h: altura del cilindro en cm

$$D_{aparente} = \frac{g \text{ de suelo}}{Volumen_{cilindro}} \quad (\text{Ecuación 4})$$

### ➤ **Textura**

La textura del suelo es una propiedad física que se usa como criterio importante para evaluar otras propiedades como la capacidad de intercambios de cationes, índices de plasticidad, clasificación de los suelos y evaluar la cantidad de suelo perdido por erosión entre otras. La textura se refiere concretamente a las proporciones de arena, limo y arcilla (partículas menores de 2 mm de diámetro) que se encuentran en el suelo.

La textura se determinó mediante el Hidrómetro o método de Bouyoucos, que consiste en determinar la cantidad de sólidos en suspensión por medio del hidrómetro. La profundidad del centro de flotación del hidrómetro varía con la densidad de la suspensión y la temperatura.

Después de 40 segundos todas las partículas mayores de 50 micras se 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 que considera la velocidad de caída de las partículas de diferente tamaño en un medio líquido es directamente proporcional al cuadrado del radio de la partícula (38).

## 5.4.2 Propiedades químicas

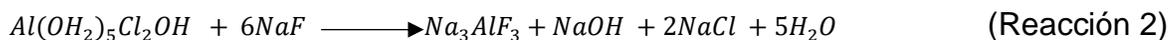
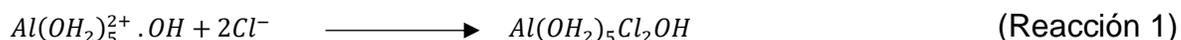
### ➤ Determinación de pH

La determinación del pH es importante debido a que afecta parámetros físicos y químicos del suelo, como la actividad de iones  $H^+$ , regula la actividad o disponibilidad de distintos iones del suelo, fertilidad o posibilidad de desarrollo de una planta o de una población microbiana.

El pH se determinó potenciométricamente en una suspensión suelo: agua, en relación 1:2 utilizando un pH-metro METROHM E-744® (Herisau, Suiza) con electrodo combinado de vidrio (38).

### ➤ Acidez intercambiable

Se determinó volumétricamente, desplazando los iones  $H^+$  y  $Al^{3+}$  del suelo con una solución neutra de KCl. Los iones desplazados son titulables con hidróxido de sodio en presencia de fenolftaleína. Una vez titulados estos iones quedan en forma de  $Al(OH_2)_5^{2+}$  y se valora el  $Al^{3+}$  presente en forma hidratada de acuerdo a las reacciones 1 y 2:



El NaOH producido se titula con HCl y como la cantidad de NaOH depende de la cantidad de  $Al^{3+}$ , el número de miliequivalentes de ácido clorhídrico empleados para neutralizar el NaOH es igual al número de miliequivalentes de  $Al^{3+}$ . La acidez intercambiable (reacción 1) menos acidez de aluminio (reacción 2) es igual a la acidez del  $H^+$  (38).

➤ **Porcentaje de Carbono orgánico y materia orgánica**

Se determinó por el método de Walckley Black en el cual se oxida el carbono orgánico presente en el suelo con  $K_2Cr_2O_7$  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 585nm reacción 3.



El porcentaje de carbono orgánico en la muestra de suelo se obtuvo al interpolar el valor de absorbancia en una curva de calibración realizada con un patrón de sacarosa con valores de 0,84; 1,68; 3,36; 4,2; 6,3; y 8,4 mg de C org. El contenido de MO se determina multiplicando el %CO por 1,724 [36].

➤ **Determinación de Nitrógeno por el Método de Kjeldahl**

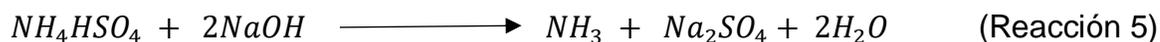
Este método es el utilizado universalmente para la determinación cuantitativa de N total de numerosos materiales; consta de tres etapas:

**Oxidación de la muestra:** cada muestra de suelo se digesta con  $H_2SO_4$  y una mezcla catalizadora de  $CuSO_4$ , Selenio y  $K_2SO_4$  con el fin de oxidar la materia orgánica y convertir el nitrógeno en sulfato ácido de amonio según la reacción 4.



El equipo utilizado en la digestión fue el BÜCHI B-426.

**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, Reacciones 5 y 6.





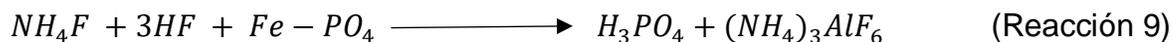
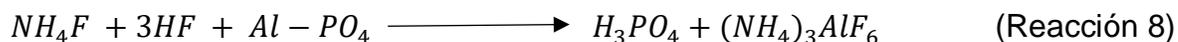
El equipo de destilación empleado fue BÜCHI K-314®

**Titulación del borato de amonio:** El borato de amonio formado en el paso anterior se valora con HCl 0.1N utilizando como indicadores una mezcla de rojo de metilo y verde de bromocresol, reacción 7 (38).



➤ **Determinación de fósforo disponible**

Para la determinación de fósforo en suelos ácidos el método usado es Bray II, utilizando como solución extractora  $NH_4F$  (0.03N)-HCl (0.1N), mediante las reacciones 8 y 9.



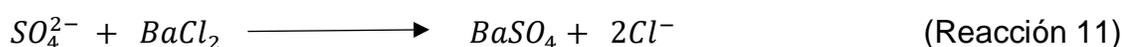
El fósforo extraído se determina colorimétricamente se utiliza una solución de HCl- $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ , que al reaccionar produce  $H_2MoO_4$ . Posteriormente, este ácido molíbdico reacciona con el ácido fosfórico de acuerdo a reacción 10.



El heterocompuesto incoloro  $H_3[(Mo_3O_{10})_4]$  formado, por reducción con ácido ascórbico forma un compuesto de color azul que absorbe a 660nm. El equipo utilizado en esta determinación fue el Espectrofotómetro visible SPECTRONIC GENESYS 20 (38).

➤ **Determinación de azufre disponible**

El método permite extraer el S soluble y aquel que está débilmente adsorbido en el suelo. Para la determinación en suelos se realizó mediante el método espectrofotométrico. Para la extracción de azufre disponible se usa una solución extractora de fosfato de calcio, donde el anión  $H_2PO_4^-$  desplaza al anión  $SO_4^{2-}$  adsorbido en la fase coloidal y en la materia orgánica, haciendo que pase a la solución. Para la cuantificación el extracto se hace reaccionar con  $BaCl_2$  de acuerdo a la reacción 11.



El cloruro de bario se prepara en bacteriología la cual actúa como protector del sulfato de bario formando aglomerados, permitiendo que las moléculas de sulfato de bario queden suspendidas en la solución generando una solución turbia siendo directamente proporcional al contenido de azufre, permitiendo la medición por turbidimetría (38).

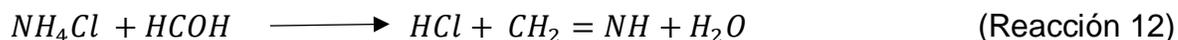
➤ **Determinación de microelementos**

Los microelementos (Fe, Mn, Cu y Zn) son elementos que las plantas los requieren en cantidades mínimas pero aun así son vitales para su crecimiento adecuado. Para la extracción de estos elementos del suelo se extraen con pentaacetato de dietilentiamina (DTPA) generando un complejo de coordinación. Después de la extracción se cuantifica por medio de la técnica analítica de espectroscopia de absorción atómica (38).

➤ **Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)**

El análisis consiste en desplazar todos los cationes del suelo y reemplazarlos por iones  $NH_4^+$  provenientes de acetato de amonio seguidamente de su desplazamiento de estos iones con una solución de NaCl al 10% obteniéndose  $NH_4Cl$  en solución,

finalmente se adiciona formaldehído neutro para forma un complejo nitrogenado y HCl (Reacción 12), el cual se titula con NaOH 0,1N (38).



➤ **Determinación de las bases Intercambiables**

Las bases intercambiables son Ca, Mg, Na y K son desplazadas por el acetato de amonio provenientes de la determinación de CIC. Esta solución de acetatos es cuantificada por medio de espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) por llama, en el equipo Thermo® serie S4SN71203 (38).

➤ **Cu pseudo-total:**

Para la determinación de cobre pseudo-total se realizó una digestión del suelo con una mezcla de ácido perclórico-ácido nítrico (1:3). Primero se realizó una digestión a temperatura ambiente durante 12h, después se calentó hasta sequedad, se filtró el residuo y se aforó a 50mL. Finalmente la cuantificación del Cu se realizó por EAA por llama (39).

➤ **Fraccionamiento de la materia orgánica**

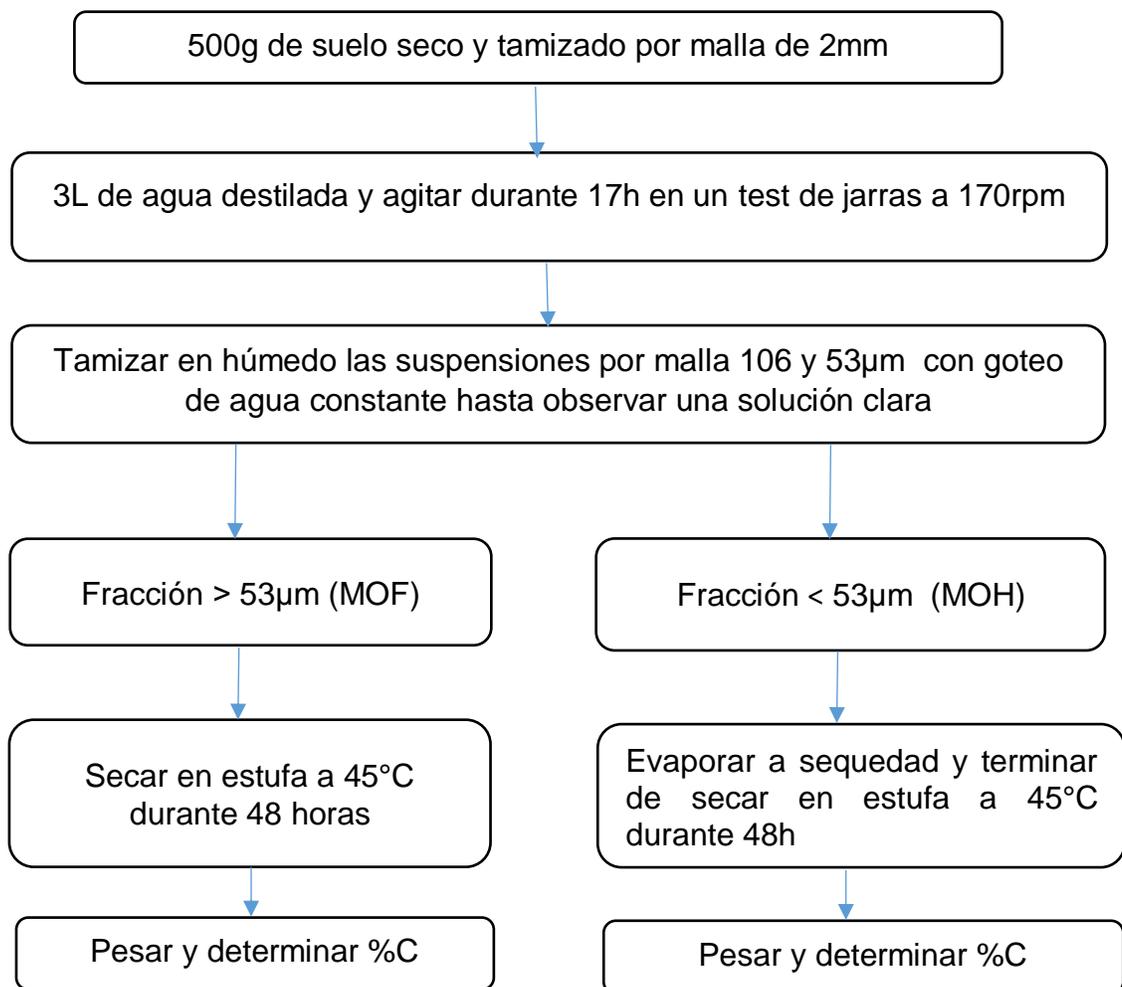
En la actualidad no existe un método preciso para separar los compuestos húmicos de la materia orgánica fresca, los métodos con más éxito han sido los físicos que consisten básicamente en dos principios uno depende de la densidad y el otro de la diferencia de tamaño de los constituyentes de los complejos organominerales y otras partículas del suelo.

