

**EVALUACIÓN DE LA PRESENCIA DE ALÓFANOS EN DOS SUELO DEL
DEPARTAMENTO DEL CAUCA.**

EMILSE MIREYA CAMPO MUÑOZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2006**

**EVALUACIÓN DE LA PRESENCIA DE ALÓFANOS EN DOS SUELO DEL
DEPARTAMENTO DEL CAUCA.**

EMILSE MIREYA CAMPO MUÑOZ

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial
para optar a el título de Química**

Directora: M.Sc. ISABEL BRAVO REALPE

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2006**

Nota de Aceptación

**Directora: Isabel Bravo Realpe
M.Sc**

**Jurado: Fabio Cabezas
Doctor**

**Jurado: Cruz Marina Torres C.
M.Sc**

Fecha de sustentación: Popayán, Septiembre 15 de 2006

DEDICATORIA

*A Lilia Muñoz, a la certeza de su amor y de su fe
en lo que cree, en lo que hace y en lo que espera,
a su entrega sin límites y sin miserias;
a su abnegación y disposición constante y sin tregua;
a su paciencia, a su sencillez y a su alegría
con la que a diario nos alimenta con amor! que es
finalmente lo que llena todos los espacios y nos invade
completamente.*

***A mi hijo lindo que es quien me da la fortaleza, el amor y
la alegría para seguir adelante y para cada día ser mejor,
quien es mi razón de vivir.***

AGRADECIMIENTOS

Le doy gracias primero que todo a **Dios** por permitirme y darme la fortaleza para realizar y llevar a término este gran trabajo.

A mi madre Lilia Teresa Muñoz quien con su esfuerzo y fortaleza permitió terminar esta etapa de mi vida, a mi Hijo Sebastián Galíndez, a mi hermana Maritza, a mis hermanos, Orlando y Wilmar, a todos ellos por su apoyo y colaboración en la concreción de mis objetivos y aspiraciones, también les agradezco el interés y la preocupación que siempre mantuvieron sobre mi trabajo. A mi hijo Sebastián además por entender mis ausencias y el limitado tiempo que le pude dedicar durante todo este tiempo.

Estoy profundamente agradecida con mi Directora; Isabel Bravo por su paciencia apoyo, dirección, entrega sin tregua, por sus enseñanzas y aportes a mi formación académica y profesional.

Agradezco a mis jurados, la profesora Cruz Marina y el profesor Fabio Cabezas por la paciencia y por el tiempo dedicado y a los profesores que ayudaron en mi formación.

Al Dr. Raúl Zapata y a la Química Lina Marcela Hoyos quienes me colaboraron para la obtención de mis resultados en el Laboratorio de suelos de la Universidad Nacional de Medellín.

A mis amigos: María Fernanda Medina, Humar Ávila, Arcadio Pepicano, Obeimar Burbano, y Paola Zarama por su apoyo y gran amistad.

A mis compañeros del grupo de Agroquímica por su amistad y por que siempre estuvieron dispuestos a colaborarme.

Finalmente a todos mis compañeros de carrera por la amistad que me brindaron

CONTENIDO

	Pág
RESUMEN	15
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	16
2. OBJETIVOS	17
3. FUNDAMENTO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	18
3.1. ANDISOLES Y / O ANDOSOLES	18
3.2. ALÓFANO Y CONSTITUYENTES COMO ALÓFANO	19
3.2.1. Formación de suelos alofánicos	21
3.2.2. Transformación del alófano	27
3.2.3. Características y propiedades de suelos con alófano	27
3.2.3.1. Interacción con La Materia Orgánica	28
3.2.3.2. Adsorción del Fósforo	29
3.2.3.3. Adsorción del Sulfato	29
3.2.4. Propiedades físicas de los alófanos	29
3.2.5. Propiedades espectroscópicas	30
3.2.6. División o tipos de suelos alofánicos	30
3.2.7. Extracción y estimación de alófanos	31
3.3. EL ALUMINIO DEL SUELO	32
3.3.1. Aluminio en la solución del suelo	32
3.3.2. El aluminio intercambiable	32
3.3.3. Influencia de la Acidez total sobre el fósforo en los suelos	34
3.4. FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA BASADA EN ATOMIZACION CON LLAMA	36
3.4.1. Atomización de la muestra	36
3.4.2. Fuentes de espectros	37
3.4.3. Atomización con llama	37
3.4.4. Atomizadores de llama	37
3.4.5. Curvas de calibración	38
3.5. SISTEMA DE ANÁLISIS EN SPECTROQUANT	38
3.5.1. Fotometría	38
3.5.2. El Spectroquant	39
3.5.2.1. Kits de ensayo fotométrico	39
3.5.2.2. Intervalo de medida	40
3.5.2.3. Influencia del pH	41
3.5.2.4. Influencia de la temperatura	41

3.4.2.5. Colorimetría de laca de color resultante de cromoazurol S y Aluminio	42
4. METODOLOGÍA	44
4.1. UBICACIÓN GEOGRÁFICA Y TOMA DE MUESTRA	44
4.2. ANÁLISIS FÍSICOS Y QUÍMICOS DE LAS MUESTRAS DE SUELO	45
4.2.1. Análisis físicos	45
4.2.1.1. Humedad	45
4.2.1.2. Densidad real	46
4.2.1.3. Textura	46
4.2.2. Análisis Químicos	47
4.2.2.1. pH	47
4.2.2.2. Determinación de la materia orgánica	47
4.2.2.3. Determinación de nitrógeno	47
4.2.2.4. Acidez y aluminio intercambiable	48
4.2.2.5. Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico y Bases de Cambio	49
4.2.2.6. Determinación de fósforo	49
4.3. EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ALÓFANO	50
4.3.1. Prueba cualitativa de la presencia de alófanos	50
4.3.2. Extracción del alófano	50
4.3.3. Caracterización del alófano	53
4.3.3.1. Determinación de la relación Al /Si	53
4.3.3.1.1. Determinación de aluminio por Espectrofotometría de Absorción Atómica	53
4.3.3.1.2. Metodología para la determinación de aluminio mediante la técnica Espectrofotométrica en Spectroquant	54
4.3.3.1.3. Determinación de Silicio	57
4.3.3.2. Determinación de hierro	57
4.3.3.2.1. Determinación de Hierro por EAA	57
4.3.3.2.2. Determinación de Hierro por fometría	58
4.3.3.3. Evaluación de grupos funcionales por espectrofotometría IR	60
4.3.3.4. Evaluación de Alófanos por microscopia electrónica de Transmisión	61
4.3.3.5. Tratamiento estadístico de los resultados	61
5. RESULTADOS	62
5.1. ANALISIS FISICOS Y QUÍMICOS DEL SUELO	62
5.2. EVALUACIÓN CUALITATIVA DE LA PRESENCIA DE ALOFANOS EN LOS TRES TIPOS DE SUELOS	67
5.3. EXTRACCIÓN DE ALÓFANOS	67
5.4. CARACTERIZACIÓN DE ALOFANOS	70
5.4.1. Determinación de aluminio	71

5.4.1.1. Evaluación de aluminio mediante Espectrofotometría por Spectroquant	73
5.4.1.2 Evaluación de aluminio mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica	74
5.4.2. Determinación de silicio por Espectrofotometría de Absorción Atómica	75
5.4.3. Determinación de hierro	76
5.4.3.1. Determinación de Fe por EAA	76
5.4.3.2. Determinación de Fe por colorimetría	77
5.4.4. Cuantificación de alófanos en los dos tipos de suelos por espectrofotometría de absorción atómica	78
5.4.5. Cuantificación de alófanos en los dos tipos de suelos por espectrofotometría en Spectroquant y colorimetría	84
5.4.6. Evaluación de grupos funcionales por espectrofotometría IR	86
5.4.7. Análisis de Alófanos por Microscopía Electrónica de Transmisión en un Electrón Microscope JEM – 1200 EX JEOL	93
5.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	95
5.5.1. Evaluación de correlaciones lineales	96
5.5.2. Pruebas no paramétricas de Mann-Whitney y análisis de varianza (ANOVA)	101
5.5.2.1. Comparación de los contenidos de Al Fe y Si para los dos suelos	101
5.5.2.2. Análisis estadístico para los tratamientos: Oxalato y Ditionito Citrato	102
5.5.2.3. Efecto de la digestión sobre los contenidos de Al y Fe y Si	103
5.5.2.4. Contenido de Alófanos en los dos tipos de suelos	105
6. CONCLUSIONES	106
APORTE DEL TRABAJO	108
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
ANEXO	114
Anexo1	114
Anexo2	115

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Parámetros para la determinación de Aluminio por EAA	53
Tabla 2. Parámetros para la determinación de Silicio por EAA	57
Tabla 3. Parámetros para la determinación de Hierro por EAA	58
Tabla 4. Análisis físicos y químicos de las muestras de suelo	63
Tabla 5 Resultados de pH de suelo prueba cualitativa de presencia de alófanos	67
Tabla 6. Curva de calibración en Espectrofotometría de Absorción Atómica	71
Tabla 7. Curva de calibración en Spectroquant	72
Tabla 8. Influencia de la filtración en la concentración de Al de una solución	73
Tabla 9. Contenidos de Al en extractos de Oxalato y Ditionito en muestras de dos suelos determinado mediante Espectrofotometría en Spectroquant en sobrenadante	74
Tabla 10. Contenidos de Al en extractos de Oxalato y Ditionito en muestras de dos suelos determinado mediante EAA previa filtración	75
Tabla 11. Contenidos de Al en extractos de Oxalato y Ditionito en muestras de dos suelos determinado mediante EAA previa centrifugación	75
Tabla 12. Contenidos de Al en extractos de Oxalato y Ditionito Citrato digeridos determinado mediante EAA previa centrifugación	75
Tabla 13. Contenidos de Si en extracto de oxalato ácido	76
Tabla 14. Contenidos de Fe en extractos de Oxalato y Ditionito Citrato	77
Tabla 15. Curva de calibración por colorimetría - visible	77
Tabla 16. Contenido de Fe en extracto de Ditionito Citrato determinado por Colorimetría	78
Tabla 17. Contenidos de Al Si Fe y Porcentaje de alófono estimado (EAA)	79
Tabla 18. Valores de la relación Fe_o/Fe_d y Al_d/Al_o en los dos suelos	83
Tabla 19. Contenidos de Al Si Fe y Porcentaje de alófono estimado (determinación por Colorimetría y Espectrofotometría en Spectroquant)	84
Tabla 20. Valores de la relación $\%Al_o + 0.5\%Fe_o$ en los dos suelos	100
Tabla 21. Prueba de Mann-Whitney: Contenidos de Al Si y Fe en dos suelos	101
Tabla 22. ANOVA de un factor: Contenidos de Al Si y Fe en los dos suelos	102
Tabla 23. Prueba de Mann-Whitney para tratamientos	103

Tabla 24. ANOVA de un factor para tratamientos	103
Tabla 25. Prueba de Mann-Whitney (digestados)	105
Tabla 26. ANOVA de un factor (Digestados)	104
Tabla 27. Prueba de Mann-Whitney para alófano en suelos	105
Tabla 28. ANOVA de un factor para alófano en suelos	105

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Diagrama de la meteorización del alófono	24
Figura 2. Representación del intervalo de medida en un fotómetro	41
Figura 3. Compuesto de adsorción (laca coloreada) de Alizarina S y el aluminio	43
Figura 4. Ubicación del corregimiento de Cuatro Esquinas. Mapa del municipio del Tambo	45
Figura 5. Diagrama de la extracción de Aluminio, Hierro y Silicio extractable con oxalato ácido de amonio	51
Figura 6. Diagrama para la extracción de Aluminio, Hierro Extractable con Ditionito citrato	52
Figura 7. Spectroquant Nova 60	54
Figura 8. Estructura del compuesto Cromazurol S - Al	55
Figura 9. Diagrama de la determinación de aluminio en Spectroquant NOVA 60	56
Figura 10. Diagrama de Hierro Extractable con ditionito citrato bicarbonato	59
Figura 11. Diagrama de la determinación del Fe por Colorimetría	60
Figura 12. Curva de calibración en Espectrofotometría de Absorción Atómica	71
Figura 13. Curva de calibración en Spectroquant celda 10 mm	72
Figura 14. Curva de calibración para Fe por colorimetría en un Spectronic 21	78
Figura 15. Resultados de los contenidos de Al, Si y Fe extraídos con oxalato ácido de los suelos No. 1 y 2	80
Figura 16. Resultados de los contenidos de Al y Fe extraídos con ditionito citrato de los suelos No. 1 y 2	80
Figura 17. Resultados de los contenido de aluminio de alófono, de $(Al_o - Al_d)$ de los suelos No. 1 y 2	81
Figura 18. Resultados de los contenido de alófono de un 100% de alófono de los suelos No. 1 y 2	81
Figura 19. Representación esquemática de la adsorción por alófonos	85
Figura 20. Espectro IR suelo 1 dispersado con ultrasonido en medio ácido	87
Figura 21. Espectro IR suelo 1 dispersado con ultrasonido en medio básico	88
Figura 22. Espectro IR suelo 1 extracción con oxalato ácido	89
Figura 23. Espectro IR suelo 2 dispersado con ultrasonido en medio ácido	90

Figura 24. Espectro IR suelo 2 dispersado con ultrasonido en medio básico	90
Figura 25. Espectro IR suelo 2 extracción con oxalato ácido	92
Figura 26. Microfotografía de partículas de alofanos (x 15000)	93
Figura 27. Microfotografía de partículas de alofanos (A x 20K y B x 30K)	93
Figura 28. Microfotografía de partículas de alofanos e imogolita (x 10K)	94
Figura 29. Microfotografía de partículas de alofanos e imogolitas (x 20K)	94
Figura 30. Microfotografía de partículas de alofanos e imogolitas (x 10K)	95
Figura 31. Relación entre el contenido de alófono y el silicio extraído con oxalato ácido (Si_o) en el horizonte A, para el suelo 1	96
Figura 32. Relación entre el contenido de alófono y el Silicio extraído con oxalato ácido (Si_o) en el horizonte A, para el suelo 2	97
Figura 33. Relación entre el contenido de alófono y el aluminio extraído con oxalato (Al_o) en el horizonte A, para el suelo 2	98
Figura 34. Relación entre el contenido de alófono y el $pH_{NaF(1N)}$ en el horizonte A, para el suelo 1	98
Figura 35. Relación entre el contenido de alófono y el $pH_{NaF(1N)}$ en el horizonte A, para el suelo 2	99
Figura 36. Relación entre el contenido de alófono y ($Al_o + 0.5Fe_o$) en el horizonte A, para el suelo 1	100
Figura 37. Relación entre el contenido de alófono y ($Al_o + 0.5Fe_o$) en el horizonte A, para el suelo 2	101

ACRÓNIMOS

Abs: Absorbancia

Al: Aluminio

Al_d: Aluminio extraído con ditionito

Al_o: Aluminio Extraído con Oxalato ácido de amonio

BC: Bases de cambio

Ca: Calcio

Ca/Mg: Relación Calcio / magnesio

CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico

CICE: Capacidad de Intercambio catiónico efectiva

Cl: Cloro

CRC: Corporación Autónoma Regional del Cauca

Cr: Cromo

C/N: Relación Carbono Nitrógeno

DTPA: Ácido Etilendiaminopentacético

EAT: Espectroscopia de Absorción Atómica

EDTA: Ácido Eetilendiamino-tetraacético

F: Fluor

Fe: Hierro

Fe_d: Hierro extraído con ditionito citrato

Fe_o: Hierro extraído con oxalato ácido de amonio

GEA: Grupo de Estudios Ambientales

H: Hidrógeno

HA: Ácidos Húmicos

HF: Ácidos Fúlvicos

IGAC: Instituto Geográfico Agustín Codazzi

K: Potasio

L: Litro

mg: miligramos

Mg: Magnesio

M.O: Materia Orgánica

Mn: Manganeseo

mm: milímetros

N: Nitrógeno

Na: Sodio

nm: nanómetros

O: Oxígeno

P: fósforo

rpm: revoluciones por minuto

S: Azufre

Si_o: Silicio extraído con oxalato

S.C.C.S: Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo

Zn: Zinc

RESUMEN

La importancia química que presentan los alófanos o constituyentes amorfos en suelos del departamento del Cauca, radica en la adsorción de fosfatos reflejada en una fuerte indisponibilidad de este nutriente en la mayoría de los suelos caucanos, implicando aplicaciones cada vez mayores de fuentes de este nutriente al suelo, ocasionando así serios perjuicios tanto al sustrato como a los cuerpos de agua, ya que por percolación pasa a ellos produciendo problemas de eutrofización y volviendo insostenible la producción de los cultivos, debido a costos en la fertilización. Además le confieren características químicas muy particulares al suelo, que merecen un manejo muy especial. Por esto se considera necesario iniciar estudios en esta región donde las propiedades químicas encontradas reflejan la presencia de estas sustancias.

En este trabajo se evalúa la presencia de alófanos en tres muestras representativas de suelos Andisoles de la vereda La Libertad del Corregimiento de Cuatro Esquinas Municipio de El Tambo, y del municipio de Timbío (Departamento del Cauca), puesto que en trabajos anteriores se deduce por las características presentadas en los dos primeros, de muy fuerte acidez, bajo contenido de materia orgánica, fuerte deficiencia de nutrientes especialmente de fósforo y altos niveles de Aluminio intercambiable, que existan estas sustancias.

Inicialmente se caracterizarán física y químicamente estos suelos. Se aplica una prueba cualitativa con NaF 1N para identificar la presencia de alófanos. Para su obtención, se aplica el método de extracción con oxalato ácido, de acuerdo a *Parfitt y Henmi (1)*, *Jogmans, (2)*, *Zapata (3)*, *Blakemore et al. (4)* y *Motta, (5)*, el cual consiste en extraer con una solución de oxalato ácido y ditionito-citrato una muestra de suelo, de tal manera que la proporción Al/Si cerca de 2/1 indica la presencia de alófanos. La caracterización se hace mediante la presencia de grupos funcionales identificados por espectroscopia infrarroja, así como por microscopia electrónica de transmisión. La cuantificación se realiza mediante la determinación de Silicio y de Aluminio por Espectrofotometría de Absorción atómica. Además el Aluminio también se determina mediante Espectrofotometría en Spectroquant y el Hierro por espectrofotometría visible, previa reacción con fenantrolina. Se hacen algunas modificaciones a estos métodos en el sentido de cambiar la filtración por centrifugación a alta velocidad, debido a la interferencia del papel filtro en esta determinación. De los tres tipos de suelos, dos presentan alófanos y se deduce que influyen negativamente en el nivel de fertilidad de estos suelos.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En análisis de suelos del Corregimiento de Cuatro Esquinas, realizado en estudios previos *Bravo (6)* se encuentra una alta retención de humedad, baja densidad real, una muy fuerte acidez, alta cantidad de Aluminio intercambiable, bajo contenido de materia orgánica, alto índice de erosión por pérdida de su bioestructura y muy baja disponibilidad de Fósforo, constituyendo una de las limitantes nutricionales de trascendencia en la producción de los cultivos. Una de las principales causas de esta deficiencia, es la muy fuerte acidez, atribuible a la presencia de altas dosis de Aluminio intercambiable, y/o a la presencia de alófanos, deducible por las características físicas y químicas encontradas en estos suelos.

Los alófanos son solubilizados fácilmente por acidez natural o artificial, produciendo especies de Aluminio tóxicas para el suelo, pues altas cantidades son perjudiciales para las plantas porque causan plasmólisis en las células radiculares y en el suelo pueden adsorber el fósforo, impidiendo así su disponibilidad o afectar la bioestructura del suelo causando así su pérdida y erosión continuada y progresiva. Además cuando las dosis de Aluminio en el suelo son altas, pueden pasar a los cuerpos de agua por lixiviación, generando toxicidad a sus organismos. Generalmente se postula que los átomos de hierro y aluminio expuestos en la red cristalina de los minerales de arcilla son responsables de la fijación del fósforo, pero en el caso de los Andisoles donde dominan los materiales inorgánicos amorfos, se ha reconocido que el aluminio y el hierro amorfos son los componentes principales que reaccionan con el fosfato produciendo alta fijación uniéndose el fósforo a través de un par de electrones al alófano, de ahí, lo poco reversible de esta atracción. Asimismo, la gran reactividad de estos materiales se puede atribuir a la gran área superficial específica y al pequeño tamaño de partícula que ellos presentan.