El fraccionamiento se llevó a cabo por el método granulométrico siguiendo la metodología descrita por el IGAC (2006) (38) y modificada por el laboratorio de agroquímica (31)]. El cual consiste en disociar los agregados del suelo estables en agua por medio de un tratamiento mecánico en partículas más pequeñas (micro agregados) y complejos orgánico arcillosos, después son separados por el método

granulométrico con este procedimiento se obtiene la menor desnaturalización de la materia orgánica humificada.

En primer lugar se dispersaron los agregados del suelo por medio del test de jarras preparando una suspensión de suelo-agua 1:6 a 170rpm durante 17h  
Luego se tamiza en húmedo con agua destilada a través de mallas 106 y 53  $\mu\text{m}$  en un tamizador vertical Restch a 60 Mhz de potencia. La suspensión obtenida corresponde a la MOH. A continuación se muestra el diagrama de flujo para este procedimiento.

### Fraccionamiento granulométrico de la MO



## **5.5 Determinación de curvas de adsorción de cobre**

### **➤ Tiempo de equilibrio:**

Se tomaron 7 muestras de suelo y MOH (cada una por triplicado) de 2,5g cada una y un blanco, se le adiciono 25mL una solución de  $\text{Cu}^{2+}$  de 100ppm. Posteriormente se agito en un agitador vertical a 160 rpm tomando una muestra cada 2 horas hasta completar 14h.

### **➤ Determinación de los isotermas de adsorción**

Determinado el tiempo de equilibrio se procedió con la determinación de las isotermas de adsorción, para las cuatro muestras de suelo y su correspondiente materia orgánica humificada (40) . Para ello se valoró la adsorción de cobre en las muestras de suelo a cinco diferentes concentraciones. El rango de concentración se seleccionó con respecto los niveles de referencia para suelos agrícolas (24). A 2.5g de suelo y MOH se le agregó 25mL 0.03M de NaCl que contienen 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L de Cu ( $\text{CuCl}_2$ ) agitando en forma horizontal durante el tiempo de equilibrio previamente determinado y posterior filtración. La cuantificación de cobre en los extractos, se realizó por EAA en la unidad de análisis industrial de la universidad del cauca. El cobre adsorbido por las muestras se determinó por diferencia entre concentración de metal suministrado y la concentración del metal que permanece en la solución.

### **5.5.1 Parámetros de las isotermas de adsorción**

Los datos obtenidos fueron ajustados a los tipos de isotermas de langmuir y de freundlich, encontrándose que el mejor ajuste se daba con la ecuación de freundlich (41). Una vez determinada la mejor isoterma que describe el proceso de adsorción de Cu en suelo y MOH se procedió a determinar la máxima capacidad de adsorción

y la fuerza de retención, logrando de esta manera predecir el comportamiento del cobre en el suelo y su respectiva MOH. La ecuación de Freundlich se linealizó aplicando logaritmos a ambos lados de la ecuación siguiendo el procedimiento descrito en 4.8.1 y 4.8.2 de este documento. Obteniendo las constantes **K** y **n**.

### **5.5.2 Diseño experimental**

Para determinar la capacidad de adsorción de Cobre se manejó un diseño multifactorial siendo las variables independientes: cobre con 5 niveles de concentración 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L, tipos de adsorbente suelo y materia orgánica humificada. Las variables dependientes fueron: porcentajes de adsorción de Cu en suelo y en MOH. El diseño comprendió 4 muestras x 2 adsorbentes (suelo y MOH) x 5 niveles de concentración teniendo un total de 40 tratamientos con tres replicas por tratamiento.

Para el tratamiento estadístico se realizó el análisis descriptivo, incluidas las pruebas de normalidad (Shapiro-Wilk) y de homogeneidad de varianza (Levene). El análisis comparativo se realizó por medio de ANOVA monofactorial (prueba paramétrica) con pruebas estadísticas de homogeneidad de varianza (Levene), complementada con la prueba de comparaciones múltiples (Duncan), utilizando un nivel de significancia  $p=0.05$ . Todos estos análisis fueron realizados con un nivel de confianza mayor al 95% y para el procesamiento y análisis de los datos se utilizó el software estadístico IBM SPSS statistics 23.

## 6. Análisis de resultados

### 6.1 Análisis de las propiedades físicas y químicas del suelo

En la tabla 2 se muestran los resultados de la caracterización física y química del suelo expresados en base seca teniendo en cuenta la humedad higroscópica

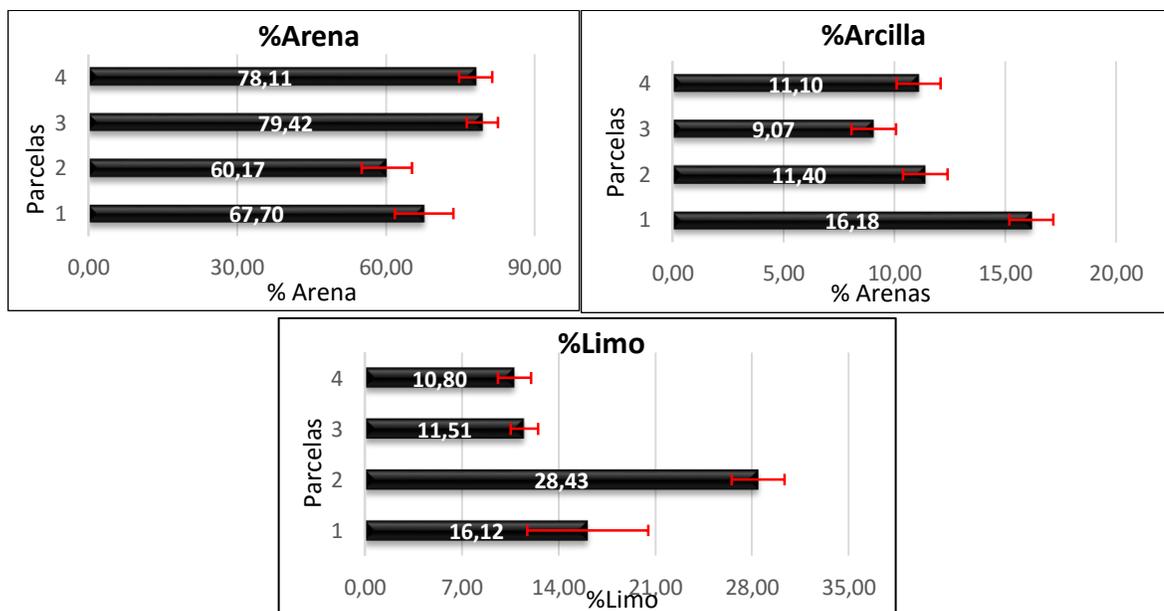
**Tabla 2.** Propiedades físicas y químicas del suelo

PROPIEDADES FÍSICAS					
Características		Cultivado P1	Cultivado P2	Sin cultivo P3	Sin cultivo P4
<b>Humedad H. (%)</b>		14,78	14,60	13,55	16,64
<b>Textura</b>	<b>Tipo</b>	Franco arenoso	Franco arenoso	Arenoso franco	Franco arenoso
	<b>Arenas</b>	67,70	60,17	79,42	78,11
	<b>Arcillas</b>	16,18	11,40	9,07	11,10
	<b>Limos</b>	16,12	28,43	11,51	10,80
<b>Densidad aparente</b>		0,55	0,48	0,63	0,49
PROPIEDADES QUÍMICAS					
<b>CO (%)</b>		35,57	38,13	41,28	37,41
<b>MO (%)</b>		61,32	65,74	75,15	64,50
<b>N(%)</b>		1,44	1,39	1,10	1,06
<b>P dis (mg/Kg)</b>		151,16	84,15	53,96	81,81
<b>pH</b>		4,13	4,60	4,57	4,57
<b>Acides intercambiable (meq/100g)</b>		8,04	6,86	8,32	7,80
<b>Al intercambiable (meq/100g)</b>		6,92	5,92	6,95	7,20
<b>H<sup>+</sup> intercambiable (meq/100g)</b>		1,12	0,94	1,38	0,61
<b>CIC(meq/100g)</b>		64,02	55,61	61,50	53,59
<b>Bases de cambio (meq/100g)</b>	<b>Ca</b>	0,12	0,18	0,11	0,11
	<b>Mg</b>	0,31	0,42	0,30	0,31
	<b>Na</b>	5,70x10 <sup>-03</sup>	2,13 x10 <sup>-03</sup>	7,43 x10 <sup>-03</sup>	6,73 x10 <sup>-03</sup>
	<b>K</b>	3,05	2,57	1,78	2,37
<b>Microelementos mg/Kg s</b>	<b>Cu</b>	0,25	0,31	0,21	0,22
	<b>Fe</b>	209,87	276,89	202,83	207,75
	<b>Mn</b>	0,95	1,49	0,91	0,95
	<b>Zn</b>	0,16	0,25	0,10	0,14
<b>S ppm</b>		7,11	3,44	4,35	4,63
<b>Cu seudototal mg/Kg s</b>		65,95	65,62	63,36	67,37
<b>MOH (%)</b>		60,33	45,42	43,79	57,23
<b>MOF (%)</b>		36,55	53,42	50,92	33,69

Para la interpretación de fertilidad y posible contaminación con respecto a las categorías de clasificación los índices de disponibilidad de nutrientes de un suelo,

se registran en (Anexo A tabla 1) donde se consideró el boletín de Manejo Integral del Suelo y la Nutrición Vegetal del laboratorio de suelos de la facultad de ciencias de la universidad Nacional de Colombia (42).

La humedad higroscópica hace referencia al agua no asimilable, fuertemente retenida sobre partículas del suelo por fuerzas de adhesión superficial. Se obtuvo un promedio de %HH de las 4 parcelas del 14,86 con una desviación estándar de  $\pm 1.84$  como se ve en el (Anexo B tabla 1) indicando una alta retención de agua en el suelo, la humedad es de vital importancia debido a que permite que los diferentes nutrientes estén disponibles para el cultivo. Existen diferencias significativas entre los valores de humedad de las parcelas analizadas reflejando composición química diferente (Anexo B tabla 2). La correlación positiva del coeficiente de Pearson entre el %HH y la %MOH extraída corrobora la composición química diferente entre las parcelas debido a la alta complejidad de las moléculas de la Materia Orgánica Humificada. La relación negativa y altamente significativa  $-0.524^{**}$  (anexo B tabla 3) entre %HH y D.A implica un contenido alto de poros, mayor volumen mayor retención de agua por las partículas del suelo. Las parcelas estudiadas presentan textura franco arenosa excepto la parcela 3 que es arenoso franco como se puede observar en la (figura 3).