Hasta el momento la presencia de alófanos en estos suelos, se deduce por las propiedades químicas encontradas en ellos. Sus contenidos de materia orgánica son bajos, la alta retención de humedad, la baja densidad real, y la muy fuerte acidez se pueden atribuir a la presencia de alófanos. Pero no se han hecho estudios tendientes a clarificar si son estos materiales los que están causando realmente dichos problemas, por esto se considera de gran importancia hacer el análisis cuantitativo de los alófanos en estos suelos con el objeto de contribuir a elucidar mecanismos de adsorción de Fósforo y de aportar una posible solución al problema ocasionado por estos materiales en los suelos.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Extraer y cuantificar los alófanos presentes en dos suelos de La Libertad (Corregimiento de Cuatro Esquinas municipio El Tambo), Departamento del Cauca

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar física y Químicamente los suelos a estudiar.
- Implementar una metodología en el laboratorio de Agroquímica, para Extraer alófanos presentes en suelos.
- Identificar la presencia de alófanos mediante técnicas como espectrofotometría Infrarroja y microscopía de Transmisión.
- Cuantificar los alófanos mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica.
- Contribuir en la búsqueda de soluciones al problema de la toxicidad de aluminio en un suelo ácido, como lo son la mayoría de suelos del Departamento del Cauca.

3. FUNDAMENTO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE

3.1. ANDISOLES Y/O ANDOSOLES

Los Andisoles, para el Soil Taxonomic (USDA, 1988) o los Andosoles para el Sistema FAO (FAO, UNESCO, 1988) son suelos relativamente jóvenes con unas propiedades únicas que los distinguen. Usualmente, aunque no siempre, desarrollados a partir de piroclastos como ceniza volcánica, tufitas, pómez, cinders, lahar y otros. Reunidos todos en una palabra que los identifica como tefra, por lo que son de muy variada composición mineralógica. Lo anterior hace que se encuentre asociados a las zonas volcánicas del mundo, en un amplio rango de climas, latitudes y altitudes. Los únicos requisitos para que se formen son: suficiente lluvia para una rápida meteorización de las tefras, producción y acumulación de materia orgánica y un buen drenaje (3).

Los Andisoles usualmente adsorben grandes cantidades de fosfatos. Esta adsorción fue asignada inicialmente al alófono y la imogolita, recientes análisis mineralógicos y químicos de Andisoles indican que la adsorción también se puede atribuir a la actividad del aluminio que está presente como 1). complejos húmicos, 2). constituyentes de sustancias similares a alófonos 3). alófono e imogolita e 4). hidroxialuminio entre las capas *Wada* (7).

Dentro de las características químicas de estos suelos resaltan los valores de pH ácidos y ligeramente ácidos, las bajas saturaciones de bases, las altas capacidades de intercambio, la alta retención fosfórica, al igual que los valores altos en materiales orgánicos, con dominancia de compuestos de bajo grado de polimerización y abundantes huminas.

Las características y propiedades de los Andisoles y su localización, muchas veces en condiciones de pendientes pronunciadas y alta humedad, los hacen susceptibles a la degradación estructural y a la erosión en sus diferentes manifestaciones, en especial cuando se ha eliminado la cobertura del bosque y el sombrío en los cafetales. (3).

Los Andisoles Colombianos están ampliamente distribuidos en la Región Andina del país, especialmente en la cordillera Central. En las cordilleras Occidental y Oriental también se presenta pero, comparativamente con la Central, en menor

proporción. Las características generales y dominantes del medio natural donde se presentan estos suelos están influenciadas por la presencia de cenizas volcánicas, especialmente en aquellas zonas muy húmedas y pluviales, que constituyen pisos altitudinales que varían entre el premontano (24°C) hasta el montano (6-12°C) y donde los regímenes de humedad son muy altos. Los materiales orgánicos se presentan en cantidades muy altas (105-6% de C.O). La erosividad varía de acuerdo con las cordilleras, predominando la media y alta en la Central y Occidental y las muy bajas en la Oriental. El material parental predominante de los Andisoles del país es el piroclástico y, fundamentalmente, el de las cenizas volcánicas, *Garavito (8)*.

3.2. ALOFANO Y CONSTITUYENTES COMO ALÓFANO

Diferentes autores usan el término alófano en forma distinta, El nombre de alófano significa “aparecer u otro” en referencia al cambio que frecuentemente experimenta desde un material con apariencia vidriosa, a otro con apariencia terrosa, de acuerdo al grado de hidratación. El alófano y la imogolita son formados en ambientes naturales por coprecipitación de aniones de Si monoméricos o condensados con hidroxialuminios, *Florez (9)*.

Para *Garavito (8)* Alófano es un material secundario, no muy bien definido, cuya fórmula empírica es $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, el cual resulta de la meteorización de las cenizas volcánicas, cuya composición puede ser muy diferente, pero la razón $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ está entre 0.5 – 2.0. Así por ejemplo, las zonas situadas alrededor del basín del pacífico, presentan cenizas andesíticas o sea, de composición moderadamente básica, mientras las lavas porosas y vesiculares conocidas como pómez, son altamente silíceas. Conviene destacar, que la meteorización de las cenizas no siempre conduce a la formación de alófano.

Según *Andriese, Van Rosmalen y Muller (10)*, la conferencia internacional sobre minerales de arcilla amorfos sostenida en Tokio en 1969, provisionalmente definió los alófanos como sigue: “Los alófanos son miembros de una serie de minerales que ocurren naturalmente los cuales son hidroaluminosilicatos de exactamente composición química variable, caracterizado por un orden de corto rango, por la presencia de enlaces Si – O – Al, y por una curva de análisis térmico diferencial que exhibe una baja temperatura endotérmica y una alta temperatura exotérmica sin endotermas intermedias. La consecuencia de esta nueva definición es que el significado de alófano es ahora restringido a hidroaluminosilicatos (aluminio coprecipitado y silicio en gel).

Para *Wada (11)*, Alófono es el nombre genérico que reciben los aluminio silicatos no cristalinos del suelo. Su composición varía ampliamente pero está constituido principalmente por Al_2O_3 , Fe_2O_3 y SiO_2 en forma hidratada. Pueden estar presentes pequeñas cantidades de Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ y Na^+ . La relación Al/Si se encuentra frecuentemente entre 1 y 2. Aun no se ha comprobado con certeza si el alófono es una mezcla de geles de Al y Si en forma individual o si es un hidroaluminosilicato donde los oxígenos están compartidos por el Si^{4+} y el Al^{3+} . En cualquiera de los dos casos parece que el Si^{4+} se encuentra en coordinación tetraédrica y el Al^{3+} en coordinación octaédrica.

Para *Besoain* reportado por *Fassbender (12)* “El alófono es un término general que designa un aluminio-silicato no cristalino o poco cristalino, más ordenado que el vidrio, altamente hidratado, amorfo a rayos X, con una composición variable, pero formada básicamente por óxido de aluminio, silicio y agua, siendo la razón molecular de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 0.5 y 2

Ross y Kerr citados por *Parfitt (13)* definen el término alófono “como un material amorfo comúnmente asociado a la hallosita, pero que debe ser restringido a soluciones y sólidos de sílica, aluminio, agua y se debe incluir cantidades menores de bases, aún cuando las proporciones de estos componentes pueden variar. Esta definición ha sido modificada continuamente.

La definición según *Parfitt y Kimble (14)* es: “Alófono es el nombre de un grupo de minerales del tamaño de partículas de una arcilla, con orden de corto rango que contienen silicio, aluminio y agua en combinación química”. El alófono se ha encontrado en una amplia gama de suelos, incluyendo los formados por ceniza volcánica (Andisoles), podozoles (Spodosoles), suelos podolizados y suelos marrones pedregosos bajos.

Para *Mejía (15)* el alófono se encuentra en una gran proporción en la fracción arcilla de los suelos derivados de ceniza volcánica, aunque también está presente en la mayoría de los suelos como un producto intermedio del intemperismo. Este material puede tener una alta CIC en soluciones neutras o débilmente alcalinas (del orden de 150me/100g) pero debido a que esta propiedad del alófono es altamente dependiente del pH sus valores pueden variar desde 10 hasta 150me/10g en la forma en que varíe el pH.

Para *Shoji et al, (16)* alófono es un nombre dado a un grupo de minerales que ocurren naturalmente; son hidroaluminosilicatos no cristalinos con una amplia variación en la composición química. El alófono y la imogolita son formados en

ambientes naturales por coprecipitación de aniones de Si monoméricos o condensados con hidroxialuminios. El alófono es una esfera irregular y hueca con un diámetro externo de 3.5 a 5.0nm y con un grosor de paredes de 0.7 a 1.0nm. La superficie específica está en un rango de 581 m²g⁻¹ en N₂ a 77K a 700 - 1.100 m²g⁻¹ en absorción de etileno glicol monoetil éter. No tiene una estructura química definida y muestra un rango de concentración de Al:Si de 1.1 a 2:1. Alófonos con relaciones menos a 1:1 y mayores a 2:1 es posible tenerlos en la naturaleza.

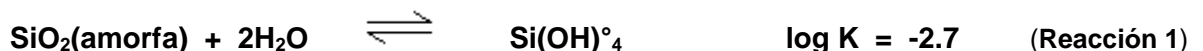
Para *Besoain (17)* el área superficial del alófono es alta (0-300m²/g) pero varía altamente dependiendo del grado de cristalinidad y el pH. Las anteriores propiedades del alófono sumadas a su alta capacidad de retención de humedad y su capacidad de fijación de oxianiones como fosfatos y boratos, le comunican al suelo donde predominan un número de características físicas y químicas tan particulares que merecen un estudio y manejo especiales- Así mismo, *Besoain* trabaja varias técnicas experimentales para estudiar el alófono y la imogolita y reporta que el alófono es esferoidal mientras que la imogolita es tubular.

Nanzyo et al, (18), plantean que la imogolita generalmente se encuentra en asociación con el alófono y es similar a este en muchas de sus propiedades químicas. En la imogolita, la superficie externa de los tubos está compuesta de una estructura semejante a la de la gibsita con un grupo ortosilicio (O₃SiOH) coordinado por oxígeno con tres átomos de aluminio en el interior.

3.2.1. Formación de suelos alofánicos.

Después del oxígeno, el silicio es el elemento más abundante en la corteza de la tierra. Hace parte de la mayoría de los minerales primarios y secundarios del suelo. Cuando el silicio es liberado por la meteorización puede ser lavado, incorporado en reacciones incongruentes en las arcillas o formar sólidos de silicio que pueden llegar a cementar un horizonte, (3).

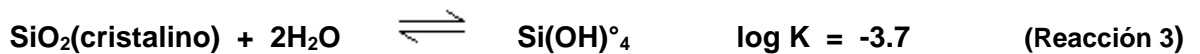
Las condiciones climáticas y la permeabilidad de suelos, define cuales de estas rutas toma el silicio. Generalmente, la concentración del silicio en una solución acuosa es menor de 2mM a 25°C, en el equilibrio está en la forma monomérica Si(OH)^o₄, ácido monosilísico. Esta concentración se logra con la especie más soluble de silicio que es la sílice amorfa como se muestra en la siguiente reacción



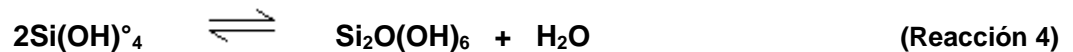
La línea de solubilidad para la sílice amorfa es: $K = 10^{-2.7} = [\text{Si}(\text{OH})^{\circ}_4]$. Como el ácido monosilícico es débil se disocia cuando aumenta el pH. Los iones silicato son más solubles que la forma no cargada cuando el pH es mayor de 9.0. Como se muestra en la reacción 2.



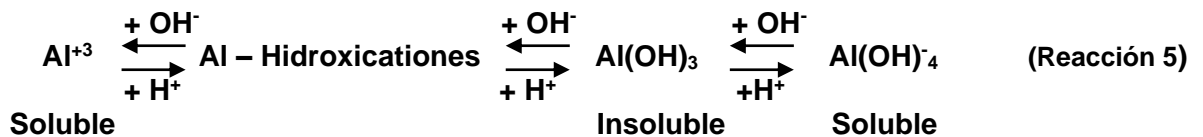
La forma cristalina del silicio es el cuarzo y es la menos soluble. (Reacción 3)



Si la concentración de silicio en la solución excede a 2mM, la solución está saturada y precipita el exceso formando un polímero: (Reacción 4)



La sobresaturación de la solución de silicio produce una suspensión coloidal de silicio amorfo. En los suelos, se forman aluminosilicatos si la concentración de alúmina está disponible. Por lo que, la solubilidad de estas arcillas en término de $\text{Si}(\text{OH})^{\circ}_4$ es menor que la solubilidad del silicio amorfo. En contraste con el Si, la solubilidad del Al, definida por su condición anfótera, ya que puede reaccionar en medio ácido para formar Al^{3+} , y en medio básica forma $\text{Al}(\text{OH})^{-}_4$: como se muestra en la siguiente reacción.



Lo anterior significa que las formas no cristalinas de alúmina son menos solubles en el rango de pH, entre 5.0 y 7.0. La forma cristalina del Al $(\text{OH})_3$ es la gibsita y su insolubilidad se extienden en un amplio rango de pH. Las formas frescas recién precipitadas, cuando maduran se van acercando a la solubilidad de la gibsita *Sposito, (18)*. Finalmente, tal como lo resume *Zapata (3)*:

- 1.- En medio ácido el Al es más soluble que el Si.
- 2.- En medio neutro el Al es insoluble y el Si es soluble.
- 3.- En medio alcalino tanto Al como Si, se incrementan al aumentar el pH.
- 4.- Si el Al y el Si, están en solución conjuntamente, ellos coprecipitan como aluminosilicatos en el rango de pH 4.0 a 11.0. Las concentraciones serán gobernadas por el tipo de aluminosilicatos que se forme, (19).

Una acumulación de óxidos y oxihidróxidos de Fe y Al, se sucede cuando los suelos han sido sometidos al lavado de Si y de bases durante miles de años. Las propiedades físicas y químicas únicas de los Andisoles y otros suelos resultan de las fases sólidas activas de Fe y Al. Estas formas activas en la fracción arcilla consisten en alófono, imogolita, ferrihidrita, y de complejos húmicos de Fe y Al y de sílice opalina por otro lado. Estos dos grupos de constituyentes pueden ocurrir juntos, pero hay una relación inversa entre estos dos grupos ya que tienen condiciones opuestas en su formación, *Besoain (20)*.

La complejación humus-metal es dominante a pH ácidos (menores de 5.0), mientras alófono e imogolita son dominantes a pH mayores. La complejación del Al por el humus disminuye la actividad de éste e inhibe la formación de alófono e imogolita.

El exceso de Si se precipita en Andisoles jóvenes como sílice opalina. Este efecto se ha denominado "efecto antialofánico". Este efecto es un proceso dominante en Andisoles no alófanicos donde el pH es menor de 5.0 y con alto contenido de materia orgánica, (19).

Eswaran (21), sugiere que el alófono, la imogolita y la haloisita son tres materiales de bajo grado de cristalinidad (mbgc) de tamaño de arcilla frecuentemente asociados con la alteración de cenizas volcánicas recientes. El alófono y la imogolita indican procesos de disolución y recristalización, mientras que la haloisita está típicamente asociada con la meteorización directa de los feldespatos. Sugiere la siguiente secuencia de alteración: alófono → imogolita → haloisita. Los glóbulos de imogolita pueden ser el resultado de la meteorización in situ de agregados de alófono. Todos estos minerales coexisten en la matriz del suelo.

Wada y Aomine (22), consideran que la imogolita es una fase intermedia en la secuencia del alófono debido a la meteorización de capas de silicatos cristalinos, estos autores sugieren la siguiente hipótesis: alófono tendría dos vías una, vía

haloisita y luego gibsita y, otra, alófono vía imogolita y luego gibsita, esta se indica en el siguiente diagrama:

Figura 1. Diagrama de la meteorización del alófono



Para *Mejía (15)*, el alófono aparece en la secuencia de alteración de las cenizas volcánicas recientes en condiciones de buen drenaje; es el material amorfo dominante en la fracción arcilla de los Andisoles y por lo tanto, responsable de las propiedades típicas que le han asignado a estos suelos, tales como es la notable acumulación de materia orgánica especialmente en los horizontes superiores, que imprime a los suelos alta porosidad, y condiciones estructurales óptimas.

Según *Campos (23)*, el alófono se encuentra en muchos suelos, pero es común en los formados por materiales volcánicos. Los elementos del ambiente que controlan la formación del alófono son primordialmente el material geológico, la vegetación y el clima. En condiciones naturales, los suelos con alófono poseen un gran volumen pero cuando hay deshidratación éste disminuye de manera notable.

La cantidad de agua que retienen estos suelos es muy alta, y es resultado del volumen grande y de poros pequeños que dominan. Los suelos con alófono conservan una carga eléctrica permanente baja y una carga eléctrica alta subordinada al pH, por lo que se les califica de carga eléctrica variable *Parfitt, (13); Parfitt et al., (24); Wada, (25); Shoji et al., (26)*.

Estudios de *Parfitt y Kimble (14)* concluyen que la formación del alófono y de la imogolita están relacionados sobre todo a la acidez del suelo y estos minerales se han encontrado solamente en suelos con un pH mayor de 4.9, independientemente del grupo de suelo y del horizonte. También reportan que el alófono se forma a pH entre 5.0 y 7.0 a partir del vidrio y a pH alrededor de 5.0 a partir de feldespatos y/o biotita, en suelos bajo régimen údico y buen drenaje. Para *Wada (25)*, la imogolita es un aluminosilicato hidratado ordenado en rangos cortos y de una morfología consistente en fibras, semejantes a hebras o cabellos, que puede alcanzar varias μm de longitud, con diámetro interno de 1.0 a 2.0nm. El

alófono y la imogolita parecen transformarse a haloisita o gibsita que dependen si el ambiente es favorecido por la resiliación o desiliación.

Para *Florez, (9)*. El alófono e imogolita se forman mediante una reacción incongruente en la solución del suelo, ya que son fases inestables, la rápida cinética de precipitación de estos mbgc es favorecida por: 1) minerales cristalinos, 2) rangos de pH de 5.0 a 7.0, 3) bajas concentraciones de materia orgánica, 4) ceniza volcánica con alto contenido de bases, 5) ciertos tipos de vegetación y, 6) la ausencia de minerales 2:1 o de cloritas. Estudios de solución del suelo de Andisoles y Spodosoles indican que una gran porción de alófono e imogolita formada in situ es debido a la meteorización causada por el ácido carbónico en los horizontes B de estos suelos. El ion bicarbonato no quelata al Al^{3+} , lo que permite que sufra hidrólisis y reacciones de polimerización con un rango de pH tamponado por el ácido carbónico. El Si soluble lavado de los horizontes superiores y liberado por la meteorización carbónica forma con los hidróxidos de Al-alófono e imogolita en estos endopedones.

La disponibilidad de Al parece ser un factor crítico para la síntesis de alófono e imogolita. El humus y las arcillas 2:1 compiten por el Al soluble y podrían disminuir su actividad a valores por debajo de los necesarios para la formación de alófono e imogolita (efecto anti-alófanico). La materia orgánica afecta la síntesis al disminuir la actividad del Al e impedir su hidrólisis y posterior polimerización. El factor limitante en la formación de alófono e imogolita en los ambientes ricos en humus es la actividad del Al más que la disponibilidad del silicio. Interacciones entre el Al^{3+} y el humus se han descrito como un intercambio iónico, adsorción superficial, quelatación, peptización y coagulación. Se cree que la quelatación entre grupos ácidos de la materia orgánica y los cationes metálicos es el mecanismo dominante. Los complejos Al-húmicos se forman preferentemente a pH menores de 4.9, 5.0. Por encima de pH 5.0 el OH^- compite con el humus por la formación de compuestos con el Al.

La presencia de sustancias húmicas no impide la formación de alófono e imogolita. Estos minerales están presentes en suelos que tienen una relación $(Al_p + Fe_p)/C_p$ mayor que 0.1. Se ha inferido que valores mayores de 0.1 representan la saturación de los sitios complejantes del humus por cationes metálicos. Por lo que el exceso de Al^{3+} estaría disponible para la formación de alófono e imogolita. La formación de imogolita es completamente inhibida a concentraciones de 30 – 50mg/L de ácidos fúlvicos y mayores de 300mg/L de ácidos húmicos combinando el Al hidroxilado entre capas de minerales 2:1 con imogolita a 5°C (temperatura media del suelo estudiado).

La importancia de la actividad del silicio ha sido documentada como el factor más responsable en la formación preferencial de la imogolita y el alófono rico en Al, alófono rico en Si o de la haloisita en suelos derivados de ceniza volcánica. Alófono-Si y haloisita tienden a formarse en ambientes donde el Silicio en solución es alta (>250-300µm) y Al-alófono e imogolita se forman en suelos donde la actividad del Silicio en la solución del suelo es relativamente baja (<100-250µm). Los procesos de meteorización del vidrio volcánico, pasan desde alófono a haloisita, en un continuo proceso; dentro de ellos pueden concebirse la formación de materiales metaestables, dentro de los cuales se forma imogolita bajo diferentes condiciones ambientales, pero siempre producida por la meteorización de las cenizas volcánicas, se concluye que la proporción de imogolita se incrementa con la profundidad del suelo, (9).

Según *Dahlgren et al*, (27), hay alofanos cuya relación Al:Si es 1:1, ricos en Si y, otros, cuya relación Al:Si es 2:1, ricos en Al. Es probable que el alófono ($n.SiO_2.Al_2O_3.H_2O$) se forman a través de uno, dos o más mecanismos pero, básicamente éstos incluirían co-precipitación de soluciones o geles o, formación directa a partir de vidrios y feldespatos metaestables. Se considera que en tal proceso, los vidrios y parcialmente los feldespatos y los minerales máficos se intemperizan primero hasta un estado amorfo por ruptura de las uniones entre la sílice y los otros grupos oxidados unidos a ella. Inicialmente aparecen formas atómicas y luego geles de alúmina y sílice altamente hidratada; simultáneamente, se producen pérdidas de bases, el Al y el Fe tienden a permanecer en el sistema. Las condiciones del medio estimulan la sílice y la alúmina para que co-precipiten iso-eléctricamente, constituyendo una fracción coloidal. Conciben la formación del alófono a partir de la co-precipitación de soluciones o geles que contienen una alta proporción de sílice y alúmina liberada a partir de minerales primarios. Estos autores encontraron que en los suelos con pH<5.0 y alto contenido de humus, se forman, preferiblemente, complejos Al-humus, en lugar que se produzca reacción del Al con el Si para formar aluminosilicatos de bajo rango de ordenamiento como el alófono e imogolita. Concluyeron que la formación de materiales alofánicos no es limitada por el suministro de Si, sino por la disponibilidad del Al.

Jongmans et al, (28), documentan que el alófono y la imogolita son amorfos criptocristalinos, por su composición química, ambos son comunes en Andisoles, Inceptisoles y Spodosoles; requieren para su formación materiales minerales fácilmente alterables y se forman por precipitación de las soluciones del suelo, favorecida en los Andisoles, por la presencia de vidrio volcánico y las plagioclasas que hacen un especial aporte para la formación de alumino-silicatos. Malagón citado por *Florez* (9), afirma que a mayor liberación de Al^{+3} en el proceso de alteración de las cenizas, más fácil será la formación de alófono.

3.2.2. Transformación del alófono.

Parfitt et al., (29) reportaron que el alófono no puede alterarse directamente a haloisita ya que el tetraedro de Si ocurre dentro de la superficie de la esfera hueca del alófono como grupos aislados de SiO_3OH con sus vértices dirigidos hacia fuera de las unidades octaédricas de Al. Esta es una forma invertida de sus orientaciones en la haloisita, necesiéndose que el alófono pase a solución del suelo con el concomitante enriquecimiento de Si y polimerización de la lámina de silicio. Estos autores dicen que la concentración de silicio gobierna la naturaleza de los mbgc que se forman en el suelo, plantean que los vidrios andesíticos también tienen una proporción molar Al:Si más pequeña y una estructura más porosa que favorece el desgaste. Los estudios en los minerales de la arcilla formada de las tefras andesíticas en climas húmedos templados, indican que la haloisita está normalmente ausente o escasamente presente y el alófono e imogolita se forman rápidamente como consecuencia del desgaste del vidrio o de piedra pómez y persisten por largos periodos de tiempo sugieren que el alófono y la formación de la haloisita en suelos pueden ser controladas por el Silicio en la solución del suelo; la imogolita y el alófono (Al/Si=2) se tienden a formar cuando la solución del suelo es baja en Silicio mientras que la haloisita se tiende a formar cuando el Silicio en la solución del suelo es alto.

Berrío citado por *Florez (9)*, trabaja una secuencia de meteorización química en un Andisol del Oriente Antioqueño, Colombia, y establece que la secuencia general de meteorización para el suelo estudiado es: 1) ceniza volcánica → alófono y/o imogolita → haloisita + gibita y, 2) ceniza volcánica → Al-humus + ópalo. Reporta altos contenidos de silicio en la solución de equilibrio lo que permite la formación de haloisita y alófono rico en silicio y en los horizontes con baja cantidad de silicio la formación de imogolita.

3.2.3. Características y propiedades de suelos con alófono.

Las características físicas y químicas específicas de los suelos derivados de cenizas volcánicas recientes, presentan un contenido de agua natural muy alto asociado a la baja densidad de masa seca, sequedad irreversible, carencia de dispersabilidad, alta porosidad total, alta área superficial específica, alta capacidad de intercambio catiónico y alta adsorción de fosfatos, este en muchos, sino en todos los casos respecto, a lo asociado con la presencia de alófono que forma la masa de la fracción de tamaño de arcilla en el suelo, (10).

El alófono y las arcillas no cristalinas predominan en suelos de altas elevaciones (1650m) y donde las lluvias anuales son altas exceden a 1500mm, sin embargo la haloisita predomina en bajas elevaciones de menos de 1250m con lluvias anuales bajas de 750mm.

Las propiedades del alófono son controladas por la estructura y la forma de las partículas de alófono, la gran área superficial y los grupos químicos presentes en la superficie. La mayoría de los grupos reactivos son probablemente los grupos $\text{Al}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$, con bajas condiciones ácidas o alcalinas, volviéndose $\text{Al}(\text{OH}_2)^+ \text{H}_2\text{O}$ o $\text{Al}(\text{OH})(\text{OH})^-$ respectivamente. Las propiedades de cambio de este mineral dependen del pH del medio. En un medio fuertemente ácido predominan las cargas positivas del sistema y el material presenta una fuerte adsorción de aniones, con adsorción despreciable de cationes. Por el contrario, en medios con pH alto, aumenta la carga negativa y se adsorben los cationes (12).

Las características más comunes de los suelos ricos en alófono y que se han formado a partir de las cenizas, son:

1. Los horizontes endurecidos son características comunes de los suelos volcánicos en regiones con periodos secos pronunciados. En las bajas profundidades se pueden causar serios problemas con respecto a la gerencia agrícola y pueden realzar la erosión del suelo
2. Generalmente el perfil es amplio, con una estratificación muy clara y buena friabilidad de los horizontes superiores
3. Los compuestos húmicos son oscuros en las capas superficiales.
4. Subhorizontes de color pardo-amarillento, prominentes; los horizontes superiores de las regiones húmedas, dan la sensación de ser marcadamente grasosos al exprimirse con los dedos.
5. Densidad aparente baja, menor de 1g/cc, alta CIC, alta retención de humedad y de fosfatos
6. Los agentes del suelo son difíciles de dispersar para el análisis mecánico, ausencia casi total de plasticidad y pegajosidad cuando húmedos y cuando secos son porosos, flotan en el agua y difíciles de humedecer.
7. Por sus propiedades isoeléctricas, el alófono puede adsorber cationes y aniones, lo cual en parte, depende del pH que regula la ionización de sus grupos activos
8. Carga Dependiente del pH

3.2.3.1. Interacción con La Materia Orgánica. En suelos altamente alofánicos, la materia orgánica parece reaccionar bastante despacio con el alófono, pero una vez se forman los complejos, se consideran proporciones de mineralización de carbono y nitrógeno más lentas en estos suelos comparada con los suelos no alofánicos (13).

La interacción con la materia orgánica, la cual lleva una carga negativa, aumenta la carga negativa de los alófanos y disminuye las cargas positivas. La materia orgánica es probablemente adsorbida sobre la superficie del alófono por intercambio de ligandos y cerca del 25% del C es asociado con la fracción arcilla del suelo alofánico. En contraste los iones orgánicos cargados positivamente son principalmente adsorbidos por adsorción física y ocupan una parte del espacio del poro, (1).

También Ross citado por *Parfitt*, (13) considera que para la unidad de carbono orgánico, actividades bioquímicas, incluyendo la mayoría de actividades enzimáticas, son más bajas en suelos alofánicos que en suelos no alofánicos). La actividad superficial o en la superficie del alófono fue un concepto para explicar la alta e inicial actividad de nitrificación medida en algunos Andisoles de Nueva Zelanda, (13).

3.2.3.2 Adsorción del Fósforo. De acuerdo *Parfitt* (30), cuando se agregan soluciones de fosfato a alófono a un pH de 5 – 6 en presencia de CaCl_2 , los fosfatos son rápida y fuertemente adsorbidos. Esta reacción envuelve intercambio de ligandos con los grupos AlOH y $\text{Al.H}_2\text{O}$ en sitios de defecto sobre la superficie del alófono. Las reacciones son seguidas por una reacción lenta donde la estructura del alófono se rompe y el fosfato de aluminio precipita. La magnitud de aumentos de adsorción es proporcional a la relación Al:Si de las muestras de alófono y la cantidad de fosfato que es adsorbido varía entre 50 y $200\mu\text{ mol g}^{-1}$, equivalente a 2 – 8 iones fosfato por esferoide de alófono, (13).

3.2.3.3 Adsorción del Sulfato. En contraste con el fosfato, la adsorción del sulfato es fuertemente dependiente del pH. El sulfato es adsorbido por desplazamiento de los grupos H_2O y OH^- que se encuentran en los sitios de defecto; la carga positiva es reducida y la carga negativa se incrementa, (12).

3.2.4. Propiedades físicas de los alófanos.

Bajo el microscopio electrónico este mineral aparece como un conjunto de partículas esferoides que forman agregados irregulares muy pequeños. La superficie específica del alófono es muy grande, del orden de $500\text{m}^2\text{g}^{-1}$; se sabe, además, que el material tiene una gran porosidad. Ambas propiedades explican la gran capacidad de adsorción de esta sustancia.

Los esferoides de alófono interactúan fuertemente, particularmente, si están secos, para formar los dos agregados cieno y arena. La interacción entre los agregados sin secar es más débil. La viscosimetría sugiere que los esferoides de alófono individual son atraídos por fuerzas electrostáticas y débiles fuerzas de Van der Waals. Las fuertes interacciones ocurren a pH cerca de 6 donde las cargas positivas y negativas sobre el alófono se presentan alrededor de una cantidad igual (en cantidades iguales). Los esferoides secos tienden a unirse elevando la estabilidad de los agregados.

Los suelos alofánicos tienen una alta fuerza para no dejarse disturbar. Al remoldearse, ellos pierden la fuerza o resistencia comparándolos con las arcillas rápidas (Jacques 1989). La alta y fuerte indisturbedad (no dejarse deformar) probablemente surge de los enlaces electrostáticos y físicos entre los esferoides de alófono, ayudado por interagregados unidos que envuelven o involucran los hilos de la imogolita.

3.2.5. Propiedades espectroscópicas.

El alófono muestra un máximo de absorción, asociado a vibraciones Si(Al)O, cuyas frecuencias se incrementan desde aproximadamente 975 a 1.200 cm^{-1} cuando la relación Al:Si pasa de 1:1 a 2:1. En contraste, la imogolita muestra dos bandas de absorción a 940 y 1.000 cm^{-1} , la banda cerca a 1.000 cm^{-1} es debida a la morfología tubular de la imogolita. La imogolita muestra una banda de absorción bien definida a 348 cm^{-1} , la cual es débil o no existe en el alofano. El Al-alofano es más común en los suelos. Andisoles mientras que alófonos con relación 1:1 son poco comunes en estos suelos y en Espodosoles, especialmente en suelos con régimen de humedad údico, *Zapata*, (3).

3.2.6. División o tipos de suelos alofánicos.

Zapata, (3) y *Florez*, (9) con base en el rango Al:Si, reportan que los alófonos se pueden dividir en dos miembros: Al-alófonos y Si-alófonos (2:1 y 1:1 receptivamente). Los Al-alófonos son denominados protoimogolita alófono, o alófono como imogolita, están relacionados con la imogolita por tener el mismo arreglo atómico local y composición química (Al:Si = 2:1), pero difieren morfológicamente. Imogolita se encuentra comúnmente asociada a los alófonos y es similar a este en sus propiedades químicas. Consiste en un paquete de tubos finos con diámetros interno y externo de 1 y 2nm respectivamente. La superficie externa está compuesta de una estructura con grupos ortosilicatos (Si O₃OH) coordinados a través de oxígenos con tres Al en el interior.

La mejor fórmula empírica para la imogolita natural es $1.1 \text{ SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.3\text{-}2.8\text{H}_2\text{O}(+)$ mientras que la estructura propuesta indica una fórmula de $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2[\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}(+)]$. La composición química de la fórmula estructural propuesta se ajusta al análisis químico hecho en muestras naturales. El Al en la estructura de la imogolita está con número de coordinación 6. El arreglo atómico en la imogolita es regular a lo largo del eje, sin embargo el diámetro del tubo puede variar. La superficie específica de la imogolita puede variar dependiendo del método utilizado; es de $700\text{m}^2\text{g}^{-1}$ por adsorción de vapor de agua. O entre $900\text{-}1.000\text{m}^2\text{g}^{-1}$ determinado por etilenglicol monoetileter, (3 y 9).

3.2.7. Extracción y estimación de alófanos.

- **Extracción**

De acuerdo a, *Parfitt y Henmi* (1), *Jogmans*, (2) *Zapata* (3) y *Wada* (25), el ácido oxálico acidificado a $\text{pH}=3.0$, es el reactivo usado para extraer Al y Fe activos, al disolver alófano e imogolita de los suelos. La relación Al:Si de estos minerales es estimada con la fórmula $(\text{Al}_o\text{-Al}_p)/\text{Si}_o$. Otra forma de estimar la relación es $(\text{Al}_o - \text{Al}_d)/\text{Si}_o$, (Al_o y Si_o son las formas de estos elementos extraídos con oxalato, Al_p es el aluminio extraído con pirofosfato y Al_d es el aluminio extraído con ditionito). Adicionalmente a imogolita y a alófano estos reactivos pueden atacar a otros minerales del suelo y hacer una estimación errónea de la relación. Especialmente, una sobrestimación de la relación mayor a 2:1. Puede resultar en situaciones de muy bajo contenido de Si ya que se decidiría por un mínimo muy pequeño.

- **Estimación.**

La relación atómica Al/Si, que permite advertir la presencia de alófano, se evalúa con $(\text{Al}_o - \text{Al}_d)/\text{Si}_o$, en donde Si_o es la cantidad de silicio extraída con oxalato. Como el oxalato ácido también disuelve a los complejos humus-aluminio, la cantidad de aluminio extraída con pirofosfato o ditionito (Al_d) se resta de la cantidad de aluminio extraída con oxalato (Al_o). El Al_o representa el aluminio disuelto del alófano, imogolita, y complejos de aluminio humus, y el Al_d es el aluminio de los complejos de aluminio- humus solamente. Así, el Al_o menos el Al_d dan el aluminio en el alófano y la imogolita. El Si_o da una estimación del silicio en alófano e imogolita. Por lo tanto, $(\text{Al}_o - \text{Al}_d) / \text{Si}_o$ es una estimación de la relación Al/Si del alófano y la imogolita en el suelo. La cantidad de Al y Si se determinan por Espectrofotometría de Absorción Atómica, (14).

3.3. EL ALUMINIO DEL SUELO

El factor más perjudicial para las plantas en suelos fuertemente ácidos es la toxicidad del aluminio, particularmente cuando el pH es inferior de 5.5 La toxicidad del aluminio también limita la degradación microbiana de la materia orgánica. El pH en el cual los niveles de aluminio alcanzan valores perjudiciales depende tanto de la planta como de una serie de factores del suelo, como la mineralogía de arcillas, el contenido de materia orgánica, la presencia de otros cationes y aniones y la salinidad total del suelo. En este caso la proporción de Al^{3+} en el complejo de cambio y en la solución del suelo, llega a concentraciones que producen síntomas característicos, de acuerdo con las especies vegetales. Estos síntomas se parecen, con frecuencia, a los que se dan por deficiencia de P o Ca. Se sabe que las plantas jóvenes son particularmente sensitivas a la acidez, (12).

3.3.1. Aluminio en la solución del suelo.

La concentración de aluminio en la solución del suelo está relacionada con el pH del suelo, con la saturación del aluminio intercambiable y con la concentración de sales del suelo. A pH 5.5 la concentración es baja. Cuando el pH disminuye la concentración del aluminio aumenta bruscamente. A estos pH coexisten en la solución las especies Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Las cantidades de aluminio en la solución aumentan, aun más, cuando en la solución están presentes bases de Lewis débiles. Las bases fuertes, como fosfatos y sulfatos, lo precipitan y disminuyen su concentración. La concentración de Al está relacionada con su saturación de Al intercambiable, cuando se incrementa por encima del 60%, la concentración de aluminio aumenta fuertemente, *Zapata (31)*.

Las medidas del aluminio como factor intensidad se hacen en soluciones diluidas de sales neutras no tamponadas, en extractos de saturación y en la solución del suelo. Una vez obtenida la solución, se cuantifica el aluminio total por métodos espectrofotométricos o colorimétricos *Zapata (31)*.

3.3.2. El aluminio intercambiable. Acidez intercambiable.

A esta fuente de acidez se le ha dado mucha importancia en la Química del suelo. A raíz de los resultados de muchas investigaciones, los suelos se dejaron de encalar a pH 7, por que demostraron que el problema no era el pH si no la presencia de Al en el suelo. Eliminando el aluminio del suelo se corrige el problema, situación que se logra llevándolo a la forma $\text{Al}(\text{OH})_3$ a un pH de 5.5, (31).

En los suelos tropicales de América es común la alta saturación de Aluminio y la toxicidad resultante. Como consecuencia de esto y unido a los bajos niveles de cationes y de nitrógeno, los suelos tropicales de Latinoamérica, los cuales, incluyen 58% de Oxisoles y Ultisoles, presentan problemas predominantemente químicos, mientras que sus propiedades físicas, en general, son satisfactorias. En estos suelos la saturación de aluminio en el complejo de cambio es mayor de 60%, lo cual, generalmente contribuye a una fuerte reducción de la producción. Se ha detectado gran paralelismo entre la tolerancia ante bajos niveles de P y altos de Al, como en el caso del cacao, variedades de maíz y los Oxisoles del Brasil, aunque hay mucha variación de planta a planta. En general, la precipitación de fosfatos de Fe y Al en los suelos es más alta en condiciones ácidas. La adsorción de fosfatos se eleva exponencialmente al disminuir el pH, (12).

Los óxidos de hierro y aluminio complejados por los compuestos orgánicos resisten a la degradación microbiana y provocan su inmovilización. Es posible que el hierro y el aluminio contenidos en la mezcla (AH + AF) pertenezcan a complejos de adsorción, en los que la materia orgánica es adsorbida por los geles inorgánicos insolubles. La presencia de estos complejos de adsorción es marcada en los horizontes superficiales, mientras que en los horizontes más profundos la humina es insolubilizada por alófana e impide la migración de estos a los horizontes más profundos, *Ballesteros et al (32)*.