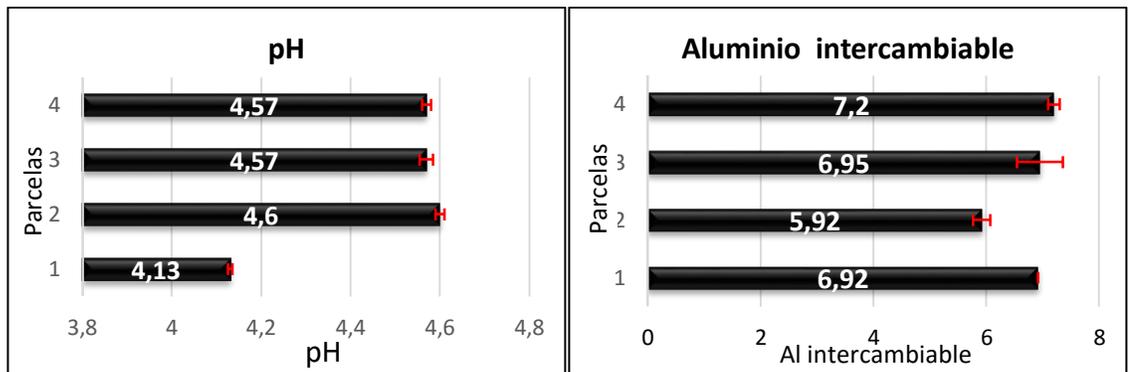
**Figura 3.** Porcentajes de arena, limo y arcilla en suelos de las cuatro parcelas

El porcentaje de arenas no tiene diferencias significativas en las parcelas 3 y 4 (no cultivadas) al igual que los limos (anexo B tabla 2), por lo tanto el cambio de textura en la parcela 3 se atribuye al bajo contenido de arcillas el cual es significativamente menor con respecto a las demás unidades de muestreo

Las propiedades físicas del suelo y su interpretación permiten un conocimiento previo debido a que estas influyen en la temperatura, aireación retención y movimiento de agua, estructura y distribución de poros entre otras influenciando en la fertilidad y acumulación o liberación de sustancias tóxicas para el suelo y la planta. Las texturas del suelo (arenoso-franco y franco-arenosa) indica baja retención agua, alta aireación y baja retención de nutrientes forzando a aplicar distintos agroquímicos que pueden generar un exceso de sustancias perjudiciales.

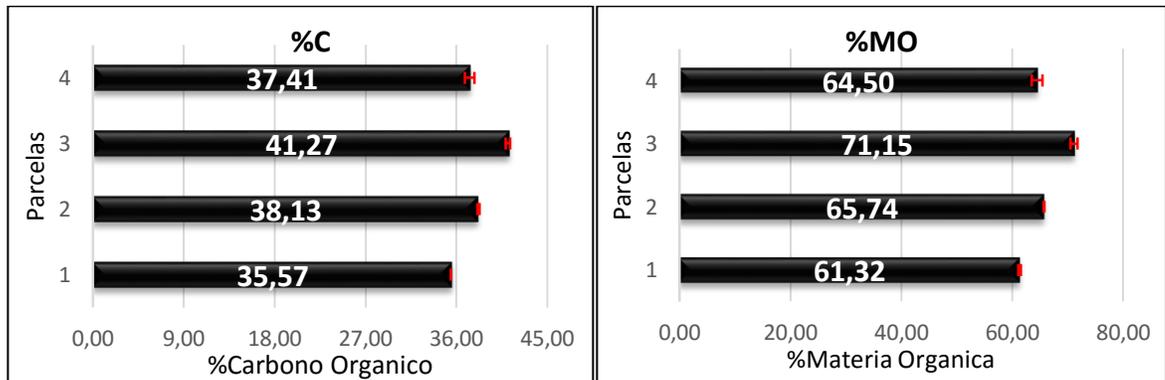
El pH es una propiedad química muy importante que afecta procesos físicos biológicos y disponibilidad de nutrientes y metales pesados. A pH altos se forman compuestos insolubles de metales como cobre cinc entre otros y pH bajos se genera un exceso de aluminio, hierro entre otros metales llegando a concentraciones que pueden ser tóxicas y se facilita la disponibilidad de cobre. Además a pH bajos se da una mala nitrificación y acumulación de materia orgánica sin humificar.

Como se observa en la figura 4 todas las muestras de suelo estudiadas el pH vario entre 4.12-4.6 siendo catalogado como extremadamente acido, con alto contenido de Al intercambiable sobrepasando los límites permitidos de tolerancia para un suelo fértil según la tabla 1 del Anexo A, generando inhibición del crecimiento radicular por toxicidad la forma  $Al(OH)^+$  (43).



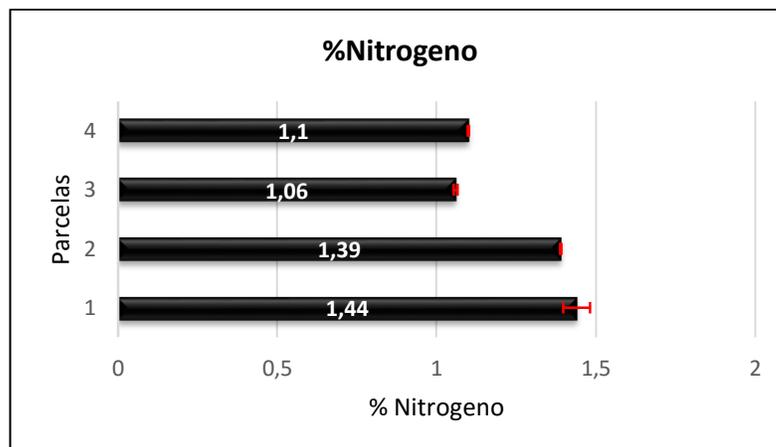
**Figura 4.** a) pH, b) Aluminio intercambiable en el suelo

El alto porcentaje de carbono orgánico y MO (figura 5) se debe principalmente por las condiciones climáticas, el pH del suelo y la constante adición de abonos orgánicos. El corregimiento de Gabriel López al tener una temperatura entre 7 y 12°C y un pH extremadamente ácido limitan los procesos biológicos de los microorganismos responsables de la humificación de la MOS.



**Figura 5.** Porcentaje de carbono y materia orgánica del suelo

Para las condiciones climáticas y de altitud de la zona de estudio el porcentaje de nitrógeno total figura 6 se considera alto debido que es mayor que 0.5 (43). Estos niveles de N se pueden deber al contante uso de fertilizantes orgánicos por ejemplo gallinaza o estiércol vacuno.



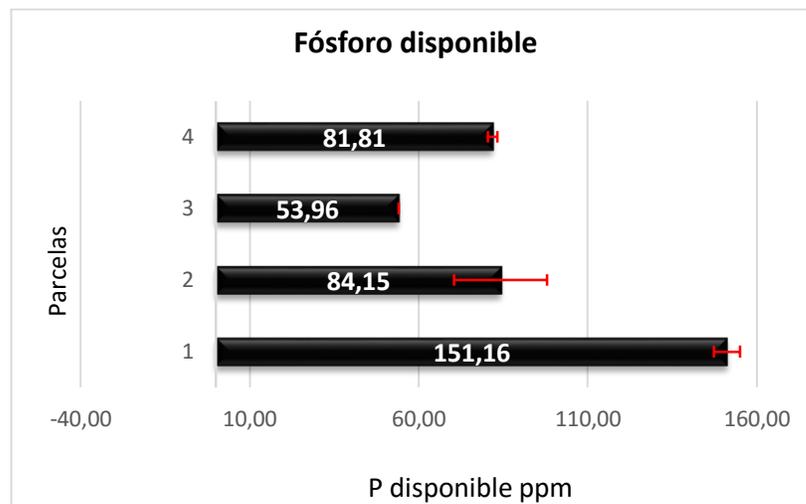
**Figura 6.** Porcentaje de Nitrógeno

La relación C/N es un parámetro que permite saber cómo es la tasa de mineralización de la materia orgánica, si la relación es menor a 10 se considera que hay una buena mineralización y la materia orgánica aporta los nutrientes necesarios a la planta, entre 10 y 12 se considera normal la mineralización y por encima de 12 se dice que el suelo no está mineralizando correctamente la MO. La relación encontrada de C/N en el suelo para cada parcela es de 24,70; 27,43; 37,53 y 35,29. Reflejando la acumulación de MO en el suelo, siendo la parcela 3 la que menos grado de mineralización presenta. Por lo tanto el suelo y más exactamente la MO no está adsorbiendo los nutrientes necesarios para al cultivo entre ellos el N, P, S y algunos micronutrientes (43).

El fósforo en la solución del suelo se encuentra por lo general en forma de ortofosfatos, está principalmente formando compuestos con el Fe, Al, Ca, Mg, K,  $\text{NH}_4^+$  y la MO entre otros cationes, siendo el fósforo orgánico el más abundante del cual una proporción se puede liberar cuando se da el proceso de mineralización.

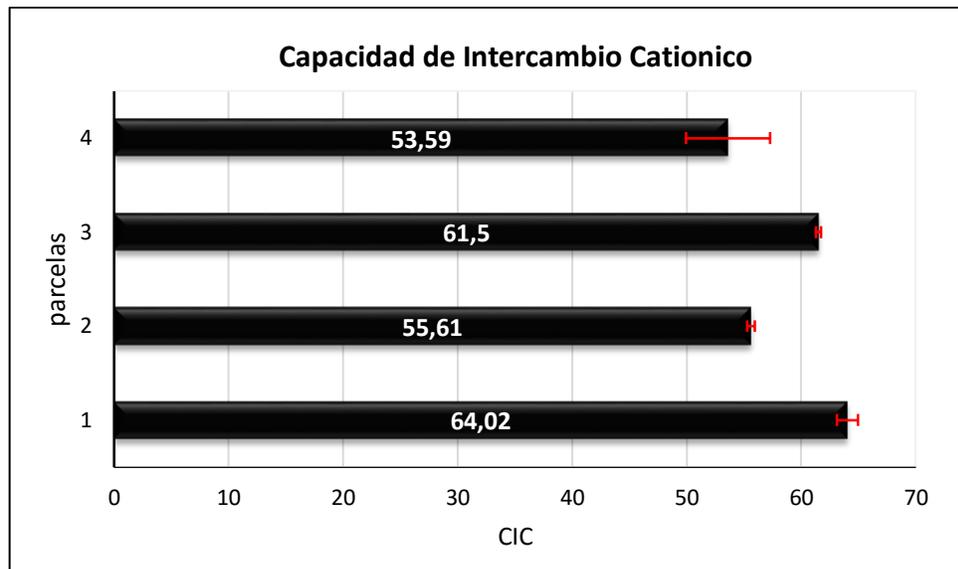
Los principales factores que influyen a la fijación del P (P no disponible) son arcillas tipo 1:1, pH, temperatura y la materia orgánica. Los suelos de Gabriel López al ser extremadamente ácidos y permanecer a temperaturas bajas impiden que el fósforo esté disponible para las plantas por la poca mineralización de la MO y la reacción que se da con los óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio.

En las parcelas se encontró que el fósforo aprovechable tiene una concentración muy alta según el (anexo A tabla 1) obteniendo una respuesta baja ya que en todos los casos es superior a 40ppm (43). Como se ve en la tabla 2 la parcela uno es la que tiene mayor contenido de fósforo y alta materia orgánica evidenciando una fertilización constante con abonos orgánicos y agroquímicos en general.



**Figura 7.** Fósforo disponible (mg/KgS)

La CIC es otra propiedad química que es afectada por el contenido de materia orgánica, contenido y tipo de arcillas y el pH. Como se ve en las figura 8 hay una diferencia significativa en las 4 unidades de muestreo atribuida por el contenido de materia orgánica humificada la cual aporta cargas negativas que dependen a su vez del pH principalmente por la hidrólisis de los grupos carboxílicos y las arcillas donde ocurre la sustitución isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  de las capas tetraédricas y del  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$  en las capas octaédricas, en el caso de las arcillas alófanas propias de suelos ándicos donde predomina la sustitución isomórfica del Si por el Al siendo la principal responsable de la alta CIC (11).