Lo que más preocupa en los últimos tiempos es el aluminio de cambio que aparece en los suelos con pH ácido o muy alcalino, es decir, con pH por debajo de 5.5 o sobre 9.0, porque puede ser tóxico para las plantas cuando existe como catión dominante en el complejo de cambio, o cuando estas son sensibles a su presencia. El suelo tiene más aluminio cuanto mayor es el tenor en arcilla caolinítica, ya que el aluminio es parte integrante y predominante del arcillo mineral 1:1. En suelos arcillosos con pH menor que 5.5, la causa más común de acidez es el aluminio intercambiable *Porta (33)*.

Mientras los cristales de arcilla están intactos, habrá poca posibilidad de que aparezca el aluminio de cambio. Pero cuando hay condiciones anaeróbicas en los suelos debido a su compactación, y el pH decrece o sube mucho, la arcilla decae liberando el aluminio. Esta decadencia de la arcilla se inicia generalmente a un pH entre 5.3 y 5.0, aumentando hasta un pH de 4.1; o en el medio alcalino sobre 9.0 hasta pH 10.5. En un pH más bajo, el aluminio generalmente precipita, disminuyendo nuevamente su cantidad. Esta también es la razón por la que, a veces, se evita elevar el pH por sobre 4.0 en suelos orgánicos muy ácidos, a fin de no entrar en la faja donde el aluminio se vuelve intercambiable, (33).

El comportamiento del aluminio en el suelo condiciona las características de los suelos ácidos. La existencia en forma soluble de las distintas especies de aluminio depende del intervalo de pH del suelo y de la fuerza iónica. Existen formas intercambiables: el Al^{3+} , y las que resultan de su hidrólisis, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$. Formas precipitadas como el $\text{Al}(\text{OH})_3$, y formas aniónicas tales como $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ y $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ y $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, (33). El origen de la acidez del suelo se halla en la hidrólisis de los iones aluminio en todo el rango de pH como se demuestra en las siguientes reacciones.



3.3.3. Influencia de la Acidez total sobre el fósforo en los suelos. La acidez total en el suelo es la suma de: Acidez activa + acidez de cambio, la dinámica del fósforo en el suelo depende en gran medida de la acidez del suelo medida por su pH y por la concentración de iones como Al, Mn, Fe y Ca. La forma del ión fosfato en solución varía con el pH. En soluciones diluidas el ácido fosfórico se disocia así:



Las formas asimilables del fósforo por las plantas son el H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} . La acidez causada por el aluminio ocasiona insolubilización del Fósforo, (macronutriente muy importante en la nutrición vegetal) y esto se explica por su

hidrólisis para formar un complejo monomérico y polimérico hidroxialumínico. La fijación e insolubilización con cationes de Al y Fe se representan como sigue:



Al aumentar el pH a valores superiores de 5.5, el aluminio precipita en forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y permite dejar libre el fósforo aumentando su disponibilidad. La reacción es:



El hidróxido de aluminio se precipita y en esta forma no presenta actividad tóxica para las plantas.

Se ha detectado la ausencia de Al^{3+} en suelos ácidos tratados con fertilizantes orgánicos, lo cual puede ser atribuido a que estos materiales en proporciones adecuadas ayudan a subir el valor de pH, reduciendo la solubilidad del aluminio. También se atribuye a la probable complejación del aluminio por compuestos orgánicos. Es importante precisar que el uso exclusivo de abonos minerales sin promover estrategias adecuadas y fertilización orgánica, principalmente en cultivos perennes, puede llevar a los suelos a perder rápidamente su fertilidad, como resultado de la acidificación, movilización de elementos tóxicos (Al, Fe y Mn), inmovilización de nutrientes y mineralización de la materia orgánica del suelo *Theodoro et al, (34), Iyamurenje, (35), Pepicano, (36)*.

La formación de complejos metálicos por los ácidos orgánicos con metales como Al y Fe los cuales reaccionan fácilmente con fosfato (H_2PO_4^-) podrían aumentar la disponibilidad de esta forma de fósforo disponible para las plantas. Iyamurenje, (35) demostró que los ácidos orgánicos destoxificaron el efecto del aluminio en relación al crecimiento de las plantas. Además encontró que diferentes ácidos orgánicos variaron en su afinidad hacia la formación de complejos y se obtuvieron constantes de estabilidad que disminuyeron en el siguiente orden: Cítrico > Tartárico > Malato > Salicilato. *Muñoz, (37)* encontró que si a un suelo se le quita la MO, libera altas dosis de aluminio suministrado.

Los grupos funcionales carboxilo e hidroxilo son importantes en reacciones entre metales y ácidos orgánicos. Se ha identificado un amplio rango de compuestos bioquímicos en complejos formados con metales, los cuales han incluido: ácidos alifáticos, aminoácidos, ácidos fenólicos, sideroforo hidroxamato, 2-ácido glucónico y fenoles poliméricos, (35).

3.4. FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA BASADA EN ATOMIZACION CON LLAMA

La Espectroscopia Atómica, en términos generales, está basada en la absorción, emisión o fluorescencia por átomos o iones elementales. Hay dos regiones del espectro que dan información atómica: la ultravioleta / visible y la de rayos X, *Skoog (38)*.

Los espectros atómicos ultravioleta y visible se obtienen mediante un adecuado tratamiento térmico que convierte los componentes de una muestra en átomos o iones elementales gaseosos. La emisión, absorción o fluorescencia de la mezcla gaseosa resultante sirve a continuación para la determinación cualitativa y cuantitativa de uno o varios de los elementos presentes en la muestra. El proceso por el cual la muestra se convierte en un vapor atómico se denomina atomización, (38).

La sensibilidad de esta técnica cae dentro del intervalo de las partes por millón y de las partes por billón. Además, los métodos espectroscópicos atómicos están entre los procedimientos analíticos más selectivos, y presentan también las ventajas de la rapidez y comodidad (38).

3.4.1. Atomización de la muestra.

En general los atomizadores son de dos tipos, continuos y discretos. En los primeros, la muestra se introduce en el atomizador a una velocidad constante. La señal espectral es por tanto, constante con el tiempo. Con los atomizadores discretos, una cantidad medida de la muestra se introduce como un bolo de líquido o de sólido. La señal espectral en este caso alcanza un valor máximo y luego disminuye a cero cuando el vapor atómico abandona la región calentada, (38).

3.4.2. Fuentes de espectros.

Cuando una muestra se atomiza, una importante fracción de los constituyentes metálicos se transforman en átomos gaseosos; además, según la temperatura del atomizador, una cierta fracción de esos átomos se ionizan, originando así una mezcla gaseosa de átomos e iones elementales. Los espectros de emisión, absorción, o de fluorescencia de las partículas atómicas gaseosas (átomos o iones) están constituidos por líneas estrechas y bien definidas que provienen de las transiciones de los electrones más externos. En el caso de los metales, las energías de esas transiciones son tales que implican a la radiación ultravioleta, visible y la infrarroja cercana, (38).

3.4.3. Atomización con llama.

En la atomización con llama, una disolución de la muestra se pulveriza en una llama mediante un nebulizador, el cual transforma la disolución de la muestra en un aerosol constituido por diminutas gotas de líquido. A continuación ocurren una serie de procesos encadenados, los cuales al final dan como resultado una mezcla de átomos del analito, moléculas de la muestra, moléculas de óxido del analito y con seguridad una variedad de especies moleculares y atómicas que se forman por reacciones entre el combustible, el oxidante y la muestra, (38).

El tipo de llama que se utilice dependerá del metal que se pretenda determinar. Para la determinación de aluminio se emplea acetileno como combustible y óxido nítrico como oxidante. Con esta mezcla se obtienen temperaturas entre 2600 y 2800 °C, (38).

3.4.4. Atomizadores de llama.

Los atomizadores de llama se emplean para las medidas de emisión, absorción y fluorescencia atómica. Un atomizador de llama consiste en un nebulizador neumático, que transforma la disolución de la muestra en una niebla, o aerosol, que se introduce en un quemador. El tipo más común de nebulizador es el de tubo concéntrico, (38).

La espectroscopia de absorción atómica de llama ha sido, hasta hace poco, el más utilizado de los métodos espectrales atómicos debido a su simplicidad, efectividad.

La fuente más común para las medidas de absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco. Este tipo de lámpara consiste en un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico, cerrados herméticamente en un tubo de vidrio lleno con neón o argón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo está construido con el metal, cuyo espectro se desea obtener, o bien sirve de soporte para una capa de dicho metal, (38).

3.4.5. Curvas de calibración.

En teoría, las medidas de absorción atómica deben cumplir la ley de Beer, siendo la absorbancia directamente proporcional a la concentración. Sin embargo se encuentran desviaciones de la linealidad, por lo que se debe preparar periódicamente una curva de calibración que cubra el intervalo de concentraciones que se encuentran en la muestra, (38).

Para muchos elementos, los límites de detección por espectroscopia de absorción atómica de atomización con llama se encuentran en el intervalo de 1 a 20 ng/mL 0.001 a 0.002 ppm, aunque en algunos casos se encuentran límites de detección muy alejados de estos intervalos, (38).

3.5. SISTEMA DE ANÁLISIS EN SPECTROQUANT

3.5.1. Fotometría.

Cuando se transmite un rayo de luz a través de una solución coloreada, este rayo pierde intensidad, en otras palabras una parte de la luz es absorbida por la solución. En función de la sustancia en cuestión, esta absorción tiene una longitud de onda específica, *Burriell* (39).

La longitud de onda se selecciona a partir del espectro global de luz blanca emitida por una lámpara de wolframio-halógeno, utilizando filtros de interferencia de banda estrecha u otros monocromadores. La intensidad de la absorción puede ser caracterizada utilizando la transmitancia T, o T en porcentaje.

$$T = I / I_0$$

(Reacción 18)

I_0 = Intensidad inicial de la luz

I = Intensidad de la luz transmitida

La medida generalmente utilizada para la absorción de la luz es la absorbancia (A), ya que está en correlación directa con la concentración de la sustancia absorbente. La absorbancia se relaciona con la transmitancia mediante la ecuación (19).

$$A = -\log T \quad (\text{Reacción 19})$$

La relación entre la absorbancia y la concentración del analito en cuestión fue descrita por BERR (1825-1863), a parte de esto la absorbancia también depende del espesor de la capa absorbente de la cubeta usada (BOUGUER (1698-1758) y LAMBERT (1728-1777). La combinación de estas dos leyes naturales conduce a la derivación de la ley de Lambert-Beer, que puede ser descrita en la siguiente forma:

$$A = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d \quad (\text{Reacción 20})$$

ϵ_{λ} = Absortividad molar, en L/(mol · cm)

d = Longitud de paso en la cubeta, en cm

c = Concentración del analito, en mol/L

3.5.2. El Spectroquant. Los fotómetros que forman parte del sistema Spectroquant se diferencian de los fotómetros convencionales en los siguientes aspectos:

- Las funciones de calibrado de los kits de ensayo están almacenadas electrónicamente.
- El valor de medida puede leerse inmediatamente en el **display** en la forma deseada.
- El método se selecciona mediante la función **Auto Select** (código de barras en la cubeta / en el AutoSelector para ensayos con reactivos).
- En el aparato se almacenan permanentemente nuevos métodos actualizando con el comando **Memo chip**.

3.5.2.1. Kits de ensayo fotométrico. Por medio de reactivos, el componente de la muestra a analizar se convierte en un compuesto coloreado en una reacción específica. Los reactivos o mezclas de reactivos contienen además del reactivo selectivo para el parámetro a determinar, un determinado número de sustancias auxiliares que son esenciales para el curso de la reacción. Estos incluyen por

ejemplo, soluciones amortiguadoras para ajustar el pH al valor óptimo para la reacción y agentes enmascarantes que suprimen o minimizan la influencia de iones interferentes.

El sistema de análisis Spectroquant, ofrece dos tipos de Test para el análisis de las muestras: Test en cubetas y Test reactivos.

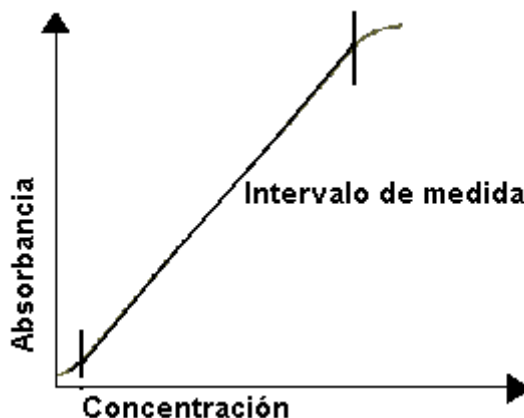
- **Test en cubetas:** La parte más importante de estos Kits de ensayo es la cubeta. Algunos Test en cubeta como (DQO), contienen todos los reactivos la cubeta, de manera que solamente se debe añadir la muestra con la pipeta.

En otros Test debido a razones de compatibilidad química, es necesario separar el Test en dos o tres mezclas de reactivos. En estos kits de ensayo es necesario agregar además de la muestra el reactivo de dosificación en la cubeta.

- **Test reactivos:** El principio de los Test con reactivos consiste en que los reactivos necesarios para la reacción de color están combinados en forma de concentrados líquidos, o de mezclas de sustancias sólidas. En estos Test unas pocas gotas del reactivo respectivo concentrado se adicionan a por ejemplo, 5 mL de la muestra. Esto significa que no es necesario diluir la muestra, lo que aumenta la sensibilidad de la detección. Puede prescindirse de completar la muestra a un determinado volumen en un matraz aforado, lo que es usual en la fonometría convencional.

3.5.2.2. Intervalo de medida. En el Spectroquant, el intervalo de medida (intervalo efectivo de aplicación), se almacena electrónicamente en los fotómetros para cada kit de ensayo individual. Por debajo del intervalo de medida especificado, debe utilizarse una cubeta diferente u otro procedimiento. El límite inferior del intervalo de medida, toma la forma no lineal de la curva de calibración tal como se muestra en la figura 2. El límite de detección de un método analítico dado es la concentración más baja que difiere de la concentración cero con una probabilidad definida (por ejemplo 95%). El límite superior del intervalo de medida se caracteriza por que ya no presenta correlación lineal entre la concentración de analito y la absorbancia. En tal caso la muestra debe diluirse de manera que se encuentre idealmente en el centro del intervalo efectivo de aplicación.

Figura 2. Representación del intervalo de medida en un fotómetro



En estos fotómetros, el valor del blanco de reactivos ya está almacenado electrónicamente, lo que significa que no es necesario una medición por separado. Sin embargo para mejorar la exactitud de la determinación, el analista puede preparar un blanco de reactivos y realizar el respectivo ajuste, según la metodología, por ejemplo en la determinación de aluminio en lugar del volumen de muestra se utiliza la cantidad de agua desionizada equivalente, junto con todos los reactivos del kit.

3.5.2.3. Influencia del pH. Las reacciones químicas siguen un curso solamente dentro de un cierto intervalo de pH. Los Reactivos contenidos en los kits de ensayo producen una amortiguación adecuada de las soluciones de la muestra y aseguran que se consiga el pH óptimo para la reacción en cuestión. En la determinación de aluminio se aconseja que la muestra esté en un rango de pH de 3 a 10 antes de agregar los reactivos del kit, luego de la adición de los reactivos del kit se llega a un pH entre 5.5 y 6 en la solución de medida.

Soluciones altamente ácidas ($\text{pH} < 2$) e intensamente alcalinas ($\text{pH} > 12$) pueden impedir que el pH esté ajustado a un nivel óptimo ya que bajo ciertas circunstancias de capacidad de amortiguación de los reactivos del kit no sea suficiente. En tales casos el pH debe corregirse añadiendo gota a gota ácido sulfúrico diluido (0.5M; reduce el pH) o solución diluida de hidróxido de sodio (1M; aumenta el pH).

3.5.2.4. Influencia de la temperatura. La temperatura de la solución de la muestra y de los reactivos tienen una influencia variable en la reacción de color, y por tanto en el resultado de la medición. La temperatura óptima para la reacción de color viene indicada en el prospecto adjunto, por ejemplo para la determinación de aluminio se debe tener la muestra entre 15 y 30 °C.

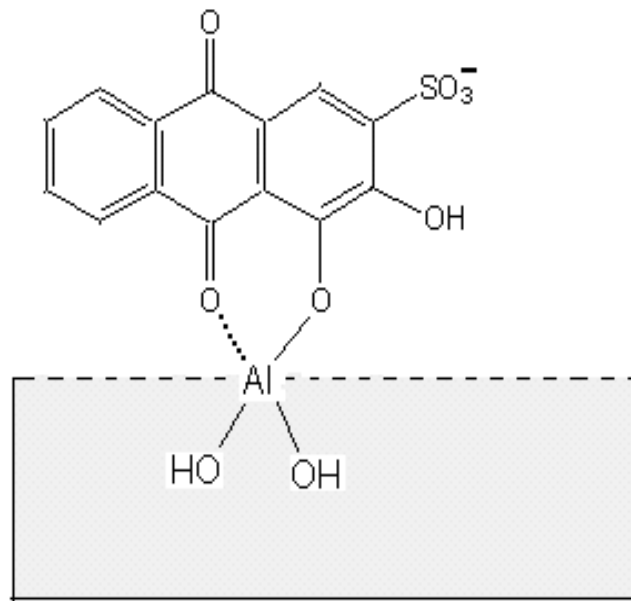
Estabilidad con el tiempo: La mayoría de las reacciones de color requieren un cierto tiempo para alcanzar la intensidad de color máxima. El tiempo de reacción especificado en las instrucciones de trabajo se refiere al período de tiempo desde la adición del último reactivo hasta la medición actual, el intervalo de tiempo en el cual el valor de la medición no cambia está indicado en el folleto de cada kit. Para la determinación de aluminio se debe permitir un mínimo de tiempo de 2 minutos, tiempo en que se desarrolla la máxima intensidad de color y un máximo de 15 minutos, tiempo en que el color permanece estable.

3.4.2.5. Colorimetría de laca de color resultante de cromoazurol S y aluminio.

Algunos precipitados poco visibles o incoloros se manifiestan ostensiblemente si pueden adsorber algún producto coloreado, generalmente orgánico. Como la adsorción es función de superficie, las lacas se originan preferentemente en aquellos precipitados que inicialmente son coloides o que tengan tendencia a formar geles. Así, por ejemplo, el hidróxido de aluminio recién precipitado, adsorbe el rojo congo o el aluminón, coloreándose de rojo o de rosa, respectivamente, y reteniendo tan fuertemente estos colorantes orgánicos que ya no pueden ser eliminados por lavado (BURRIEL M, F 2001). Análogamente, el hidróxido de magnesio adsorbe el magnesón; la eosina y la fluoresceína son adsorbidas por el AgCl, etc. En todos estos casos, los precipitados blancos se colorean intensamente por un fenómeno de adsorción, habiendo en algunos casos cierta afinidad química entre adsorbente y adsorbido, por lo que posiblemente en todas estas reacciones haya participación de los dos fenómenos *Burriell (39)*.

El mecanismo de estas reacciones no está totalmente esclarecido. Por ejemplo, la alizarina S forma con el aluminio un compuesto de color rojo. En principio se supuso que el producto de la reacción era un quelato de estequiometría 1:3, sin embargo, para cantidades considerables de aluminio no se cumple esta estequiometría y parece que lo que se forma es un gel de hidróxido de aluminio sobre el que se deposita la alizarina S, interviniendo en el proceso fuerzas de adsorción pero habiendo también reacción química entre el aluminio superficial y el reactivo orgánico (figura 3), (39).

Figura 3. Compuesto de adsorción (laca coloreada) de Alizarina S y el aluminio



(BURRIEL M, F 2001)

El aluminio forma con cromoazurol S en solución débilmente ácida, amortiguada con acetato, una laca de color violeta azulado intenso.