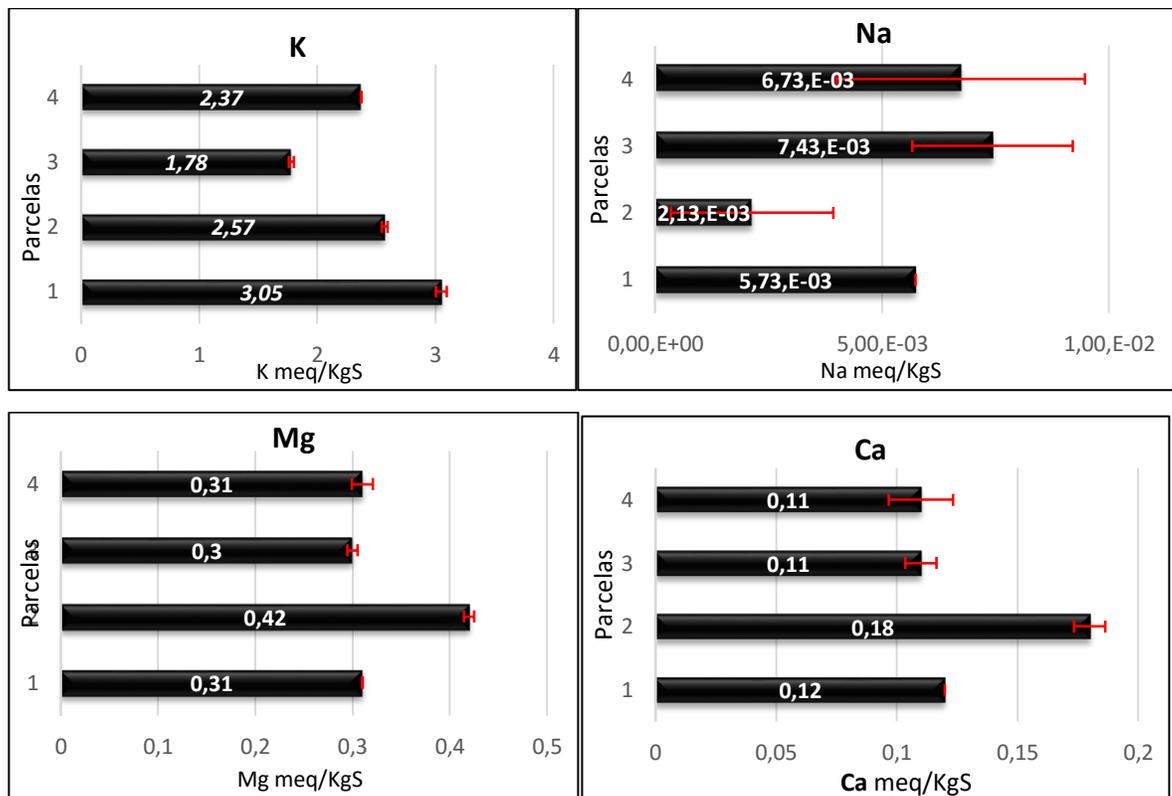
**Figura 8.** Capacidad de Intercambio Catiónico CIC

Las bases de cambio se encuentran en deficiencia exceptuando el potasio que se encuentra en exceso. Los bajos contenidos de calcio magnesio y sodio en suelos ácidos son causados por la acidez y el pH del suelo. El alto contenido de potasio refleja claramente la fertilización del suelo con agroquímicos que aportan los elementos mayores (N, P, K).

El calcio en el suelo se encuentra formando puentes entre arcillas y materia orgánica como catión intercambiable, este se pierde por lixiviación y erosión lo que se puede observar en los resultados obtenidos (figura 9) donde la concentración de Ca es menor con respecto al Mg, además el calcio se libera más fácilmente a la solución del suelo(11). El magnesio también se encuentra unido a la materia orgánica siendo uno de los cationes más abundantes. En este estudio se encontró una correlación altamente significativa **0.987\*\*** (anexo B tabla 3) con el magnesio es decir que a mayor contenido de calcio disponible aumenta el contenido de Mg disponible.

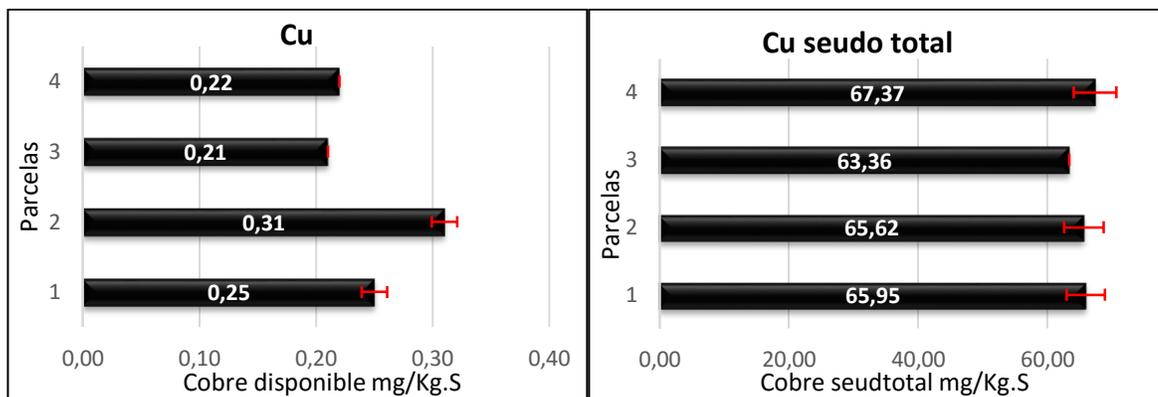
Además el magnesio reemplaza en las arcillas al aluminio en las capas octaédricas y se asocia con el hierro para formar minerales ferromagnéticos. Como se ve en la

tabla 2 se encontró que el hierro está en concentraciones elevadas y puede reaccionar con el Mg para formar los compuestos ya mencionados.



**Figura 9.** Bases de cambio K, Na, Mg y Ca

Para los iones metálicos la retención y disponibilidad en el suelo dependen fuertemente de la materia orgánica, del grado de humificación y el poder de formar complejos órganominerales. En suelos derivados de cenizas volcánicas donde predomina el contenido de  $Al^{3+}$  y  $Fe^{3+}$  y MO se ve limitada la disponibilidad del microelementos como Cu, Mn y Zn, además el antagonismo fuerte (11), que existe entre el Hierro y el Manganeso, Zinc y Cobre se ve reflejado en la concentración de estos metales (tabla 2) los cuales están en concentraciones muy bajas. En el caso del cobre disponible está por debajo del requerimiento mínimo para un suelo fértil en las cuatro parcelas estudiadas teniendo una correlación negativa aunque no significativa **-0.307** (anexo B tabla 3) con el porcentaje de materia orgánica implica que entre más %MO se tiene menor Cu disponible.



**Figura 10.** Cu disponible y seudototal

El cobre seudototal se encuentra en el rango de investigación recomendable para suelos ácidos agrícolas (50-150mg/Kg) según la tabla 1, encontrándose una correlación altamente significativa (0.464\*\*) con el %MOH implicando que el cobre se encuentra adsorbido en la materia orgánica impidiendo su liberación a la solución del suelo.

## 6.2 Fraccionamiento de la materia orgánica del suelo

Para determinar la influencia de las sustancias húmicas en el suelo, fue importante realizar el fraccionamiento de la MOS, obteniendo la MOH y MOF. Los resultados se encuentran en la tabla 3.

**Tabla 3.** Composición porcentual de la MOH y MOF del suelo

Característica	Parcela 1	Parcela 2	Parcela 3	Parcela 4
MOH (%)	60,33	45,42	43,79	57,23
MOF (%)	36,55	53,42	50,92	33,69

El proceso de humificación y la polimerización generan fracciones de MOS diferentes entre cada sistema productivo debido a la composición química de los

restos vegetales difiere entre cultivos. Por lo tanto el tipo de cultivo y el sistema de manejo afectan la concentración y calidad de AH y AF en el suelo (44). Los contenidos de MO en las cuatro muestras los porcentajes de MOH presentan diferencias significativas (anexo B tabla 2) esperando un comportamiento diferente en la adsorción de cobre

Como ya se ha discutido previamente en las propiedades físicas y químicas del suelo el contenido de MOH es muy importante para la fertilidad del suelo influyendo significativamente en muchas de las propiedades, además sirve para estabilidad del suelo y la materia orgánica humificada cumple con la función de amortiguar cambios de pH bruscos al usar distintos agroquímicos durante el ciclo de producción.

### 6.3 Adsorción de cobre en el suelo y en materia orgánica humificada, mediante isoterms

#### 6.3.1 Tiempo de equilibrio de adsorción de Cu en suelo ácido

El tiempo de equilibrio como se ve en la figura 10 se alcanzó aproximadamente a las 12 horas en los dos adsorbentes, garantizando la mayor adsorción de cobre.

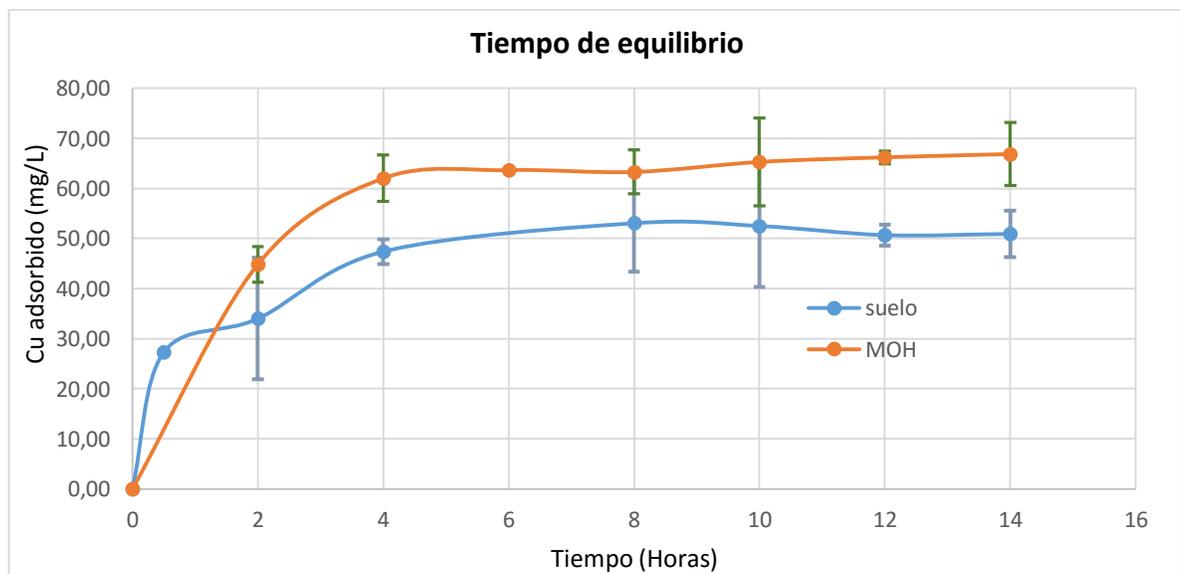


Figura 11. Tiempo de equilibrio del suelo y la MOH

### 6.3.2 Adsorción de cobre en el suelo y materia orgánica humificada

El procedimiento llevado a cabo permite encontrar la máxima capacidad de retención del cobre en el equilibrio de los adsorbentes.

Los datos obtenidos de la adsorción del cobre se resumen en la tabla 4.

**Tabla 4.** Resultados de la adsorción de Cu en suelo y MOH

I Parcela	III Cu Suministrado ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	IV Cu en Solución de equilibrio ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) C		V Cu Adsorbido ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) Q		VI %Adsorción (%)	
		Suelo	MOH	Suelo	MOH	Suelo	MOH
1 cultivada	100	1,54	0,95	84,56	90,47	84,56	90,47
	200	4,58	1,98	154,18	180,20	76,09	90,10
	300	5,68	3,69	241,35	263,07	80,45	87,69
	400	11,38	5,17	286,21	348,33	71,55	87,08
	500	14,78	12,33	352,17	376,67	70,43	75,33
2 cultivada	100	1,53	0,45	84,71	95,45	84,71	95,45
	200	3,07	1,78	169,33	182,17	84,66	91,08
	300	4,91	3,32	250,93	266,79	83,64	88,93
	400	7,17	4,50	328,34	354,98	82,08	88,74
	500	10,86	7,94	391,43	420,61	78,29	84,12
3 sin cultivar	100	0,48	1,10	95,25	88,96	95,25	88,96
	200	0,99	2,43	190,13	175,68	95,07	87,84
	300	3,92	5,58	260,85	244,23	86,95	81,41
	400	4,76	8,63	352,37	313,75	88,09	78,44
	500	7,77	13,69	422,33	363,11	84,47	72,62
4 sin cultivar	100	0,92	0,42	90,80	95,84	90,80	95,84
	200	2,49	0,73	175,06	192,69	87,53	96,34
	300	4,10	2,12	258,96	278,78	86,32	92,93
	400	6,19	3,66	338,08	363,78	84,52	90,86
	500	9,10	6,52	409,03	434,76	81,81	86,95

Los porcentajes de adsorción de cobre van desde 76,82 a 89,96 % y de 81,95 a 92,58% para suelo y materia orgánica respectivamente (tabla 5), estos porcentajes fueron menores que los encontrados en estudios previos en suelos ándicos de adsorción de Cu (45). Según las pruebas de significancia, existe diferencia

significativa entre los niveles de concentración suministrados y los adsorbentes, como se ve en el anexo C tabla 1 y 2, encontrándose que a concentraciones altas de cobre el suelo estaría saturando reflejándose en los bajos porcentajes de adsorción. En la materia orgánica también se encontró diferencias significativas y se ve más claro la tendencia de saturación a la concentración máxima.

**Tabla 5.** Promedio de adsorción en el suelo y la MO

*Promedio*

<i>parcela</i>	% de adsorción en suelo	% de adsorción en MO
1	76,82	86,13
2	82,68	89,67
3	89,96	81,85
4	86,19	92,58

Al comparar los dos adsorbentes como se muestra en la tabla 6 existen diferencias significativas en todos los casos siendo el porcentaje de adsorción superior en la MO exceptuando la parcela 3 donde se encontró mayor adsorción en el suelo en comparación a su MO, este cambio se puede deber al porcentaje de MOH de esta parcela, siendo inferior con respecto a las demás parcelas como se mostró en la tabla 3.

**Tabla 6.** Porcentaje de Adsorción de Cu en suelo y MOH

Suelo y MO	N	Subconjunto para alfa = 0.05				
		1	2	3	4	5
S-parcela 1	15	76,8162				
MOH-Parcela 1	15			86,1344	86,1344	
S-Parcela 2	15		82,6768	82,6768		
MOH-Parcela 2	15				89,6661	89,6661
S-Parcela 3	15				89,9637	89,9637
MOH-Parcela 3	15		81,8546			
S-Parcela 4	15			86,1944	86,1944	
MOH-Parcela 4	15					92,5850
Sig.		1,000	,648	,066	,052	,128

### 6.3.3 Isotermas de adsorción de cobre en suelo y materia orgánica

Los resultados obtenidos de adsorción se acoplaron a las isotermas propuestos por Freundlich. En las figuras 12 y 13 se representa la linealización de cada isoterma de adsorción de Cu en suelo y su MO conteniéndose una buena correlación en todos los casos tabla 7, conseguidas las ecuaciones lineales se pudo calcular las constantes de interés **K** y **n** tabla 8, siendo coherentes con los resultados obtenidos en suelos de otros autores (45).

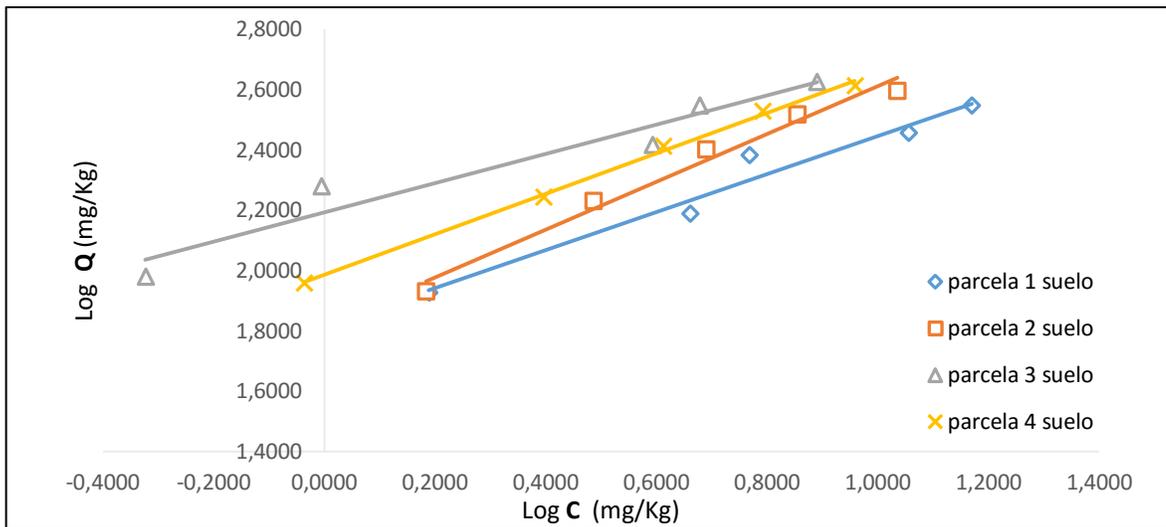


Figura 12. Isotermas de adsorción linealizadas para cobre en Suelo

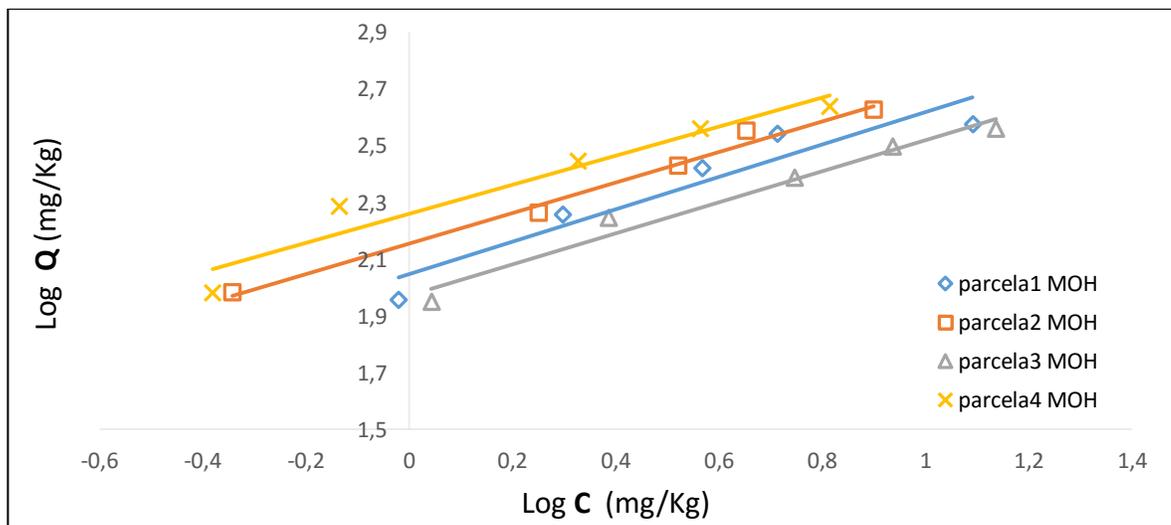


Figura 13. Isotermas de adsorción linealizadas para cobre en M.O.

**Tabla 7:** Ecuaciones de las isotermas de adsorción de Cu en suelo y MO

adsorbente	parcela	Ecuación	R <sup>2</sup>
suelo	1	$y = 0,6295x + 1,8163$	0,961
	2	$y = 0,794x + 1,8165$	0,9799
	3	$y = 0,4854x + 2,1915$	0,9387
	4	$y = 0,6713x + 1,9852$	0,9971
MOH	1	$y = 0,57x + 2,0482$	0,896
	2	$y = 0,5382x + 2,1546$	0,988
	3	$y = 0,5468x + 1,9725$	0,9692
	4	$y = 0,5114x + 2,2607$	0,9343

Tanto como la capacidad de adsorción y la fuerza de retención tiene diferencias significativas en cada adsorbente (anexo C tablas 3-6), siendo superior en la materia orgánica humificada indicando que en la MOH es la que aporta más a la adsorción y retención de cobre al formar complejos estables por su contenido de grupos quelatantes por ejemplo los ácidos carboxílicos (RCOOH) en comparación al suelo en general.

**Tabla 8.** Capacidad de adsorción **K** y fuerza de retención **n**

Parcelas	Capacidad (K)		Fuerza (n)	
	Suelo	MOH	Suelo	MOH
1	65,51	111,74	1,59	1,75
2	65,54	142,76	1,26	1,86
3	155.42	93,86	2,06	1,83
4	96.65	182,26	1,49	1,96

El grado de maduración de la materia orgánica es fundamental para los fenómenos de adsorción. Un porcentaje bajo de materia orgánica humificada en la parcela tres y una K menor indica que su grado maduración no es buena o está en proceso de

humificación por lo tanto la adsorción se puede atribuir a otras moléculas que se encuentran en el suelo, por otro lado al analizar la parcela dos también tiene un % MOH bajo (tabla 3) pero en este caso la capacidad de adsorción es alta en la MOH por lo cual se infiere que está lo suficientemente humificada.

La diferencia significativa que se encontró entre la K y n (Anexo C tablas 7 y 8) entre el suelo y la materia orgánica de cada parcela confirma que la composición de la MOH es tan compleja que puede variar por distintos factores por ejemplo si esta cultivado o no composición de arcillas con las cuales se generan los compuestos organominerales altamente estables, la forma y los distintos abonos que se usan para la fertilización.

## 7. Conclusiones

El suelo en estudio tiene altos contenidos de arena presentando textura franco arenosa y arenoso franco, un alto contenido de aluminio entre 5,92-7,20 siendo tóxico para el cultivo, la extrema acidez (pH 4,13-4,60) que presenta y las condiciones climáticas disminuyen la tasa de mineralización de la materia orgánica. La CIC alta (53,59-64,02 meq/100g) permite que los nutrientes pasen fácilmente a la solución del suelo.

El principal factor que influye en la adsorción de cobre es la MOH y su grado de humificación, un menor porcentaje de materia orgánica no permite una alta adsorción como se evidenció en la parcela tres donde predominó la adsorción de cobre por otras sustancias que componen el suelo

La parcela dos tiene el segundo contenido más bajo de materia orgánica humificada (45,42%) pero al observar el los porcentajes de adsorción este es más alto con respecto al suelo infiriendo así un mejor grado de humificación de la MO del suelo con respecto al suelo de la parcela tres.

Los porcentajes de adsorción fueron superiores al 70%, encontrándose una diferencia significativa en el último nivel de concentración sin afectar el ajuste de los datos a la isoterma de Freundlich, lo cual hace pensar que en concentraciones de cobre superiores los adsorbentes se empiezan saturar y por ende disminuir la capacidad de adsorción y fuerza de retención.

Al encontrar diferencias significativas de **K** y **n** entre el suelo y la materia orgánica humificada permite el uso tentativo para la mitigación en la contaminación de suelos por metales.