4. METODOLOGIA

4.1. UBICACIÓN GEOGRÁFICA Y TOMA DE MUESTRA

- **Trabajo de Laboratorio:** El trabajo se desarrolla en los laboratorios de Agroquímica (análisis físicos y químicos), el proceso de centrifugación se lleva a cabo en el laboratorio de Biología celular y molecular; los análisis en espectroquant se realizan en el laboratorio del GEA (Grupo de Estudios Ambientales); los análisis de espectroscopía infrarroja se efectúan en el laboratorio de Organometálica de la Universidad del Cauca; en el Laboratorio ambiental de la Corporación Autónoma Regional del Cauca (CRC) se llevan a cabo análisis de Espectrofotometría de Absorción Atómica (bases de cambio; sodio, potasio, calcio, magnesio), los análisis de Al Si y Fe por Espectrofotometría de Absorción Atómica se realizan en el Laboratorio de Suelos de la Universidad Nacional de Medellín, los análisis de microscopía electrónica de transmisión se llevan a cabo en el laboratorio de microscopía electrónica de la Universidad del Cauca.
- **Sitio de muestreo de suelos:** Los suelos analizados corresponden a dos muestras representativas del horizonte A de un Andisol del departamento del Cauca ubicado en la finca el Pinar, vereda La libertad corregimiento de Cuatro Esquinas municipio de El Tambo, (figura 4) a 1340 metros sobre el nivel del mar, El terreno donde se toman las muestras presenta cultivos de palma de chontaduro. Además se toma una muestra de otro suelo ubicado en el municipio de Timbío con características diferentes a los dos anteriores.

La toma de la muestra se realiza teniendo en cuenta aspectos tales como el relieve, vegetación, tipo de cultivo, manejo del suelo, etc., con el objeto de separar las unidades de muestreo respectivas. Una vez definidas las unidades de muestreo, con base en características físicas diferentes, las muestras se recolectan extrayendo 10 submuestras de suelo con una pala de forma cuadrada, de la capa arable que comprende aproximadamente 20cm. de profundidad, eliminando los bordes y la vegetación superficial de ellas. Posteriormente se procede a formar las muestras compuestas, representativas de la unidades de muestreo, mezclando y homogeneizando en un balde de plástico las diez muestras de cada unidad de suelo, se empacan e identifican de manera adecuada, de este modo se trasladan al laboratorio de Agroquímica, se secan al aire por 24 horas, se muelen y se tamizan por tamiz de 2mm, para sus respectivos análisis.

Figura 4. Ubicación del corregimiento de Cuatro Esquinas. Mapa del municipio del Tambo



4.2. ANÁLISIS FÍSICOS Y QUÍMICOS DE LAS MUESTRAS DE SUELO

Con el objeto de caracterizar el suelo que se va a estudiar se practican inicialmente análisis físicos y químicos a las muestras de suelo de acuerdo a la metodología estandarizada en el Laboratorio de Agroquímica de la Universidad del Cauca descrita por *Bravo* (6). Cada parámetro se realiza por duplicado utilizando como resultado final el promedio de dichas mediciones.

4.2.1. Análisis Físicos.

Los análisis físicos comprenden las siguientes determinaciones.

4.2.1.1. Humedad. Se determina mediante el método gravimétrico, pesando 10g de suelo en una cápsula de porcelana previamente tarada, y se lleva a una estufa por 24 horas a 105 °C. Con la diferencia de pesos se determina la humedad de la muestra.

4.2.1.2. Densidad real. El Método del picnómetro es el más empleado para medir la densidad de los sólidos o gravedad específica. Consiste en determinar la masa y el volumen de los sólidos del suelo a través de un recipiente de volumen conocido. Se pesa el picnómetro completamente seco luego se agrega aproximadamente 2 gramos de suelo seco a 105 °C, el cual ha sido tamizado por 2mm.; se pesa el picnómetro más el suelo seco, se agrega agua al picnómetro hasta completar 1/3 de su volumen, se lleva el picnómetro destapado a la campana de vidrio y se aplica vacío durante dos horas, se retira el picnómetro de la campana y se agrega agua hasta 2/3 del volumen del picnómetro y se lleva nuevamente al vacío durante una hora. Se saca el picnómetro de la campana, se seca y se pesa, se llena con agua se seca y se pesa se vacía su contenido, se lava y se llena nuevamente con agua destilada, se tapa y se pesa

4.2.1.3. Textura. Se hace por el método de Bouyoucos, que consiste en determinar la cantidad de sólidos en suspensión por medio del Hidrómetro a diferentes tiempos, la profundidad del centro de flotación del hidrómetro varía con la densidad de la suspensión y también con la textura. Este método se fundamenta en la Ley de Stokes en la cual la velocidad de caída de las partículas de diferente tamaño en un medio líquido es directamente proporcional al cuadrado del radio de la partícula. Después de 40 segundos todas las partículas mayores de 50 micras se sedimentan, de tal manera que no tendrán ninguna influencia sobre el hidrómetro tiempo en el cual han sedimentado las arenas, midiéndose la densidad de limos mas arcillas. Las lecturas realizadas dos horas después, corresponden a partículas menores de 2 micras tiempo en el cual han sedimentado los limos, quedando en suspensión las arcillas. La lectura se visualiza sobre una escala que este contiene y el valor observado se convierte a densidad mediante una escala adecuada.

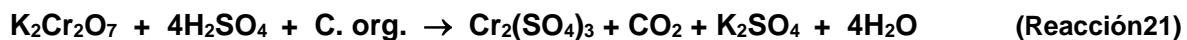
Para determinar la textura de las muestras de suelo en estudio, se pesan 100 g de suelo en base seca y se colocan en un erlenmeyer. Se adicionan 160mL de agua destilada, se mezcla y se agregan 10mL de solución dispersante (hexametáfosfato de sodio), se agita la solución de suelo durante dos horas, y se transfiere a un cilindro de Bouyoucos, se completa con agua destilada hasta la segunda línea del cilindro, se agita fuertemente por 30 segundos, se introduce el hidrómetro y se toman las lecturas a los 40 segundos y la segunda lectura se realiza a las dos horas.

4.2.2. Análisis Químicos:

Los análisis químicos comprenden las siguientes determinaciones:

4.2.2.1. pH: El pH se determina por medio del uso de un potenciómetro que permite cuantificar la actividad de los iones H^+ en el suelo, con un pH-metro 744 Metrohm, utilizando una suspensión de suelo: agua relación 1:1; así se pesan 20,0 g de suelo y se les adicionan 20,0 mL de agua destilada. Se agita intermitentemente durante 1 hora y luego se mide el valor de pH.

4.2.2.2. Determinación de la materia orgánica. El contenido de materia orgánica en el suelo se determina mediante el método de Walckley – Black, que consiste en oxidar el carbono orgánico presente en el suelo. Con un oxidante en medio ácido, utilizando como oxidante $K_2Cr_2O_7$ 1N y como medio ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). La reacción generada es la siguiente:

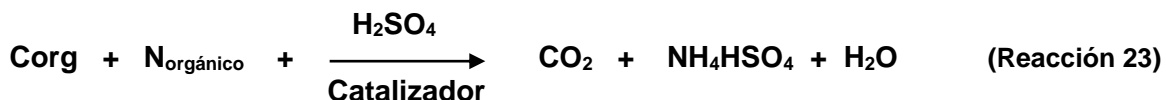


Como subproducto de la reacción queda materia orgánica que no se oxida y $K_2Cr_2O_7$ sin reaccionar, entonces se valora volumétricamente el $K_2Cr_2O_7$ sobrante con una solución de sulfato ferroso amónico. La reacción es



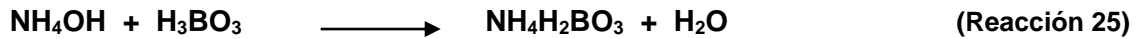
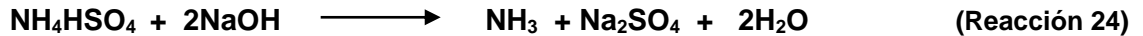
4.2.2.3. Determinación de nitrógeno. Se determina el N total mediante el método de Kjeldahl, en un equipo que consta de los siguientes accesorios: Unidad de digestión Buchi 426, Scrubber Buchi B-414 para atrapar gases generados en la unidad de digestión y unidad de destilación Buchi K-314 para recolectar el nitrógeno en forma de amoníaco. El proceso consta de tres etapas. La primera es la oxidación de la muestra, para lo cual ésta se trata con ácido sulfúrico y catalizadores con el propósito de oxidar la materia orgánica y convertir el nitrógeno en sulfato ácido de amonio según la reacción 20

- **Oxidación de la muestra:**



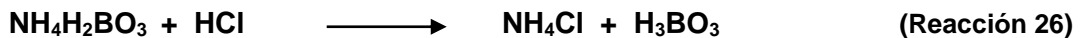
- **Descomposición del sulfato ácido de amonio:**

La segunda es la descomposición del sulfato ácido de amonio, por medio de un exceso de álcali para liberar el amoniaco el cual se recoge por destilación sobre ácido bórico. Las reacciones son: 21 y 22.

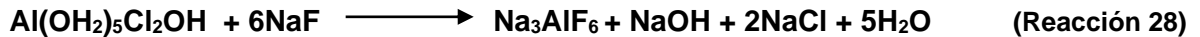


- **Titulación del borato de amonio:**

La titulación del borato de amonio, con HCl ó H₂SO₄ usando como indicador de punto final una mezcla de rojo de metilo y azul de metileno. La reacción correspondiente es:



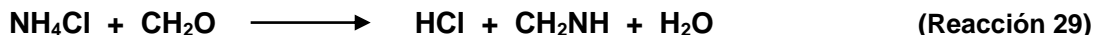
4.2.2.4. Acidez y aluminio intercambiable. Para su determinación se utiliza el método de desplazamiento de los cationes del suelo con una solución neutra de KCl, liberando así los iones H⁺ y Al³⁺ los cuales generan acidez potencial o cambiabile; estos son titulables con NaOH en presencia de fenolftaleína Una vez titulados estos iones, quedando en forma de Al(OH)₅²⁺ se valora el Al³⁺ presente en forma hidratada de acuerdo a las reacciones: 24 y 25.



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

Se pesan 5g de suelo previamente tamizado por malla 2mm y se agregan 50 mL de solución KCl 1N se agita por 5 minutos se filtra, al filtrado se agregan 3 gotas de indicador fenolftaleína y se titula con NaOH 0.05N, se adicionan 10 mL de NaF y se titula nuevamente con HCl 0.05N.

4.2.2.5. Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico y Bases de Cambio. El método utilizado se basa en desplazar todos los cationes presentes en el suelo y reemplazarlos por otro catión, en este caso el NH_4^+ . El suelo seco, tamizado, se satura con acetato de amonio 1N pH 7,. El ión amonio se desplaza con Na^+ , (NaCl al 10%), formándose NH_4Cl y se determina agregando formol neutralizado al 40% y titulando el HCl generado con NaOH 0.1N en presencia de fenolftaleína, de acuerdo con las reacciones 26 y 27.



Las bases cambiables son los metales alcalinos y alcalinotérreos adheridos a las arcillas y a la materia orgánica del suelo que pueden ser cambiados entre si o con otro ión cargado positivamente de la solución del suelo. La cuantificación de las bases de cambio se basa en la extracción con acetato de amonio normal y neutro. Los cationes desplazados (Ca , Mg , Na , K) se determinan por técnicas Espectrofotometría de Absorción atómica.

4.2.2.6 Determinación de Fósforo. Se determina por el método Bray II, adecuado para suelos ácidos en el cual el ión fluoruro precipita el calcio soluble extrayendo así las formas de P-Ca más solubles, CaHPO_4 , que son las formas disponibles en medio ácido. Una vez extraído el fósforo se procede a su determinación por el método espectrofotométrico, el cual consiste en formar un complejo del fósforo con ácido molíbdico que absorbe a 660nm. El método cloro molíbdico utiliza una solución de $\text{HCl} - (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ el cual reaccionar produce H_2MoO_4 . Posteriormente este ácido molíbdico reacciona con el ácido fosfórico de acuerdo a la siguiente reacción 31



Este hetero compuesto incoloro por reducción con ácido ascórbico forma un compuesto de color azul que absorbe a 660 nm. La lectura se realiza en el espectrofotómetro, Spectronic 21

4.3. EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ALÓFANO

Inicialmente se realiza una prueba cualitativa con el propósito de evaluar la presencia de alófanos en los suelos de estudio.

4.3.1 Prueba cualitativa de la presencia de alófanos.

Se realiza en tres muestras de suelo y consiste en evaluar el valor de **pH** del suelo **en fluoruro de Sodio 1:50**. Para ello, se toma 1g de suelo seco al aire, se adicionan 50mL de NaF 1N (pH = 6.8). Se toma el tiempo y se agita la suspensión por un minuto. Se lee el pH en la tercera parte superior de la suspensión exactamente a los 2min de la adición del NaF. Un valor de pH mayor o igual a 9.4 indica la presencia de alófanos.

Si la prueba da positiva se procede a extraer y caracterizar química y físicamente los alófanos.

4.3.2. Extracción del alófano.

La extracción de Alófano, se hace con base en la metodología descrita por *Parfitt y Henmi*, (1) *Jogmans*, (2) *Zapata* (3), *Blakemore, et al.*, y *Motta*, (5) que consiste en extraer con una solución de oxalato ácido de amonio (pH=3.0), Al, Fe y Si activos, al disolver alófano e imogolita de los suelos. La relación Al:Si de estos minerales es estimada con la fórmula $(Al_o - Al_d)/Si_o$, en donde Al_o y Si_o son las formas de estos elementos extraídos con oxalato, Al_d es el aluminio extraído con ditionito. El procedimiento se describe en el diagrama 5 y 6.

Figura 5. Diagrama de la extracción de Aluminio, Hierro y Silicio extractable con oxalato ácido de amonio

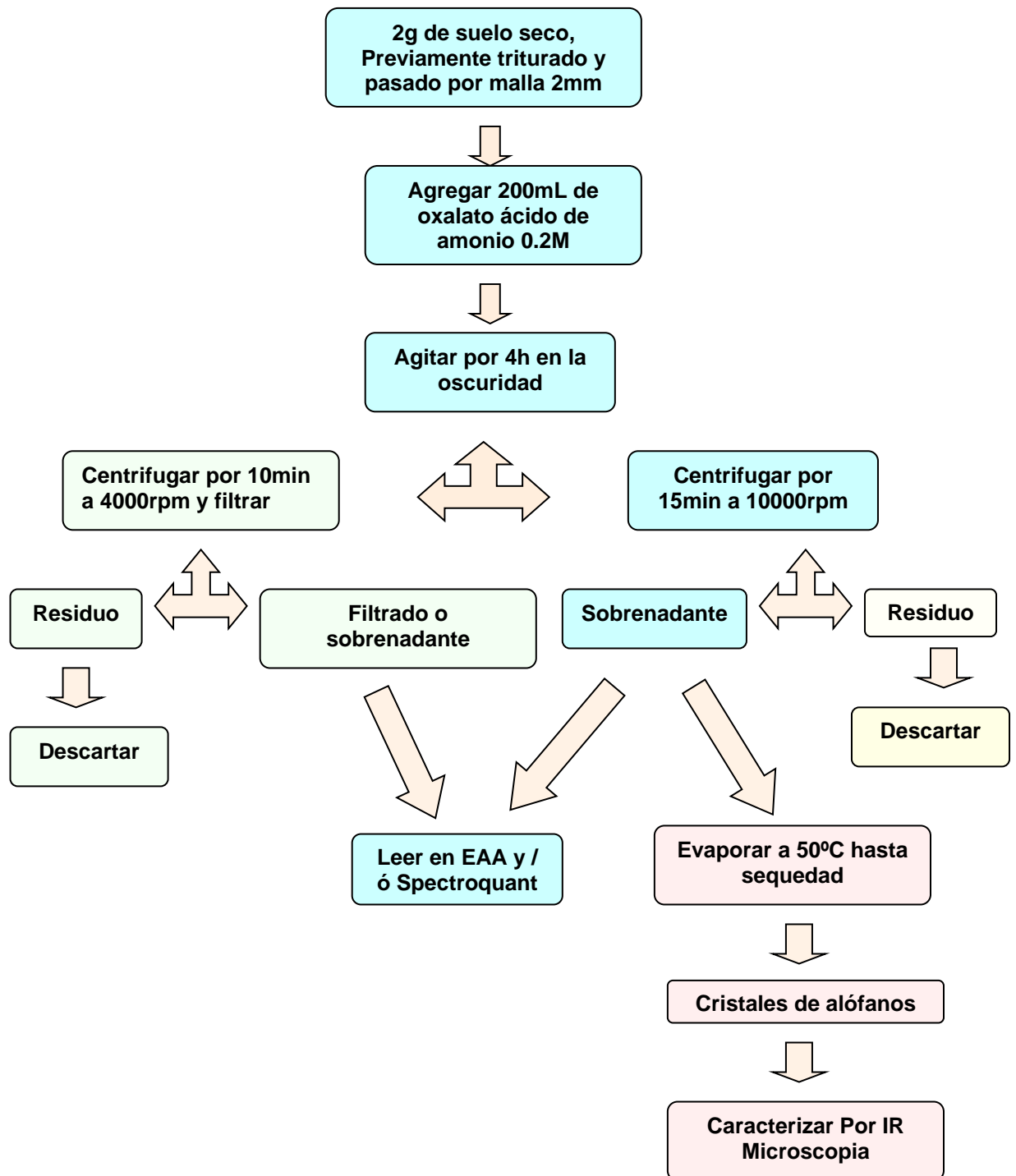
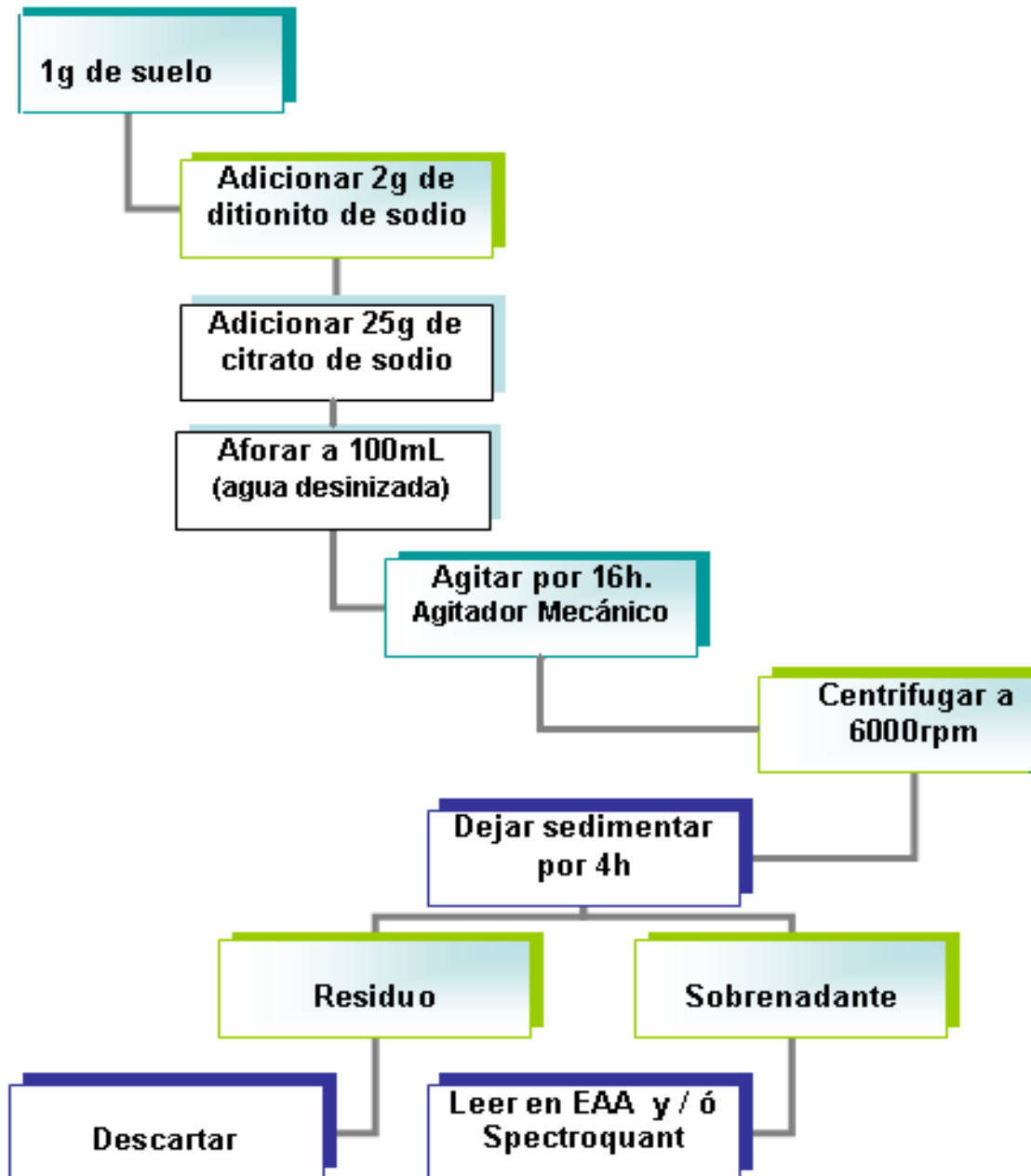


Figura 6. Diagrama para la extracción de Aluminio, Hierro Extractable con Ditionito citrato



4.3.3. Caracterización del alófono.

Con el propósito de cuantificar y caracterizar los alófonos extraídos, se efectúan los siguientes análisis:

4.3.3.1 Determinación de la relación Al / Si. La relación atómica Al / Si, permite indicar la presencia de alófono y se evalúa mediante la relación $(Al_o - Al_d)/Si_o$ en donde: (Si_o) es la cantidad de silicio extraída con oxalato y da una estimación del silicio en alófono e imogolita (Si). Al_o representa el aluminio disuelto del alófono, imogolita, y complejos de aluminio humus, extraídos con el oxalato ácido. El Al_d es el aluminio de los complejos de aluminio – humus solamente y corresponde a la cantidad de aluminio extraída con ditionito (Al_d), obteniéndose con la diferencia entre ellos dos el aluminio en el alófono y la imogolita. Las determinaciones de estos metales se hacen por EAA, además el Al se determina también por Espectrofotometría en Espectroquant.

4.3.3.1.1. Determinación de aluminio por Espectrofotometría de Absorción Atómica. Los Parámetros necesarios para la determinación de aluminio por espectrofotometría de absorción atómica en el equipo PERKIN ELMER AANALYST 300 se describen en la tabla 1

Tabla 1. Parámetros para la determinación de Aluminio por EAA

Técnica	Espectrofotometría de Llama
Longitud de onda	309.3
Zampase	0.5nm
Numero de replicas	3
Flujo de gas	4.2L. por minuto
Rango de lectura	5 a 40ppm
Factor de correlación de la curva	0.999
Longitud de onda	309.3nm
Tiempo de medida	2 s. por medida
Señal	Continua
Mezcla de gases	oxido nitroso / acetileno 3.5/8.5
Tiempo de estabilización de llama	6 s.
Corrección de background con lámpara de deuterio	

4.3.3.1.2. Determinación de aluminio mediante la técnica Espectrofotométrica en Spectroquant. Para la determinación de aluminio, se utiliza un equipo Spectroquant Nova 60 (figura 7).

Figura 7. Spectroquant Nova 60



El principio de este método consiste en la reacción del aluminio con Cromazurol S, indicador complejométrico para aluminio, con el cual se combina en relación 1:1 en solución débilmente ácida (pH 5.5 - 6.0) amortiguada con acetato. El aluminio forma con Cromoazurol S un compuesto violeta azulado que se determina fotométricamente a 550nm. La reacción de balance de carga se puede escribir como la ecuación 32.y la posible estructura del compuesto formado, teniendo en cuenta que el aluminio a pH 5.5 se encuentra como Al(OH)_3 , en condiciones propicias para generar una laca de color, se presenta en la figura 8,

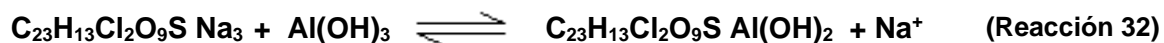
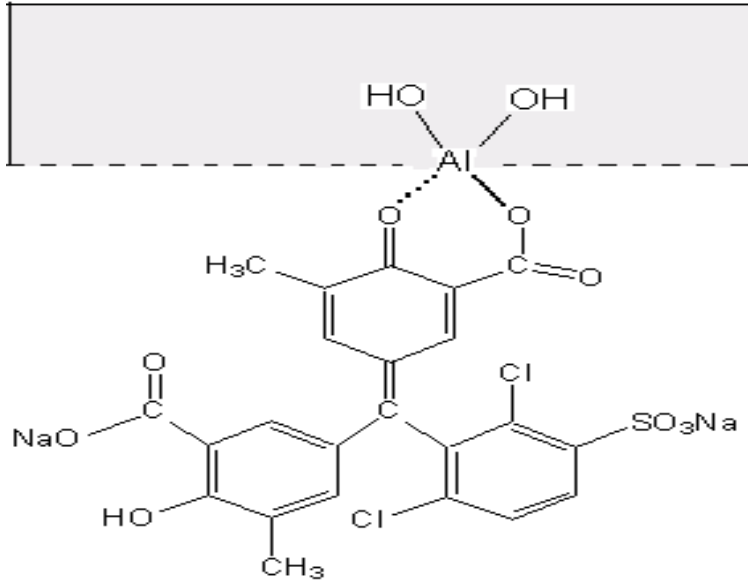


Figura 8. Estructura del compuesto Cromazurol S - Al



La formación y estabilidad de la laca de color depende del valor del pH, la temperatura y la concentración de los reactivos.

El Spectroquant mide Al en tres rangos así:

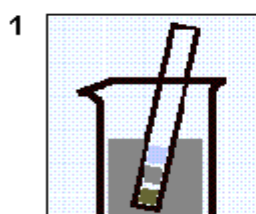
0.10 – 1.20mg/L de Al se miden en una cubeta de 10mm.

0.05 – 0.60mg/L de Al se miden en una cubeta de 20mm

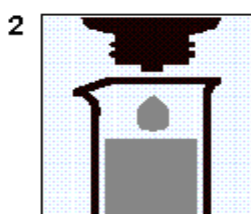
0.02 – 0.20mg/L de Al se miden en cubeta de 50mm

El valor del pH de la muestra, debe estar comprendido entre 3 y 10. El tiempo de reacción: es de 2 minutos. La lectura se obtiene en mg/L, aunque también es posible expresar los resultados en mmol/L. El procedimiento para la determinación se describe en el diagrama de la figura 9.

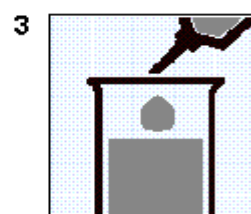
Figura 9. Diagrama de la determinación de aluminio en Spectroquant NOVA 60



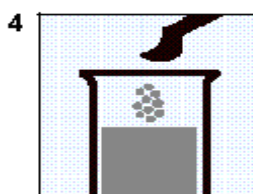
Comprobar el valor del pH de la muestra, intervalo previsto: pH 3-10



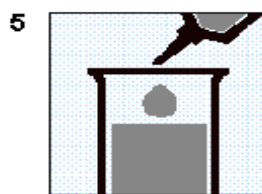
En caso necesario, corregir el valor del pH añadiendo gota a gota solución diluida de hidróxido sódico o de ácido sulfúrico



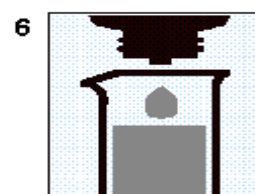
Añadir con pipeta 5 mL de la muestra en el tubo de ensayo.



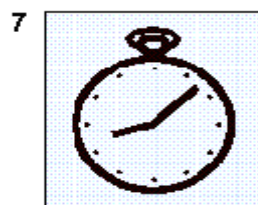
Añadir 1 microcucharada de azul Al-1A al tubo de ensayo y disolver la sustancia sólida



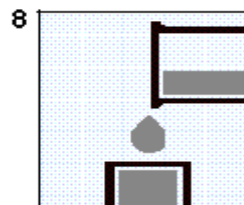
Añadir con la pipeta 1.2 mL de Al-2A y mezclar.



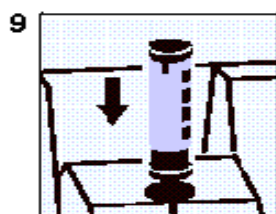
Añadir 6 gotas de Al-4A y mezclar



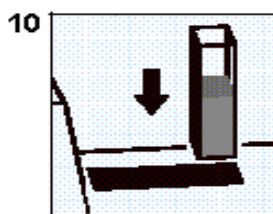
Tiempo de reacción: 2 minutos



Añadir la solución a la cubeta correspondiente



Seleccionar el método con el Auto selector.



Colocar la cubeta en el compartimiento para cubetas

El reactivo Al-1 enmascara los cationes interferentes y el reactivo Al-2 (solución de acetatos) ajusta el valor del pH entre 5.5 y 6.0, rango óptimo para la reacción de color.

4.3.3.1.3. Determinación de Silicio: Se hace mediante lectura de los extractos de oxalato en Espectrofotometría de Absorción Atómica. Los Parámetros necesarios para esta determinación en el equipo PERKIN ELMER AANALYST 300 se describen en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros para la determinación de Silicio por EAA

Técnica	Espectrofotometría de Llama
Longitud de onda	251.6
Zampase	0.5nm
Numero de replicas	3
Flujo de gas	4.2L. por minuto
Rango de lectura	5.0 a 350ppm
Factor de correlación curva®	0.999
Tiempo de medida	2 s. por medida
Señal	Anti
Mezcla de gases	oxido nitroso / acetileno 3.5/8.5
Tiempo de estabilización de llama	6 s.
Corrección de background con lámpara de deuterio	

4.3.3.2. Determinación de Fe. Se evalúa en los extractos de oxalato y ditionito con el propósito de verificar que el Al determinado anteriormente corresponda a los alófanos, ya que si el contenido de Fe es superior al de Al, este último corresponderá al Al de ferrihidritas. Además con esta determinación se puede evaluar el estado del suelo en cuanto a antigüedad. La determinación se hace por Espectrofotometría de Absorción Atómica en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer AAnalyst 300 y por colorimetría en visible en un Spectronic 21.

4.3.3.2.1. Determinación de Hierro por EAA.

En la tabla 3 se relacionan los parámetros utilizados para las determinaciones en EAA y por fotometría

Tabla 3. Parámetros para la determinación de Hierro por EAA

Técnica	Espectrofotometría de Llama
Longitud de onda	248.3
Zampase	0.5nm
Numero de replicas	3
Flujo de gas	4.2L. por minuto
Rango de lectura	5 a 50ppm
Factor de correlación curva®	0.999
Tiempo de medida	2 s. por medida
Señal	Anti
Mezcla de gases oxido nitroso / acetileno	10.1aire / 2.8acetileno
Tiempo de estabilización de llama	6 s.
Corrección de background con lámpara de deuterio	

4.3.3.2.2. Determinación de Hierro por Fometría. Para ello, se hace primero la extracción del Fe con ditionito, citrato y bicarbonato de acuerdo a metodología reportada por *IGAC* (5), tal como se describe en la figura10.

Una vez extraído el Fe se determina por espectrofotometría visible previa reacción con orto – fenantrolina, a pH en un rango de 1.5 a 2.7 para formar un complejo rojo naranja que absorbe a 490nm e interpolación en una curva de calibración previamente establecida. El procedimiento se reporta en la figura 11, (5).

Figura 10. Diagrama de Hierro Extractable con ditionito citrato bicarbonato

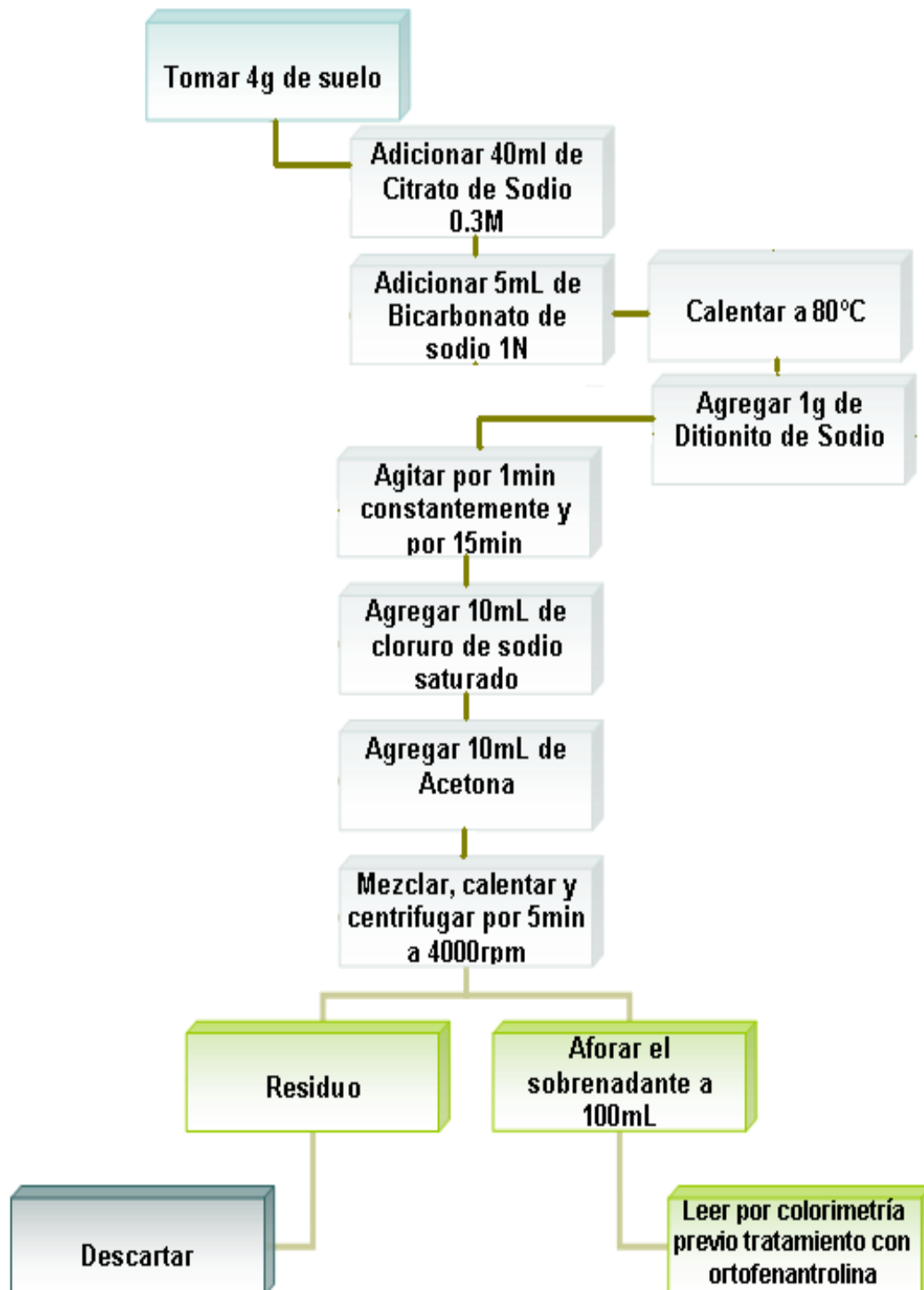
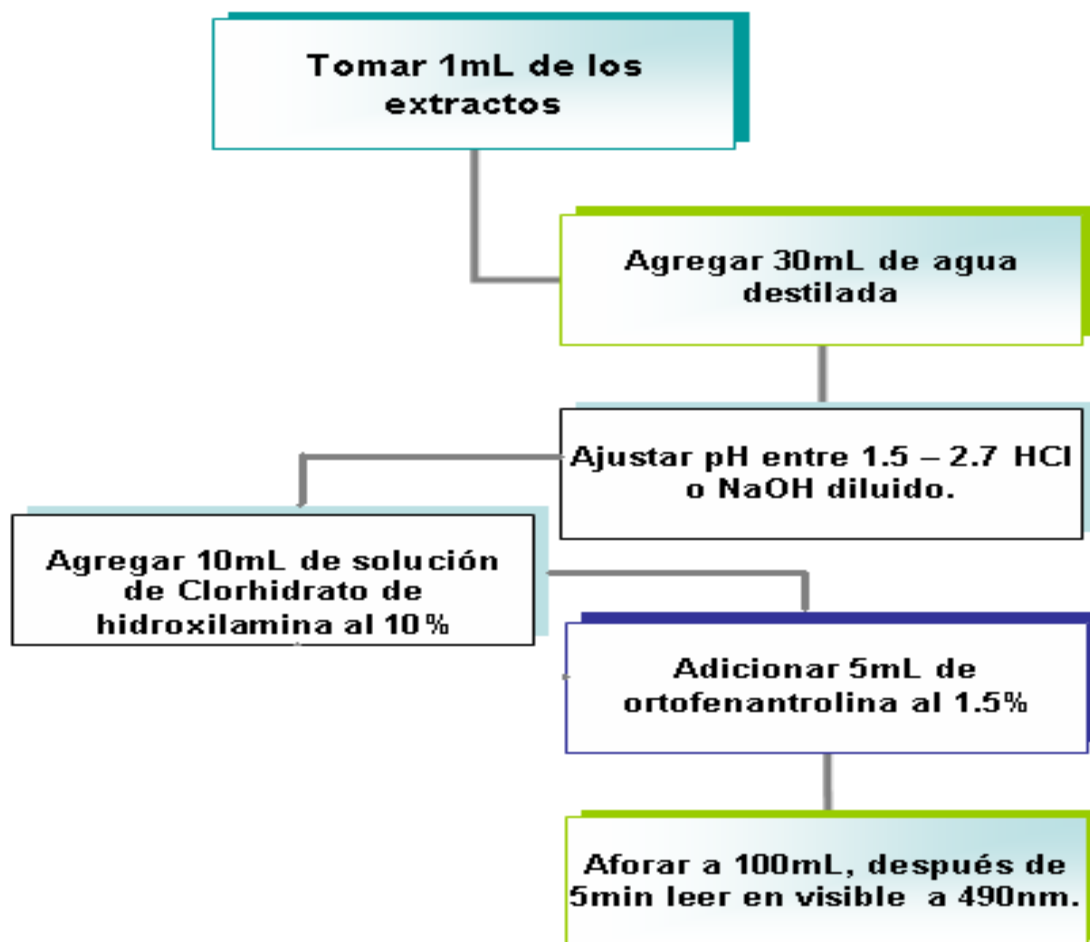


Figura 11. Diagrama de la determinación del Fe por Colorimetría



4.3.3.3. Evaluación de grupos funcionales por espectrofotometría IR. Con el propósito de identificar las bandas características de los alófanos e inmogolitas se toman los espectros IR de acuerdo a *Parfitt y Henmi (1)*, *Jogmans (28)*, *Parfitt (30)*, *Russell, Parfitt y Claridge (40)*, *Parfitt et al., (41)*, *Nizeyimana et al (42)*. Para ello, se obtiene la fracción de arcillas (2μ), preparando una suspensión en agua desionizada de la muestra de suelo colectada y previamente triturada y separada por una malla de 2mm. Posteriormente se dispersa con ultrasonido (a 100w de potencia) en medio ácido y básico, y se centrifuga la suspensión para obtener un adecuado rendimiento. Las muestras de arcilla en suspensión se evaporan y secan a 50°C. De esta fracción se toma 1mg y 200mg de KBr y se corre el espectro entre 400 y 4000 cm^{-1} en un espectrofotómetro GEMINI FTIR ATI MAPPSON con una resolución de 4000 – 400 cm^{-1} .

De otra parte, se evaporan los extractos del suelo con oxalato a sequedad. De los cristales obtenidos se toma 1mg y se mezcla con 200mg de KBr, formando una pasta homogénea. Se toma el espectro entre 400 y 4000cm⁻¹ en un espectrofotómetro GEMINI FTIRI ATI MAPPSON con una resolución de 4000 – 400cm⁻¹.

4.3.3.4. Evaluación de Alófanos por microscopía electrónica de transmisión.

Con el objeto de identificar los alófanos obtenidos se observan a través de microscopía electrónica de transmisión en un aparato JEM – 1200 EX Electrón Microscope.

4.3.3.5. Tratamiento Estadístico de los Resultados: Con el propósito de darle mayor validez a los resultados se realiza un tratamiento estadístico consistente de un Análisis de Varianza (ANOVA) una prueba no paramétrica llamada Mann-Whitney ya que el tamaño de la muestra no permite que los datos se ajusten a la normalidad.