Este estudio refleja el uso inadecuado de agroquímicos en la zona de Gabriel López repercutiendo en la producción y economía de los campesinos sin contar con los riesgos de salud que se ven expuestos a la hora de la manipulación de los químicos usados.

Este trabajo abre las puertas a estudios posteriores que propongan niveles aceptables, de estudio o de intervención obligatoria para los suelos de Colombia para los distintos metales pesados.

## 8. Bibliografía

1. Brunetto G, Bastos de Melo GW, Terzano R, Del Buono D, Astolfi S, Tomasi N, et al. Copper accumulation in vineyard soils: Rhizosphere processes and agronomic practices to limit its toxicity. *Chemosphere*. 2016;162:293–307.
2. León Morales JM, Sepúlveda Jiménez G. El daño por oxidación causado por cobre y la respuesta antioxidante de las plantas. *Interciencia*. 0378-1844. 2012;37:805–11.
3. Ferreira LC, Scavroni J, da Silva JRV, Cataneo AC, Martins D, Boaro CSF. Copper oxychloride fungicide and its effect on growth and oxidative stress of potato plants. *Pestic Biochem Physiol*. 2014;112(1):63–9.
4. Contreras L, Mella D, Moenne A, Correa JA. Differential responses to copper-induced oxidative stress in the marine macroalgae *Lessonia nigrescens* and *Scytosiphon lomentaria* (Phaeophyceae). *Aquat Toxicol*. 2009;94(2):94–102.
5. Abat M, McLaughlin MJ, Kirby JK, Stacey SP. Adsorption and desorption of copper and zinc in tropical peat soils of Sarawak, Malaysia. *Geoderma*. 2012;175–176:58–63.
6. Limousin G, Gaudet J-P, Charlet L, Szenknect S, Barthès V, Krimissa M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl Geochemistry*. 2007;22:249–75.
7. Rodríguez FI, Botero JW, Patiño MP, Martínez SA. Unidos para lograr una cosecha con buen precio. *Rev papa*. 2017;41(1):19–21.
8. PÉREZ EH. Comportamiento, destino y variabilidad espacial de plaguicidas organofosforados en suelos ándicos del humedal de Calvache, Cauca, Colombia. Predicción de posible contaminación. Trabajo de grado para optar al título de doctor en Ciencias Químicas. Universidad del Valle; 2009.
9. Cabalceta G, D'ambrosio A, Bornemiza E. EVALUACION DE COBRE DISPONIBLE EN ANDISOLES E INCEPTISOLES DE COSTA RICA PLANTADOS DE CAFE. *Agron Costarric*. 1996;20(2):125–33.
10. Rueda G, Rodríguez J, Madriñán R. Metodologías para establecer valores de referencia de metales pesados en suelos agrícolas: Perspectivas para Colombia. *Acta agronómica*. 2011;60(3):203–18.
11. Orjuela HB, Mojica FS. Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo, Ciencia del Suelo principios básicos. Edición 2, editor. Bogota, D.C., Colombia; 2013. 220 p.

12. Mahecha Pulido J, Trujillo González J, Torres Mora M. Contenido de metales pesados en suelos agrícolas de la región Ariari, Departamento de Meta. Orinoquia. 2015;19(1):108–22.
13. Roqueme J, Pinedo JJ, Marrugo JL, Aparicio A. Metales Pesados en suelos agrícolas del valle medio y bajo del río Sinú, departamento de Cordoba. Memorias del II Semin Ciencias Ambient y gestión Ambient. 2014;106–12.
14. Armas-Espinel S, Hernández-Moreno JM, Muñoz-Carpena R, Regalado CM. Physical properties of “sorriba”-cultivated volcanic soils from Tenerife in relation to andic diagnostic parameters. Geoderma. 2003;117(3–4):297–311.
15. Broquen P, Lobartini JC, Candan F, Falbo G. Allophane, aluminum, and organic matter accumulation across a bioclimatic sequence of volcanic ash soils of Argentina. Geoderma. 2005;129(3–4):167–77.
16. Sánchez Espinosa JA, Rubiano Sanabria Y. Procesos Específicos De Formación En Andisoles, Alfisoles Y Ultisoles En Colombia. Rev EIA. 2015;12(571):85–97.
17. Matus F, Rumpel C, Neculman R, Panichini M, Mora ML. Catena Soil carbon storage and stabilisation in andic soils : A review. Catena. 2014;120:102–10.
18. Lizcano A, Herrera MC. Suelos derivados de cenizas volcánicas en colombia. Rev Int Desastr Nat Accid e Infraestruct Civ. 2006;6(2):167–98.
19. Ortega H, Benavides A, Arteaga R, Alejandro Z. Fitorremediación de suelos contaminados con metales pesados. 2012;112.
20. Mejía G. Aproximación teórica a la biosorción de metales pesados por medio de microorganismos Theoretical approximation to the biosorption of heavy metals using microorganisms. Med Vet y Zootec. 2006;(1):77–99.
21. Méndez P, Ramírez G, César A, Gutiérrez R, Alma D, García P. CONTAMINACIÓN Y FITOTOXICIDAD EN PLANTAS POR METALES PESADOS PROVENIENTES DE SUELOS Y AGUA. Trop Subtrop Agroecosystems. 2009;10(1):29–44.
22. Londoño Franco LF, Londoño Muñoz PT, Muñoz Garcia FG. Los Riesgos De Los Metales Pesados En La Salud Humana Y Animal. Biotecnología en el Sect Agropecu y Agroindustrial. 2016;14(2):145.
23. Cuberos E, Rodriguez AI, Prieto E. Niveles de Cromo y Alteraciones de Salud en una Población Expuesta a las Actividades de Curtiembres en Bogotá, Colombia. salud publica. 2009;11(112):278–89.
24. Andalucía C del MA de LJ de. “Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación.” 1999;257.

25. Orroño D. Acumulación de metales (cadmio, zinc, cobre, cromo, níquel y plomo) en especies del género *Pelargonium*: suministro desde el suelo, ubicación en la planta y toxicidad. 2002;118.
26. Paepe J De, Álvarez R. niveles de cobre disponibles en suelos de la región pampeana argentina. XIX Congr Latinoam LA Cienc DEL SUELO. 2012;(2010):2012.
27. Komárek M, Čadková E, Chrástný V, Bordas F, Bollinger JC. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environ Int.* 2010;36(1):138–51.
28. Karlsson T, Persson P, Skyllberg U. Complexation of copper(II) in organic soils and in dissolved organic matter - EXAFS evidence for chelate ring structures. *Environ Sci Technol.* 2006;40(8):2623–8.
29. Yruela I. Copper in plants. *Brazilian J Plant Physiol.* 2005;17(1):145–56.
30. Alexis S, Magdalena M. Estrés oxidativo, prooxidantes y enfermedad de Crohn. *Rev Med Chil.* 2006;95–100.
31. Martínez Valencia CX. ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ÁCIDOS HÚMICOS Y SU CONTRIBUCIÓN A LA MITIGACIÓN DEL CAMBIO CLIMÁTICO EN SUELOS ALTOANDINOS CON DIFERENTE USO. Trabajo de grado para optar al título de Magíster en Ciencias- Química. UNIVERSIDAD DEL CAUCA; 2013.
32. Martínez E, Fuentes JP, Acevedo E. Carbono orgánico y propiedades del suelo. *Rev la Cienc del suelo y Nutr Veg.* 2008;8:68–96.
33. Rey F, Susana D, Valencia V. ESTUDIO DE PROCESOS DE SEPARACIÓN DE CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> MEDIANTE EL EMPLEO DE ZEOLITAS. Trabajo de grado para optar al título de Máster Química sostenible. Universidad Politécnica de Valencia. Instituto de Tecnología Química; 2014.
34. Bermúdez Couso A, Fernández Calviño D, Pateiro Moure M, Nóvoa Muñoz JC, Simal Gándara J, Arias Estévez M. Adsorption and desorption kinetics of carbofuran in acid soils. *J Hazard Mater.* 2011;190(1–3):159–67.
35. Jalali M, Majeri M. Cobalt sorption-desorption behavior of calcareous soils from some Iranian soils. *Chemie der Erde - Geochemistry.* 2016;76(1):95–102.
36. Hinz C. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma.* 2001;99(3–4):225–43.

37. Páez LEC, Del Socorro Bravo Realpe I, Peinado FJM, Flores JCM. Adsorption of heavy metals in andisols, vertisols and humic acids. *Acta Agron.* 2015;64(1):61–71.
38. IGAC (Instituto Geográfico Agustín Codazzi). Métodos analíticos del laboratorio de suelos. sexta edic. Imprenta Nacional de Colombia, editor. Bogotá; 2006.
39. Hödrejärv H, Vaarmann A. Pseudo-total analysis for metallic elements in siliceous soil by acid digestion and flame atomic absorption spectrometry. *Anal Chim Acta.* 1999;396(2–3):293–301.
40. Enrique L, Páez C, Bravo S, José F, Peinado M, Carlos J, et al. Adsorción de metales pesados en Andisoles , Vertisoles y Ácidos Húmicos. *Acta Agroquim Ciencias del Suelo.* 2014;64:61–71.
41. 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. Universidad del Cauca; 2013.
42. Osorio NW. COMO INTERPRETAR LOS RESULTADOS DEL ANALISIS DE FERTILIDAD DEL SUELO. *Boletín del Manejo Integral del Suelo y la Nutrición Vegetal* 2012 p. 1–3.
43. Amésquita E, Calderon F, Guerrero R, Estrada G, Galiano F, Álvaro G, et al. fundamentos para la interpretacion de Análisis de suelos, Plantas y Aguas para riego. tercera. Bogota, D.C., Colombia: Sociedad Colombiana de la Ciencia del suelo; 2000. 324 p.
44. Flores JCM, Montoya JC, Realpe IB. Fraccionamiento y cuantificación de la materia orgánica en Andisoles bajo diferentes sistemas de producción. *Acta Agronómica.* 2014;62(4):333–43.
45. Arboleda, C. A., Martín, F.J., Bravo, I.S., y Pérez EH. Effect of Land Use on Adsorption and Fractionation of Copper in High Andean Andisols. *Asian J Chem.* 2015;Vol. 28(August):877–82.