5. RESULTADOS

5.1 ANÁLISIS FÍSICOS Y QUÍMICOS DEL SUELO

En la tabla 4 se presentan los resultados del análisis físico y químico de las muestras de suelo.

Para hacer el análisis de estos suelos se utiliza como referencia parámetros establecidos por La Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo 2000 relacionados en las tablas 1 – 5 del anexo 1.

De la tabla 4 se deduce **para el suelo 1**: una baja humedad con respecto a la capacidad de campo, una textura Franco Arcillosa, las arenas partículas mayores de 50 micras, están por debajo del 50% (26.98%), mientras que las arcillas, partículas menores de 2 micras, representan el 34.48%, indicando que la retención de humedad debiera ser más alta que la obtenida, sin embargo, el bajo contenido de M.O encontrado (2.72%) también incide en la baja humedad encontrada. Aún cuando los suelos derivados de cenizas volcánicas como los suelos alofánicos presentan generalmente un alto porcentaje de humedad, su alta porosidad, hace que en temporada de verano estos suelos se sequen y esto sea irreversible durante esta época. Pues bien el muestreo fue realizado en temporada de verano (Agosto), con una fuerte sequía en la región.

El pH de este suelo indica una acidez muy fuerte atribuible parcialmente al Aluminio intercambiable, ya que su nivel es alto, siendo su saturación media y está en un nivel donde se considera tóxico, no solamente para las plantas, porque de acuerdo a S.C.C.S., (2000) niveles medios o altos de Al y saturaciones media a alta, pueden causar daño directo en las raíces impidiendo la entrada y translocación de Ca y P a los cogollos, inhibición de la división celular, precipitación del fósforo sobre la raíz y formación de compuestos P-Al, Fe insolubles e impedimentos para el desarrollo de algunos cultivos. Aunque los síntomas de toxicidad del Al son difíciles de identificar y pueden semejar deficiencias de P ó de Ca, el síntoma principal es la inhibición del crecimiento, ya que el desarrollo de la parte aérea y el crecimiento de las raíces de las plantas se ven afectados gravemente. Además es tóxico para el suelo porque puede producir daños en su bioestructura. No se puede atribuir acidez en este caso a la MO ya que su nivel es muy bajo.

Tabla 4. Análisis físicos y químicos de las muestras de suelo

Propiedades físicas												
Muestra	%Humedad	Densidad real (g/mL)	Granulometría			Textura						
			% Arenas	% Arcillas	% Limos							
Suelo1	10.42	0.83	26.98	34.48	38.54	FRANCO ARCILLOSA						
Suelo2	6.21	0.86	7.35	47.86	44.74	ARCILLO-LIMOSO						
Suelo3	15.21	1.12	15.62	46.80	37.58	ARCILLOSO						
Propiedades Químicas												
Muestra	pH	% Corg.	% M.O	% N	C/N	P (ppm)	C.I.C	Acidez Intercambiable meq/100g suelo				
								Ac.Inter.	Al ^{interc}	H ⁺		
Suelo1	4.98	1.58	2.72	0.19	8.32	1.81	14.86	4.96	4.47	0.55		
Suelo2	4.89	2.01	3.46	0.18	11.17	2.73	17.31	3.76	3.33	0.43		
Suelo3	5.70	5.91	10.19	0.51	19.98	3.35	36.34	0.60	0.46	0.14		
Bases de Cambio meq/100g suelo							% Saturación de Bases					
Muestra	Ca	Mg	Na	K	Ca/Mg	CICE	Sat Bases	Ca	Mg	Na	K	Al
Suelo1	1.90	1.14	0.14	0.54	1.67	8.67	42.86	21.91	13.14	1.59	6.23	51.24
Suelo2	3.95	1.73	0.35	0.25	2.28	10.04	62.57	39.35	17.23	3.46	2.48	38.18
Suelo3	9.81	6.80	0.41	1.23	1.44	18.70	97.59	52.46	36.36	2.19	6.58	2.44

Como la saturación de Aluminio es superior a la saturación de bases, implica una pérdida progresiva de éstas, debido a extracciones continuas sin reposición o por lavado a causa de la fuerte acidez. Aún cuando la CIC efectiva es superior a 4, que indicaría que no hay pérdida de bases por lavado, ese alto valor proviene principalmente de la acidez intercambiable siendo 1.3 veces superior a la suma de bases de cambio, confirmando así una pérdida progresiva de estas bases por lavado. La deficiencia de las bases de cambio también contribuye a la muy fuerte acidez pues se detectan valores bajos de Ca, Mg, donde la relación Ca/Mg es inferior a 2 implicando que predomina la deficiencia de Calcio. El nivel de Na así como su saturación son normales para este tipo de suelos.

El nivel de K es alto, lo mismo que su saturación proveniente del alto contenido de arcillas. El valor de CIC es normal para este tipo de suelos con bajo contenido de MO y proviene principalmente de las arcillas o de los alófanos.

Cuando el contenido de MO en un suelo es alto generalmente se encuentra una densidad real baja, pero en este caso, el valor de densidad real es muy bajo aún cuando hay fuerte deficiencia de MO. Esta característica así como la de muy fuerte acidez y la fuerte deficiencia de fósforo encontradas en este suelo, indican por lo tanto presencia probable de alófanos. Estos retienen por adsorción el P El nivel de Nitrógeno para este suelo está en un nivel medio, y la relación C/N es baja, indicando así una fuerte mineralización de la MO y su pérdida continuada causando así una erosión progresiva, que es lo que se observa en este tipo de suelos.

Además se observa una marcada deficiencia de fósforo atribuible a la fuerte acidez, implicando una fuerte adsorción sobre la fase coloidal, ya sea precipitándose en forma de compuestos insolubles de aluminio y de hierro, sustituyéndose isomórficamente sobre las arcillas o adsorbiéndose sobre los alófanos de este suelo.

En cuanto al **suelo 2** se puede inferir el siguiente análisis: La humedad es muy baja, aún cuando su textura es arcillo limoso con un 47.86% de arcillas y un 3.46% de M.O considerado en un nivel medio. Por lo tanto, el porcentaje de humedad encontrado, no concuerda con estas propiedades, de tal forma que se puede tratar de un suelo alofánico, ya que por su alta porosidad, hace que en temporada de verano estos suelos se sequen y esto sea irreversible durante esta época, al igual que el caso del suelo 1 este fue tomado en época de fuerte verano.

El pH de este suelo también indica una acidez muy fuerte atribuible en principio al alto contenido de aluminio intercambiable cuya saturación es media, y aún cuando estos niveles son inferiores al del suelo 1, este metal sigue siendo tóxico tanto para los cultivos como para el suelo por las razones explicadas anteriormente.

La saturación de Al no supera la saturación de bases, pero sí supera la saturación de cada una de éstas, indicando que predominan en los sitios de intercambio los iones Al y que en cualquier momento pueden pasar a la solución del suelo aumentando el nivel del Al intercambiable y haciendo que la toxicidad sea aun más fuerte para ambos sistemas suelo y plantas. También esa acidez se podría atribuir parcialmente a la MO cuyo nivel es medio.

Se observa en este suelo niveles medios de Ca y Mg que no se corresponden con la muy fuerte acidez, lo que indica probablemente que este suelo ha sufrido proceso de fuerte enclamiento con Dolomita, de tal forma que si bien es cierto que aumentó los niveles de estos elementos haciendo que la relación Ca/Mg, sea normal, no fue suficiente para elevar el valor de pH.

De otra parte, aún cuando el nivel de arcillas es alto, lo que implicaría un fuerte suministro de K al suelo, se observa que éste se encuentra en un nivel medio y muy inferior al del suelo 1, lo que confirma el enclamiento, ya que cuando ocurre este proceso, el K se fija sobre las láminas de arcillas disminuyendo así su disponibilidad.

La CIC de este suelo es normal, pero es mayor que en el suelo 1 incremento atribuible al mayor contenido de MO. La CIC efectiva es superior a la del suelo 1 precisamente por el enclamiento que produce un incremento en las bases de cambio.

El nivel de N es medio proveniente de la MO, su relación C/N está muy cercana 12 indicando una mineralización normal. Aún cuando el nivel de MO no es alto, la densidad real es muy baja, al igual que en el suelo 1, esta característica así como la de muy fuerte acidez y la fuerte deficiencia de fósforo encontradas en este suelo, indican por lo tanto presencia probable de alófanos.

En el **Suelo 3** cuyos resultados se presentan en la tabla 4, se observa una muy alta humedad que está acorde con la capacidad de campo (38%) según la SCCS 2000, para suelos clasificados con una textura Arcillosa. Se encuentra que las arenas, partículas mayores de 50 micras, son menos del 50% (15.62%), mientras

que las arcillas, partículas menores de 2 micras, representan un alto porcentaje 46.80%, indicando que esa alta retención de humedad se puede atribuir al alto contenido de Arcillas, así como también al alto contenido de materia orgánica (M.O. 10.19%), detectado en este suelo. De igual forma se observa una baja densidad real indicando un suelo de rango bajo *Silva* (43) influenciada por el alto contenido de materia orgánica.

El pH 5.7 determinado en la suspensión suelo-agua clasifica este suelo con una acidez media, en términos agronómicos, se considera que aquellos valores de pH menores de 5.5 y mayores de 6.7 pueden presentar problemas nutricionales, y que la mayoría de los elementos y los cultivos tienden a comportarse bien en valores de pH entre 5.5 y 6.7, (43). Esto indica que la disponibilidad de muchos nutrientes para la planta, a este pH se favorece. Este valor de pH aunque es ácido, no está muy acorde con el alto contenido de MO presente. La acidez intercambiable ocasionada por el hidrógeno y el aluminio de cambio, en este caso se considera como un valor bajo, de igual forma el Al intercambiable y su porcentaje de saturación está en un rango bajo, de acuerdo a *Silva* (43), no presentando toxicidad ni para el suelo ni para las plantas. Sin embargo el hecho de presentar un porcentaje de Al intercambiable tan bajo y un porcentaje de MO alto hace que a pesar, de tener un pH adecuado para la formación de alófanos, esto no ocurra y se de un proceso antialofánico *Parfitt y Saigusa* (44), ya que el bajo porcentaje de Al es tomado por la materia orgánica formándose así complejos de Al – humus, La relación C/N = 19.98, indica la presencia de un alto contenido de carbono proveniente de la materia orgánica, pero al mismo tiempo indica (relación C/N menos de 30:1), que el suelo tiende a una normal mineralización. De esto también se puede deducir que este suelo probablemente tiene gran cantidad de humus el cual va a retener el aluminio disponible presente. Sin embargo, probablemente el alto valor de MO presente en este suelo retiene fuertemente el Aluminio que pasa a la solución del suelo por medio de los grupos carboxílicos y fenólicos del humus, impidiendo que pase a la fase coloidal o a la solución del suelo.

La capacidad de intercambio catiónico presenta un valor de 36.34meq /100 de suelo, valor alto atribuible principalmente al alto valor de MO. En los suelos ácidos, la determinación más apropiada, es la suma de los cationes de cambio y de la acidez de cambio, esta capacidad de cambio se denomina real o efectiva y en este suelo presenta un valor de 18.70 que indica que no hay lavado de cationes, de tal manera que los contenidos de Ca y Mg son muy altos lo mismo que sus saturaciones. El nivel de K es alto proveniente de las arcillas presentes en este suelo. La relación Ca/Mg es de 1.44 implicando que predomina el magnesio.

5.2. EVALUACIÓN CUALITATIVA DE LA PRESENCIA DE ALÓFANOS EN LOS TRES TIPOS DE SUELOS.

Con base en los resultados analizados anteriormente para las tres muestras de suelo, se infiere que los suelos 1 y 2 presentan alófanos. Se hace inicialmente una prueba cualitativa para evaluar su presencia. Los resultados se presentan en la tabla 5

Tabla 5 Resultados de pH de suelo prueba cualitativa de presencia de alófanos (promedio de 4 réplicas, anexo 2 tabla 1)

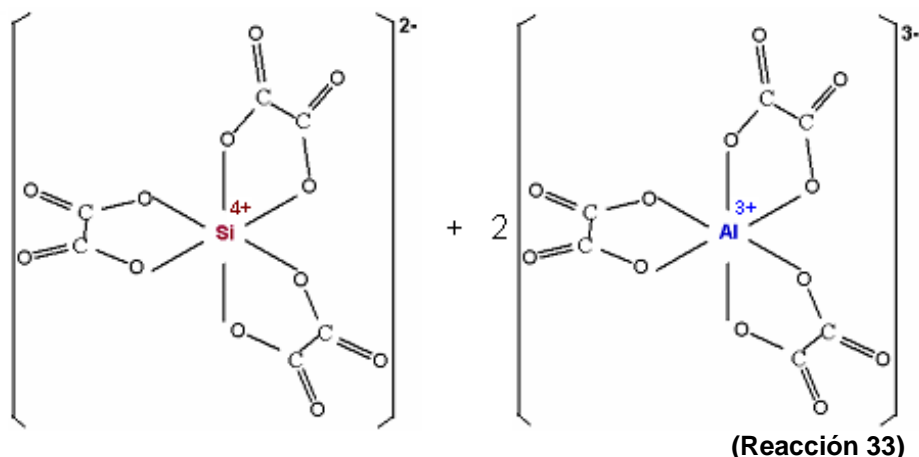
Muestra No.	pH (suelo: NaF _(1N) 1:50)	Presencia de Alófanos
1	10.2	+
2	9.46	+
3	8.52	-

Con los resultados de esta tabla se fortalece el hecho de que las muestras de los suelos 1 y 2 presentan alófanos ya que el valor de pH en NaF es igual o superior a 9.4. Se puede además inferir que el suelo 1 muy probablemente va a presentar mayor cantidad de alófanos, ya que su valor de pH en este medio es superior al del suelo 2. En el caso del suelo 3 se ratifica la ausencia de alófanos con este valor de pH. Por esta razón se decide continuar haciendo el análisis y caracterización de alófanos a los suelos 1 y 2.

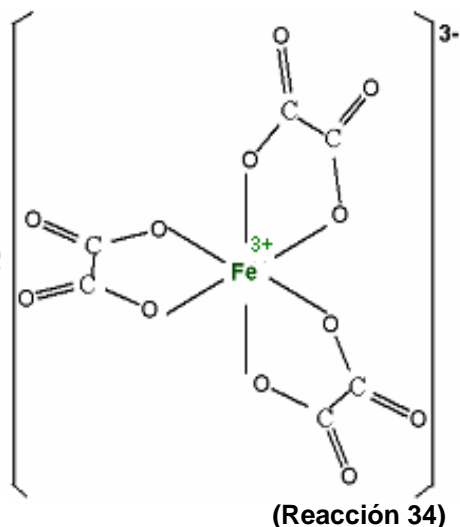
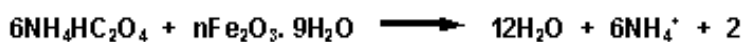
5.3. EXTRACCIÓN DE ALOFANOS

Con el propósito de extraer los alófanos presentes en los suelos 1 y 2, se realizan extracciones de estos suelos con **Oxalato ácido** para extraer el Al de materiales amorfos más el Al unido a la materia orgánica así como el Si y el Fe y con **ditionito citrato** para extraer el Al y Fe unido a la materia orgánica y por diferencia entre los dos se determina el Al y Fe de Alófanos

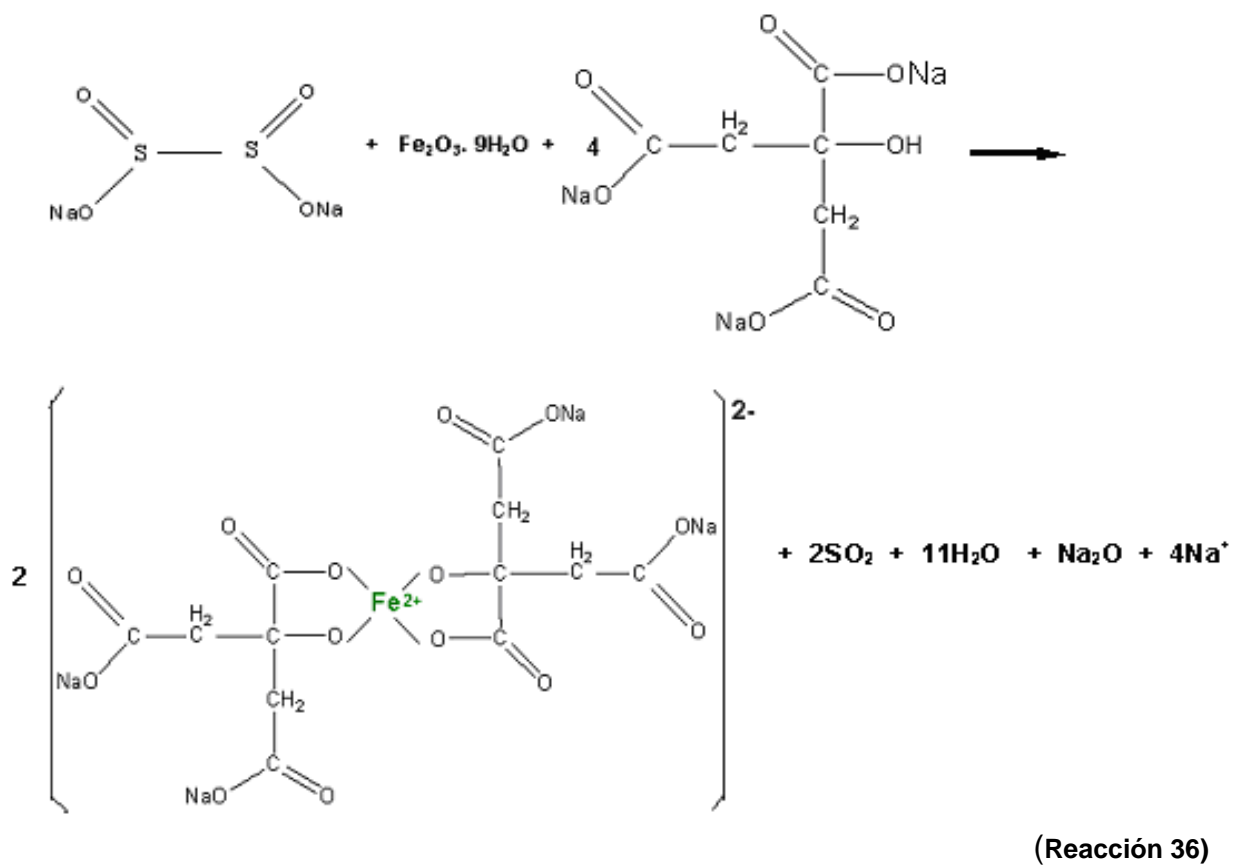
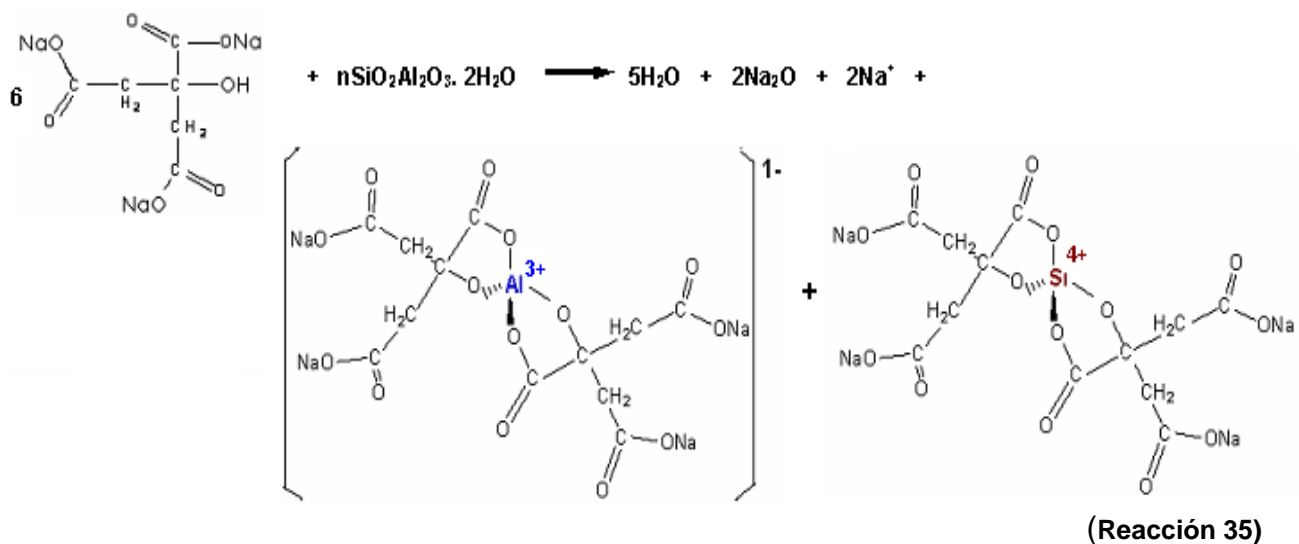
De las extracciones antes mencionadas, se infieren algunas reacciones entre Al, Fe, Si y los extractantes. Los complejos que forma el oxalato ácido de amonio con el Al, Fe y Si probablemente son los descritos en las reacciones (33 y 34). Una vez formados estos complejos cada uno de los elementos quedan disponibles para su posterior determinación.