## Anexo A

**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
<b>P</b>	mg/Kg	<5	5-15	15-30	30-45	>45
<b>S</b>	mg/Kg	<3	3-6	6-12	12-15	>15
<b>Fe</b>	mg/Kg	<10	10-25	25-50	50-100	>100
<b>Mn</b>	mg/Kg	<2,5	2,5-5	5-10	10-20	>20
<b>Cu</b>	mg/Kg	<0,5	0,5-1	1-3	3-5	>5
<b>Zn</b>	mg/Kg	<0,5	0,5-1,5	1,5-5	5-10	>10
<b>Ca</b>	meq/100g	<1	1-3	3-6	6-9	>9
<b>Mg</b>	meq/100g	<0,5	0,5-1,5	1,5-2,5	2,5-3	>3
<b>K</b>	meq/100g	<0,05	0,05-0,15	0,15-0,3	0,3-0,5	>0,5
<b>Na</b>	meq/100g	<0,5	0,5-1			>1
<b>Al</b>	meq/100g	<0,5	0,5-2			>2

Fuente: Laboratorio de Suelos Facultad de Ciencias Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín. Boletín del Manejo Integral del Suelo y la Nutrición Vegetal, Vol. 1 No. 6

**Tabla 2.** Rangos para interpretar la acidez del suelo

	Acidez extrema	Acidez fuerte	Acidez moderada	Acidez ligera	Neutralidad	Alcalinidad	Alcalinidad alta
<b>pH</b>	<5	5-5,5	5,5-6	6-6,5	6,5-7,3	7,3-8	>8

**Tabla 3.** Categorías del contenido de la MOS en función de la altitud y la temperatura

Altitud (m)	Temperatura (°C)	Categoría				
		Muy bajo	Bajo	Suficiente	Alto	Muy alto
<b>&lt;1000</b>	>24	<1	1-2	2-3	3-5	>5
<b>1000-2000</b>	18-24	<2	2-3	3-5	5-10	>10
<b>&gt;2000</b>	<18	<3	3-5	5-10	10-20	>20

## Anexo B

**Tabla 1.** Análisis estadístico propiedades de las muestras compuestas

Estadísticos descriptivos			
	Media	Desviación estándar	N
% HH	14,8594	1,18448	36
%Arena	71,3492	8,84013	36
%Arcilla	11,9358	3,27123	36
%Limos	16,7133	7,46377	36
densidad aparente	,5367	,06744	36
pH 1:1	4,4658	,20018	36
CIC (meq /100g)	58,6800	4,57726	36
%N	1,2483	,17220	36
acidez intercambiable (meq /100g)	7,7556	,56096	36
aluminio intercambiable (meq /100g)	6,7475	,52881	36
Acidez H+ (meq /100g)	1,0125	,37968	36
%C	38,0967	2,11245	36
%M.O	65,6775	3,63408	36
Na (meq /100g)	,005500	,0025750	36
K (meq /100g)	2,4435	,54107	36
Mg (meq /100g)	,3342	,05179	36
Ca (meq /100g)	,1275	,03074	36
P (mg/Kg)	88,8322	37,87291	36
S (mg/Kg)	4,8825	1,53972	36
Cu disponible (mg/Kg)	,2475	,04080	36
Fe (mg/Kg)	224,3356	36,58111	36
Mn (mg/Kg)	1,0728	,28986	36
Zn (mg/Kg)	,1633	,05787	36
Cu pseudo total (mg/Kg)	65,5750	2,67564	36
% MOH	51,7525	7,24445	36
% MOF	43,6450	8,75256	36

**Tablas 2.** Pruebas de comparaciones múltiples de las diferentes propiedades de muestras compuestas

% HH					
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
parcela 3	9	13,5511			
parcela 2	9		14,4600		
parcela 1	9			14,7833	
parcela 4	9				16,6433
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

densidad aparente				
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
parcela 2	9	,4767		
parcela 4	9	,4900		
parcela 1	9		,5500	
parcela 3	9			,6300
Sig.		,339	1,000	1,000

%Arena				
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
parcela 2	9	60,1667		
parcela 1	9		67,7033	
parcela 4	9			78,1067
parcela 3	9			79,4200
Sig.		1,000	1,000	,483

pH 1:1				
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
parcela 1	9	4,1267		
parcela 3	9		4,5667	
parcela 4	9		4,5700	
parcela 2	9			4,6000
Sig.		1,000	,754	1,000

%Arcilla				
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
parcela 3	9	9,0700		
parcela 4	9		11,0967	
parcela 2	9		11,3967	
parcela 1	9			16,1800
Sig.		1,000	,754	1,000

CIC (meq/100g)					
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
parcela 4	9	53,5900			
parcela 2	9		55,6100		
parcela 3	9			61,5000	
parcela 1	9				64,0200
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

%Limos				
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
parcela 4	9	10,7967		
parcela 3	9	11,5100		
parcela 1	9		16,1167	
parcela 2	9			28,4300
Sig.		,493	1,000	1,000

%N					
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
parcela 4	9	1,0600			
parcela 3	9		1,1033		
parcela 2	9			1,3867	
parcela 1	9				1,4433
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Continuación tabla 2. Pruebas de comparaciones múltiples de las diferentes propiedades de muestras compuestas

<b>P (mg/Kg)</b>				
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
parcela 3	9	53,9600		
parcela 4	9		81,8133	
parcela 2	9		84,1500	
parcela 1	9			151,1583
Sig.		1,000	,840	1,000

<b>Zn (mg/Kg)</b>				
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
parcela 3	9	,1000		
parcela 4	9		,1433	
parcela 1	9		,1600	
parcela 2	9			,2500
Sig.		1,000	,052	1,000

<b>S (mg/Kg)</b>				
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
parcela 2	9	3,4400		
parcela 3	9		4,3500	
parcela 4	9		4,6300	
parcela 1	9			7,1100
Sig.		1,000	,414	1,000

<b>Mn (mg/Kg)</b>			
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
parcela 3	9	,9067	
parcela 1	9	,9467	
parcela 4	9	,9467	
parcela 2	9		1,4911
Sig.		,624	1,000

<b>aluminio intercambiable (meq /100g)</b>				
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
parcela 2	9	5,9233		
parcela 1	9		6,9200	
parcela 3	9		6,9500	
parcela 4	9			7,1967
Sig.		1,000	,747	1,000

<b>Fe (mg/Kg)</b>			
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
parcela 3	9	202,8300	
parcela 4	9	207,7467	
parcela 1	9	209,8733	
parcela 2	9		276,8922
Sig.		,498	1,000

<b>Ca (meq /100g)</b>			
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
parcela 3	9	,1067	
parcela 4	9	,1100	
parcela 1	9	,1167	
parcela 2	9		,1767
Sig.		,066	1,000

<b>Cu pseudo total (mg/Kg)</b>			
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
parcela 3	9	63,3600	
parcela 2	9		65,6200
parcela 1	9		65,9500
parcela 4	9		67,3700
Sig.		1,000	,144

Continuación tabla 2. Pruebas de comparaciones múltiples de las diferentes propiedades de muestras compuestas

% MOH					
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
parcela 3	9	43,7900			
parcela 2	9		45,6600		
parcela 4	9			57,2300	
parcela 1	9				60,3300
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

Cu pseudo total (mg/Kg)			
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05	
		1	2
parcela 3	9	63,3600	
parcela 2	9		65,6200
parcela 1	9		65,9500
parcela 4	9		67,3700
Sig.		1,000	,144

Cu disponible (mg/Kg)				
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
parcela 3	9	,2100		
parcela 4	9	,2200		
parcela 1	9		,2500	
parcela 2	9			,3100
Sig.		,054	1,000	1,000

% MOF					
parcelas	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
parcela 4	9	33,6900			
parcela 1	9		36,5500		
parcela 3	9			50,9200	
parcela 2	9				53,4200
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000



**Tabla 3. Correlaciones de Pearson muestras del suelo compuestas**

	% HH	%Arena	%Arcilla	%Limos	D.A	pH 1:1	CIC	%N	acid inter	Al inte	%C	%M. O	Na	K	Mg	Ca	P	S	Cu dis	Fe	Mn	Zn	Cu pseudo total	% MOH	% MOF	
% HH	1	,059	,266	-,187	-,524**	,041	-,554'	-,284	-,090	,297	-,556'	-,556**	,171	,213	-,129	-,128	,201	,046	-,157	-,123	-,104	,039	,478**	,658'	-,760'	
Correlación de Pearson Sig. (bilateral)		,732	,117	,276	,001	,814	,000	,093	,603	,079	,000	,000	,318	,213	,455	,455	,240	,789	,359	,474	,546	,821	,003	,000	,000	
N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
%Arena	,059	1	-,572**	-,933**	,408'	,160	-,050	,769'	,668'	,735'	,415'	,414'	,648'	-,488'	-,761'	-,777'	-,393'	,093	,800'	,629'	,693'	,734'	-,005	,039	-,306	
Correlación de Pearson Sig. (bilateral)	,732		,000	,000	,013	,351	,771	,000	,000	,000	,012	,012	,000	,003	,000	,000	,018	,588	,000	,000	,000	,000	,977	,823	,070	
N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
%Arcilla	,266	-,572**	1	,240	-,053	,700'	,451'	,593'	,068	,016	-,717'	-,717**	-,049	,594'	-,020	,028	,707'	,564'	,147	,007	,043	,087	,161	,628'	-,430'	
Correlación de Pearson Sig. (bilateral)	,117	,000		,159	,758	,000	,006	,000	,694	,926	,000	,000	,778	,000	,907	,872	,000	,000	,392	,966	,801	,614	,347	,000	,009	
N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
%Limos	-,187	-,933**	,240	1	-,460**	,117	-,138	,651'	-,820'	-,877'	-,177	-,176	,746'	,317	,910'	,909'	,155	-,357'	,884'	,742'	,802'	,832'	-,065	-,321	,550'	
Correlación de Pearson Sig. (bilateral)	,276	,000	,159		,005	,495	,422	,000	,000	,000	,301	,304	,000	,059	,000	,000	,368	,032	,000	,000	,000	,000	,707	,056	,001	
N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
densidad aparente	-,524**	,408'	-,053	-,460**	1	-,134	,675'	-,215	,779'	,248	,519'	,517**	,530'	-,497'	-,511'	-,488'	-,225	,092	-,520'	-,426'	-,437'	-,643'	-,458**	-,273	,202	
Correlación de Pearson Sig. (bilateral)	,001	,013	,758	,005		,435	,000	,209	,000	,144	,001	,001	,001	,002	,001	,003	,187	,594	,001	,010	,008	,000	,005	,107	,238	
N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
pH 1:1	,041	,160	-,700**	,117	-,134	1	,688'	,606'	-,352'	-,246	,676'	,677**	-,077	,626'	,345'	,282	,698'	,848'	,030	,300	,312	,090	-,063	-,702'	,501'	
Correlación de Pearson Sig. (bilateral)	,814	,351	,000	,495	,435		,000	,000	,035	,147	,000	,000	,656	,000	,039	,095	,000	,000	,861	,075	,064	,602	,714	,000	,002	
N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
CIC (meq /100g)	-,554**	-,050	,451**	-,138	,675**	,688'	1	,371'	,580'	,201	,004	,003	,081	,136	-,419'	-,365'	,301	,490'	-,204	-,380'	-,299	-,409'	-,478**	,110	,021	
Correlación de Pearson Sig. (bilateral)	,000	,771	,006	,422	,000	,000		,026	,000	,240	,980	,985	,638	,429	,011	,028	,075	,002	,234	,022	,076	,013	,003	,523	,903	
N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36

Continuación tabla 3. Correlaciones de Pearson muestras del suelo compuestas

		% HH	%Aren a	%Arcilla	%Limos	D.A	pH 1:1	CIC	%N	acid inter	Al inte	%C	%M.O	Na	K	Mg	Ca	P	S	Cu dis	Fe	Mn	Zn	Cu pseud o total	% MOH	% MOF	
%N	Correlación de Pearson	-.284	-.769**	.593**	.651**	-.215	.606*	.371*	1	-.422*	.550*	-.578**	-.578**	.536*	.670*	.508*	.542*	.577*	.370*	.742*	.474*	.422*	.641*	.083	.196	.135	
	Sig. (bilateral)	.093	.000	.000	.000	.209	.000	.026		.010	.001	.000	.000	.001	.000	.002	.001	.000	.026	.000	.004	.010	.000	.631	.251	.434	
	N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
acidez intercambiable (meq/100g)	Correlación de Pearson	-.090	.668**	.068	-.820**	.779*	-.352*	.580*	-.422*	1	.759*	.209	.208	.781*	-.296	.908*	.870*	-.024	.441*	.874*	.801*	.791*	.909*	-.217	.230	-.370*	
	Sig. (bilateral)	.603	.000	.694	.000	.000	.035	.000	.010		.000	.221	.224	.000	.080	.000	.000	.891	.007	.000	.000	.000	.000	.204	.176	.026	
	N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
aluminio intercambiable (meq/100g)	Correlación de Pearson	.297	.735**	.016	-.877**	.248	-.246	.201	.550*	.759*	1	.003	.002	.617*	-.073	.908*	.882*	.039	.513*	.856*	.781*	.762*	.841*	.085	.493*	.682*	
	Sig. (bilateral)	.079	.000	.926	.000	.144	.147	.240	.001	.000		.985	.991	.000	.674	.000	.000	.822	.001	.000	.000	.000	.000	.623	.002	.000	
	N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
%C	Correlación de Pearson	-.556*	.415*	-.717**	-.177	.519*	.676*	.004	-.578*	.209	.003	1	1.000*	.147	.786*	-.081	-.122	.722*	.574*	-.308	-.073	-.034	-.393*	-.465**	.857*	.671*	
	Sig. (bilateral)	.000	.012	.000	.301	.001	.000	.980	.000	.221	.985		.000	.393	.000	.639	.478	.000	.000	.068	.674	.846	.018	.004	.000	.000	
	N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
%M.O	Correlación de Pearson	-.556*	.414*	-.717**	-.176	.517*	.677*	.003	-.578*	.208	.002	1.000*	1	.146	.786*	-.080	-.121	.722*	.575*	-.307	-.072	-.032	-.393*	-.464**	.858*	.672*	
	Sig. (bilateral)	.000	.012	.000	.304	.001	.000	.985	.000	.224	.991	.000		.396	.000	.644	.481	.000	.000	.069	.678	.851	.018	.004	.000	.000	
	N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
Na (meq/100g)	Correlación de Pearson	.171	.648**	-.049	-.746**	.530*	-.077	.081	.536*	.781*	.617*	.147	.146	1	-.373*	.656*	.640*	-.103	.361*	.796*	.538*	.678*	.695*	.238	.187	-.371*	
	Sig. (bilateral)	.318	.000	.778	.000	.001	.656	.638	.001	.000	.000	.393	.396		.025	.000	.000	.550	.031	.000	.001	.000	.000	.161	.274	.026	
	N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36

Continuación de tabla 3. Correlaciones de Pearson muestras del suelo compuestas

	% HH	%Arena	%Arcilla	%Limos	D.A	pH 1:1	CIC	%N	acid inter	Al inte	%C	%M.O	Na	K	Mg	Ca	P	S	Cu dis	Fe	Mn	Zn	Cu pseudo total	% MOH	% MOF	
K (meq /100g)	Correlación de Pearson	,213	-,488**	,594**	,317	-	,136	,670**	-,296	-,073	-	-	-	1	,179	,227	,642**	,522**	,421*	,145	,146	,411*	,272	,606**	-	
	Sig. (bilateral)	,213	,003	,000	,059	,002	,000	,429	,000	,080	,674	,000	,000	,025	,297	,184	,000	,001	,010	,398	,395	,013	,109	,000	,021	
	N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
Mg (meq /100g)	Correlación de Pearson	-,129	-,761**	-,020	,910**	-,511**	,345*	,419*	,508**	-,908**	-,908**	-,081	-,080	,179	1	,987**	-,029	,463**	,918**	,870**	,823**	,916**	,121	,417*	,588**	
	Sig. (bilateral)	,455	,000	,907	,000	,001	,039	,011	,002	,000	,000	,639	,644	,000	,297	,000	,866	,004	,000	,000	,000	,000	,482	,011	,000	
	N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
Ca (meq /100g)	Correlación de Pearson	-,128	-,777**	,028	,909**	-,488**	,282	,365*	,542**	-,870**	-,882**	-,122	-,121	,227	,987**	1	-,010	-,413*	,924**	,828**	,788**	,916**	,085	-,372*	,555**	
	Sig. (bilateral)	,455	,000	,872	,000	,003	,095	,028	,001	,000	,000	,478	,481	,000	,184	,000	,953	,012	,000	,000	,000	,000	,620	,025	,000	
	N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
P (mg/Kg)	Correlación de Pearson	,201	-,393*	,707**	,155	-,225	,698**	,301	,577**	-,024	,039	-,722**	-,722**	-,103	,642**	-,029	-,010	1	,605**	,175	,008	-,016	,164	,317	,625**	-,435**
	Sig. (bilateral)	,240	,018	,000	,368	,187	,000	,075	,000	,891	,822	,000	,000	,550	,000	,866	,953	,000	,308	,965	,925	,339	,059	,000	,008	
	N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
S (mg/Kg)	Correlación de Pearson	,046	,093	,564**	-,357*	,092	-,848**	,490**	,370*	,441**	,513**	-,574**	-,575**	,361*	,522**	-,463**	-,413*	,605**	1	-,242	-,325	-,456**	-,272	,374*	,709**	-,597**
	Sig. (bilateral)	,789	,588	,000	,032	,594	,000	,002	,026	,007	,001	,000	,000	,031	,001	,004	,012	,000	,155	,053	,005	,108	,025	,000	,000	
	N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
Cu disponible (mg/Kg)	Correlación de Pearson	-,157	-,800**	,147	,884**	-,520**	,030	-,204	,742**	-,874**	-,856**	-,308	-,307	,421*	,918**	,924**	,175	-,242	1	,804**	,771**	,958**	,086	-,184	,428**	
	Sig. (bilateral)	,359	,000	,392	,000	,001	,861	,234	,000	,000	,000	,068	,069	,000	,010	,000	,308	,155	,000	,000	,000	,000	,618	,284	,009	
	N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
Fe (mg/Kg)	Correlación de Pearson	-,123	-,629**	,007	,742**	-,426**	,300	-,380*	,474**	-,801**	-,781**	-,073	-,072	,538**	,145	,870**	,828**	,008	-,325	,804**	1	,664**	,790**	,289	-,353*	,502**
	Sig. (bilateral)	,474	,000	,966	,000	,010	,075	,022	,004	,000	,000	,674	,678	,001	,398	,000	,000	,965	,053	,000	,000	,000	,088	,035	,002	
	N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36

Continuación de tabla 3. Correlaciones de Pearson muestras de suelo compuestas

		% HH	%Arena	%Arcilla	%Limos	D.A	pH 1:1	CIC	%N	acid inter	Al inte	%C	%M.O	Na	K	Mg	Ca	P	S	Cu dis	Fe	Mn	Zn	Cu pseudo total	% MOH	% MOF
Mn (mg/Kg)	Correlación de Pearson	-,104	-,693**	,043	,802**	-,437**	,312	-,299	,422*	-,791**	-,762**	-,034	-,032	-,678**	,146	,823**	,788**	-,016	-,456**	,771**	,664**	1	,732**	,048	-,367*	,510**
	Sig. (bilateral)	,546	,000	,801	,000	,008	,064	,076	,010	,000	,000	,846	,851	,000	,395	,000	,000	,925	,005	,000	,000		,000	,782	,028	,001
	N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
Zn (mg/Kg)	Correlación de Pearson	,039	-,734**	,087	,832**	-,643**	,090	-,409*	,641**	-,909**	-,841**	-,393*	-,695**	-,411*	,916**	,916**	,164	-,272	,958**	,790**	,732**	1	,231	-,099	,309	
	Sig. (bilateral)	,821	,000	,614	,000	,000	,602	,013	,000	,000	,000	,018	,018	,000	,013	,000	,000	,339	,108	,000	,000	,000		,175	,565	,066
	N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
Cu pseudo total (mg/Kg)	Correlación de Pearson	,478**	-,005	,161	-,065	-,458**	-,063	-,478**	,083	-,217	,085	-,465**	-,464**	,238	,272	,121	,085	,317	,374*	,086	,289	,048	,231	1	,403*	-,398*
	Sig. (bilateral)	,003	,977	,347	,707	,005	,714	,003	,631	,204	,623	,004	,004	,161	,109	,482	,620	,059	,025	,618	,088	,782	,175		,015	,016
	N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
% MOH	Correlación de Pearson	,658**	,039	,628**	-,321	-,273	-,702**	,110	,196	,230	,493**	-,857**	-,858**	,187	,606**	-,417*	-,372*	,625**	,709**	-,184	-,353*	-,367*	-,099	,403*	1	-,944**
	Sig. (bilateral)	,000	,823	,000	,056	,107	,000	,523	,251	,176	,002	,000	,000	,274	,000	,011	,025	,000	,000	,284	,035	,028	,565	,015		,000
	N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
% MOF	Correlación de Pearson	-,760**	-,306	-,430**	,550**	,202	,501**	,021	,135	-,370*	-,682**	,671**	,672**	-,371*	-,384*	,588**	,555**	-,435**	-,597**	,428**	,502**	,510**	,309	-,398*	-,944**	1
	Sig. (bilateral)	,000	,070	,009	,001	,238	,002	,903	,434	,026	,000	,000	,000	,026	,021	,000	,000	,008	,000	,009	,002	,001	,066	,016	,000	
	N	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36

\*\* La correlación es significativa en el nivel 0,01 (bilateral).

\* La correlación es significativa en el nivel 0,05 (bilateral).

## Anexo C

**Tabla 1.** Porcentaje de adsorción en suelo por niveles de concentración

dosis Cu	N	Subconjunto para alfa = 0.05		
		1	2	3
500,00	12	78,7486		
400,00	12	81,5621	81,5621	
300,00	12		84,3406	84,3406
200,00	12		86,0868	86,0868
100,00	12			88,8259
Sig.		,247	,080	,083

**Tabla 2.** Porcentaje de adsorción en MOH por niveles de concentración

dosis Cu	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
500,00	12	79,7578			
400,00	12		86,2810		
300,00	12		87,9304	87,9304	
200,00	12			91,1500	91,1500
100,00	12				92,6812
Sig.		1,000	,394	,099	,428

**Tabla 3.** Capacidad de adsorción K en suelo por parcela

suelo	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
		1	2	3	4
Duncan <sup>a</sup> parcela 1	3	65,5089			
parcela 2	3		65,5390		
parcela 4	3			96,6496	
parcela 3	3				155,4175
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000

**Tabla 4. Fuerza de retención n en suelo por parcela**

	suelo	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
			1	2	3	4
Duncan <sup>a</sup>	parcela 2	3	1,2594			
	parcela 4	3		1,4896		
	parcela 1	3			1,5886	
	parcela 3	3				2,0602
	Sig.			1,000	1,000	1,000

**Tabla 5. Capacidad de adsorción K en MOH por parcela**

	Materia Organica	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
			1	2	3	4
Duncan <sup>a</sup>	MO 3	3	93,8635			
	MO 1	3		111,7378		
	MO 2	3			142,7579	
	MO 4	3				182,2636
	Sig.			1,000	1,000	1,000

**Tabla 6. Fuerza de retención n en MOH**

	Materia Organica	N	Subconjunto para alfa = 0.05			
			1	2	3	4
Duncan <sup>a</sup>	MO 1	3	1,7544			
	MO 3	3		1,8288		
	MO 2	3			1,8580	
	MO 4	3				1,9554
	Sig.			1,000	1,000	1,000

**Tabla 7.** Capacidad de adsorción comparación entre suelo y MOH

Suelo y MO	N	Subconjunto para alfa = 0.05							
		1	2	3	4	5	6	7	8
S-parcela 1	3	65,5089							
MOH-Parcela 1	3					111,7378			
S-Parcela 2	3		65,5390						
MOH-Parcela 2	3						142,7579		
S-Parcela 3	3							155,4175	
MOH-Parcela 3	3			93,8635					
S-Parcela4	3				96,6496				
MOH-Parcela 4	3								182,2636
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

**Tabla 8.** Fuerza de retención comparación entre suelo y MOH

Suelo y MO	N	Subconjunto para alfa = 0.05							
		1	2	3	4	5	6	7	8
S-parcela 1	3			1,5886					
MOH-Parcela 1	3				1,7544				
S-Parcela 2	3	1,2594							
MOH-Parcela 2	3						1,8580		
S-Parcela 3	3								2,0602
MOH-Parcela 3	3					1,8288			
S-Parcela4	3		1,4896						
MOH-Parcela 4	3							1,9554	
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000