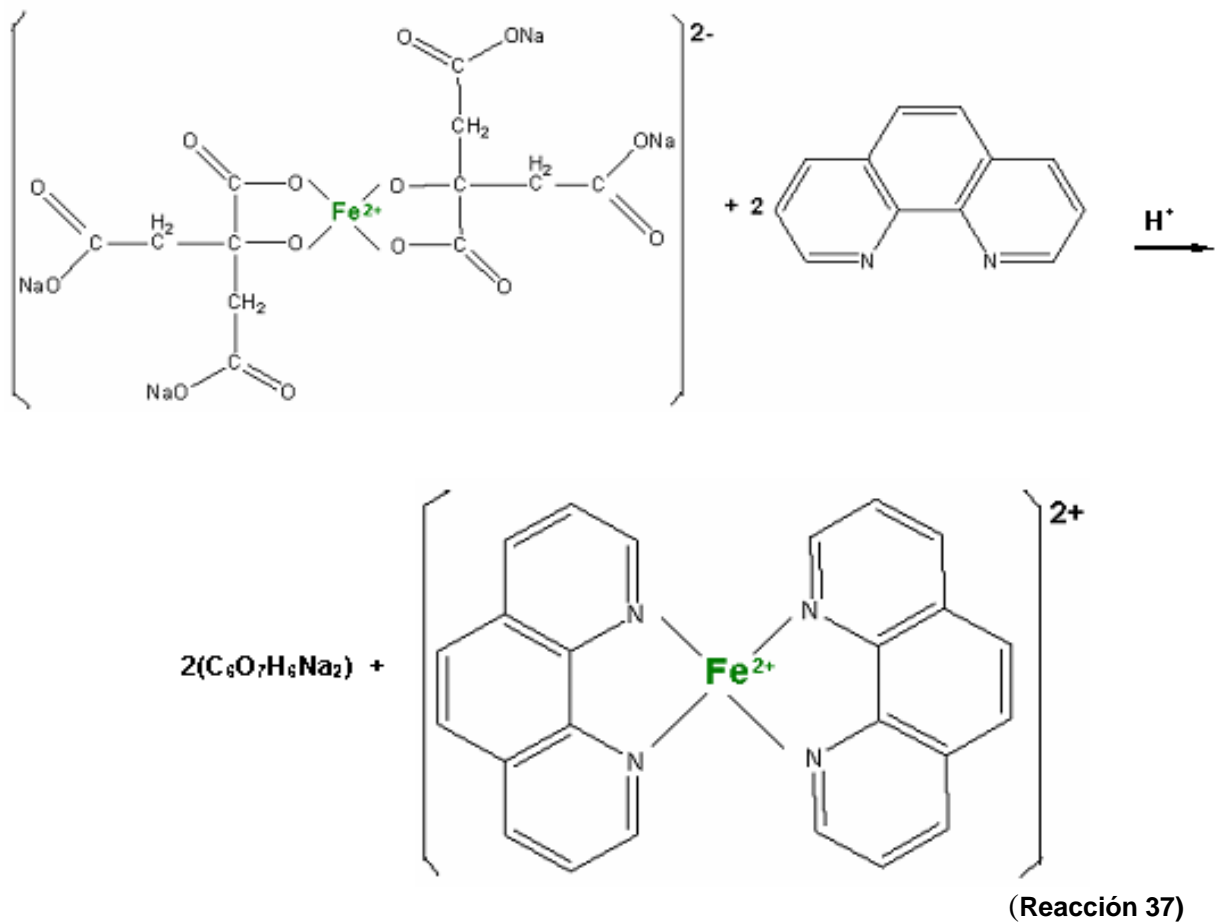
En la determinación del Al por Espectrofotometría en Spectroquant primero hay que eliminar el oxalato, ya que este no permite realizar la lectura de dicho elemento. Para eliminar el oxalato se realiza una digestión a los extractos con una mezcla de ácidos perclórico : nítrico 3:1, para oxidar los oxalatos, quedando el aluminio disponible para su posterior determinación



En las extracciones hechas con la solución reductante de citrato, ditionito y bicarbonato, se le adiciona a la muestra citrato, el cual quelata el hierro y el aluminio. Para facilitar la quelatación del Fe^{3+} que es muy estable, es necesario reducirlo a Fe^{2+} empleando el ditionito, un fuerte agente reductor, para su posterior determinación. Las posibles reacciones son:



Una vez formado este complejo, se procede a hacerlo reaccionar con orto fenantrolina, para su posterior determinación colorimétrica a 490nm. El complejo formado posiblemente es:



5.4. CARACTERIZACIÓN DE ALOFANOS

Con el propósito de caracterizar los alófanos extraídos, se determinan los contenidos de Al, Si y Fe en los extractos de **oxalato** y **ditionito**. Los contenidos de Al Si y Fe extraídos con oxalato se llaman **Al_o**, **Si_o** y **Fe_o** y los contenidos de Al y Fe extraídos con ditionito se llaman **Al_d** y **Fe_d** respectivamente. Además se evaluará por Espectroscopia Infrarroja donde se pueden identificar algunas bandas características de grupos funcionales de estos compuestos. Así como utilizando la microscopía electrónica de transmisión.

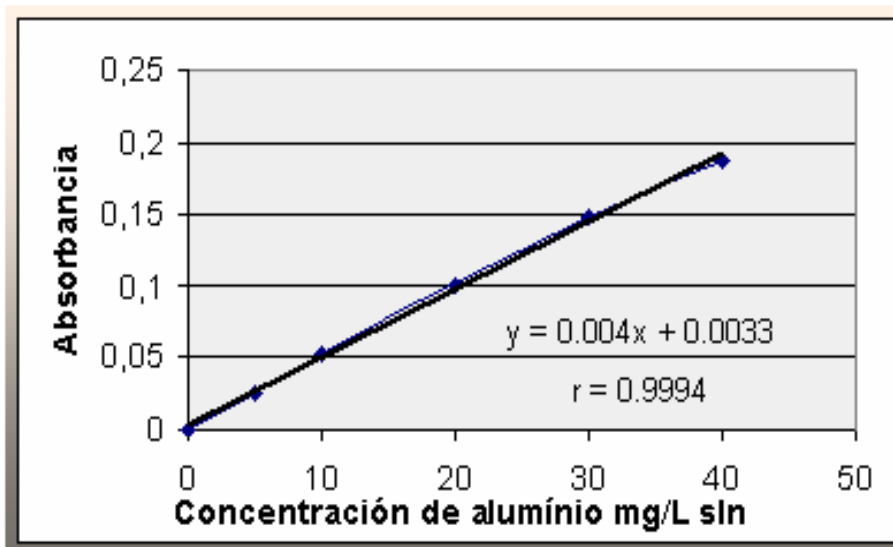
5.4.1. Determinación de Al.

Inicialmente se determina el contenido de Al en el filtrado o sobrenadante de las extracciones con Oxalato y ditionito. La filtración se hace mediante papel whatman N °42 tal como lo recomienda la metodología reportada en (4 y 5). En el filtrado se determina Al mediante Espectrofotometría en Spectroquant y Espectrofotometría de Absorción Atómica. Para ello es necesario hacer inicialmente una curva de calibración con soluciones patrón preparadas a partir de un Estándar de Al de 1000ppm y cuyos resultados se presentan en la tabla 6 y 7 y figuras 12 y 13.

Tabla 6. Curva de calibración en Espectrofotometría de Absorción Atómica (Promedio de 2 replicas, ver anexo 2 tablas 2 y 3)

mg Al / L sln	Absorbancia.
Blanco 0	0
5	0.025
10	0.053
20	0.102
30	0.149
40	0.187

Figura 12. Curva de calibración en Espectrofotometría de Absorción Atómica

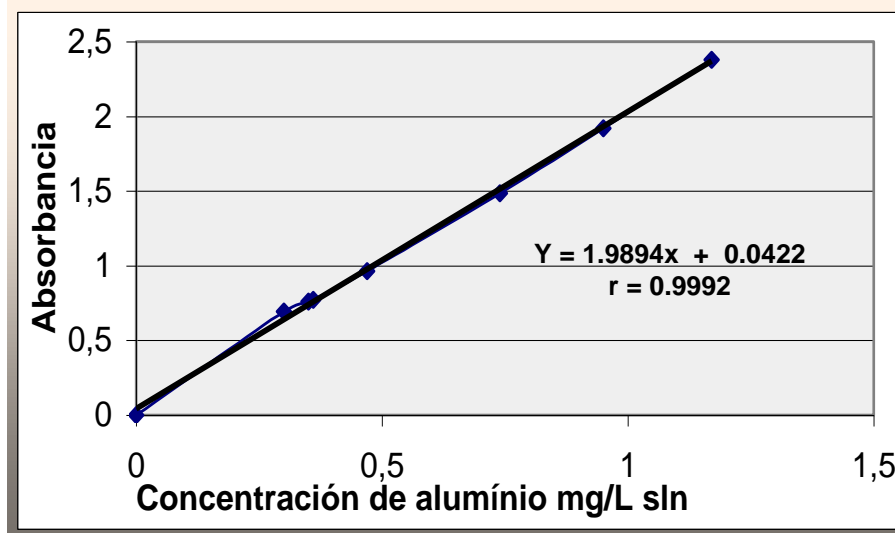


En la figura 12 se observa una regresión lineal con un alto coeficiente de correlación indicando que para esas dosis de estudio se cumple la ley de Beer y se pueden determinar concentraciones en el rango de 0 a 40ppm de Al

Tabla 7. Curva de calibración en Spectroquant

mg Al / L sln	Absorbancia.
Blanco 0	0
0.30	0.692
0.35	0.761
0.36	0.770
0.47	0.963
0.74	1.486
0.95	1.922
1.17	2.378

Figura 13. Curva de calibración en Spectroquant celda 10 mm



En la figura 13 también se observa una alto coeficiente de correlación indicando que para esas dosis de estudio se cumple la ley de Beer y se pueden determinar concentraciones en el rango de 0.1ppm a 1.2ppm de Al mediante la técnica de Fotometría, siendo obviamente el rango de concentraciones comprendido entre 0.1 y 1.2ppm para una celda de 10mm inferior al de Absorción atómica.

Con base en los resultados anteriores se deduce que para altas concentraciones de Al se debe utilizar la técnica de EAA mientras que para bajas concentraciones se puede utilizar la de Espectrofotometría en Spectroquant. Sin embargo, soluciones de altas concentraciones pueden ser diluidas para su determinación en esta última técnica y posteriormente aplicar el factor de dilución.

5.4.1.1. Evaluación de aluminio mediante Espectrofotometría por Spectroquant. Con el objeto de utilizar esta técnica en la determinación de Al se realiza su evaluación en los extractos de los suelos obtenidos con oxalato ácido y con ditionito citrato, previa filtración de la suspensión. Sin embargo, al realizar el análisis pertinente en Spectroquant, se encuentran diversas dificultades y con base en resultados obtenidos en conjunto con otro trabajo de grado (*Pepicano 36*) se percibe que el papel filtro juega un papel determinante en el momento de evaluar el Al, ya que se observa su retención por el papel utilizado. Por tanto, se estudia inicialmente la influencia del papel de filtro Whatman N °42 recomendado para la filtración de acuerdo a *Blakemore, et al., (4)* e IGAC (5), o su equivalente Schleicherg Schuell No. 589 en la determinación de dicho elemento. Para ello se preparan varias soluciones de una concentración determinada a partir de una solución patrón (Titrisol Merck) de 1000ppm y se determina su concentración en el Spectroquant sin filtrar y filtrando una y dos veces respectivamente. Los resultados se presentan en la tabla 8.

Tabla 8. Influencia de la filtración en la concentración de Al de una solución

Concentración de Solución preparada ppm	Concentración determinada por Spectroquant Sin filtrar (ppm)	Concentración determinada por Spectroquant filtrando una vez (ppm)	Concentración determinada por Spectroquant filtrando dos veces (ppm)
Papel filtro Schleicherg Schuell No. 589			
0.45	0.42	0.22	0
0.45	0.42	0.18	0
0.45	0.43	0.18	0
0.45	0.46	0.16	0
0.45	0.45	0.15	0
Promedio 0.45	0.44	0.18	0
Papel filtro Whatman N °42			
0.45	0.42	0.23	0
0.45	0.42	0.20	0
0.45	0.43	0.18	0
0.45	0.46	0.14	0
0.45	0.45	0.17	0
Promedio 0.45	0.44	0.18	0

De la tabla número 8 se deduce que el papel de filtro Schleicherg Schuell No. 589 diámetro 90mm y el Whatman N °42, retienen aproximadamente un 41% del Aluminio en la primera filtrada, y un 100% en la segunda filtrada para estas concentración y por lo tanto el proceso de filtración con este papel no es conveniente. Así que se cambió el método de la filtración de las suspensiones, por el de centrifugación de ellas a 10000rpm durante 15 minutos en donde se obtiene ya un sobrenadante claro para hacer la determinación.

Por lo anterior se aconseja evitar la filtración sobre papel filtro en determinaciones de aluminio y en caso de ser necesario aplicar centrifugación y como aspecto a tener en cuenta, es importante detectar la influencia de otro tipo de papales filtro no solo en la determinación de aluminio sino en la determinación de otros cationes metálicos, y a una posibilidad es que esta retención se de por interacción entre los orbitales libres del metal y los grupos carbonilo, alcohol, de la celulosa del papel.

Por la anterior razón se procede a determinar el Al en los extractos de **oxalato ácido y ditionito citrato** después de centrifugarlos a 10000rpm. Sin embargo, al hacer la determinación en Spectroquant no se detecta Al en ninguno de ellos. Este hecho se atribuye probablemente a que el oxalato y el citrato quelatan fuertemente al Al impidiendo así la formación de la laca coloreada obtenida por la unión entre el cromazurol S y el Al que absorbe a 550nm para determinar este elemento en Spectroquant.

Con base en las consideraciones anteriores, se procede a eliminar del medio tanto al oxalato como al citrato, realizando una digestión, con una mezcla de ácidos perclórico: nítrico en una relación 3:1, y posteriormente se determina el Al en la solución procedente de la digestión. Los resultados se presentan en la tabla 9.

Tabla 9. Contenidos de Al en extractos de Oxalato y Ditionito en muestras de dos suelos determinado mediante Espectrofotometría en Spectroquant en sobrenadante

	Porcentaje de Al _o	Porcentaje de Al _d
Muestra	%Al _o	%Al _d
Suelo1	13.76	2.07
Suelo2	9.67	2.85
Blanco	0.0	0.0

De esta tabla se deduce que efectivamente la digestión es necesaria para efectuar la determinación de Al en dichos extractos

5.4.1.2 Evaluación de aluminio mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica. El Al obtenido en los extractos de suelos con **oxalato y ditionito citrato** se determina además por EAA, previa filtración de dichos extractos y previa centrifugación con el propósito de comparar los resultados obtenidos con Espectrofotometría de Spectroquant. Los resultados se presentan en las tablas 10 y 11, (tabla 10 promedio de 2 réplicas, anexo 2 tablas 4 y 5)

Tabla 10. Contenidos de Al en extractos de Oxalato y Ditionito en muestras de dos suelos determinado mediante EAA previa filtración

Muestra	Porcentaje de Al _o	Porcentaje de Al _d
Suelo1	0.34	0.16
Suelo2	0.22	0.094
Blanco	0.0	0.0

Tabla 11. Contenidos de Al en extractos de Oxalato y Ditionito en muestras de dos suelos determinado mediante EAA previa centrifugación

Muestra	Porcentaje de Al _o	Porcentaje de Al _d
Suelo1	13.94	2.04
Suelo2	9.53	2.89
Blanco	0.0	0.0

Al comparar las tablas 10 y 11 se confirma nuevamente la influencia de la filtración en la determinación de Al ya que se observa una retención de este elemento comprendida entre un 92 y 98% por parte del papel Whatman 42 para los extractos de los dos suelos. Por tanto una vez más se recomienda utilizar la técnica de centrifugación de los extractos para determinar posteriormente el Al ya sea por EAA o por Espectrofotometría en Spectroquant.

Al comparar los resultados de la determinación de Al por las dos técnicas (Tablas 9 y 11), se puede deducir que no hay diferencia apreciable entre los contenidos de Al de los dos extractos determinados por EAA y los determinados por Spectroquant, indicando que esta última técnica es tan confiable como la de EAA.

Además con el propósito de verificar si la digestión de los extractos de oxalato y ditionito con la mezcla de ácidos perclórico: nítrico (3:1) afecta la determinación de Al, se determina en EAA el Al de dichos extractos después de realizar esta digestión. Los resultados se presentan en la tabla 12. En ella se observa que la digestión de los extractos no presenta ninguna influencia en la determinación de Al y que por el contrario es efectiva para permitir que el Al permanezca en solución sin formar complejos y así poder hacer su determinación por Espectrofotometría en Spectroquant.

Tabla 12. Contenidos de Al en extractos de Oxalato y Ditionito Citrato digeridos determinado mediante EAA previa centrifugación

Muestra	Porcentaje de Al _o	Porcentaje de Al _d
Suelo1	13.93	2.09
Suelo2	9.50	2.86
Blanco	0	0

5.4.2. Determinación de Si por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

En la tabla N°2 se observa que la regresión lineal presenta un alto coeficiente de correlación indicando que para esas dosis de estudio se cumple la ley de Beer y se pueden determinar concentraciones en el rango de 5 a 350ppm de Si.

Para evaluar si hay influencia del papel de filtro Whatman No.42 utilizado en la filtración de los extractos, se determina el contenido de Si en los extractos previamente filtrados y en los sobrenadantes de la centrifugación de dichos extractos. Los resultados se relacionan en las tabla 13.

Tabla 13. Contenidos de Si en extracto de oxalato ácido

Muestra	Porcentaje de Si _o previa filtración	Porcentaje de Si _o previa centrifugación
Suelo1	0.072	5.86
Suelo 2	0.059	3.30
Blanco	0.0	0.0

Como se deduce de la tabla 16, la filtración a través del papel Whatman 42 recomendado para esta metodología también afecta la determinación de Si puesto que se observa una retención de este elemento, entre un 98 y 99% para los extractos en los dos tipos de suelos y que por lo tanto no se debe utilizar la filtración sino la centrifugación para la determinación tanto de Al como de Si.

5.4.3. Determinación de hierro.

Para su determinación se utilizó la técnica de EAA y la técnica de Colorimetría.

5.4.3.1. Determinación de Fe por EAA: En la tabla N°3 se observa una regresión lineal con un alto coeficiente de correlación indicando que para esas dosis de estudio se cumple la ley de Beer y se pueden determinar concentraciones en el rango de 5 a 50ppm de Fe

Además se evalúa la influencia de la filtración de los extractos con papel Whatman 42, en los contenidos de Fe. Los resultados de estas determinaciones se relacionan en la tabla 14.

Tabla 14. Contenidos de Fe en extractos de Oxalato y Ditionito Citrato

Muestra	Porcentaje de Fe _o		Porcentaje de Fe _d	
	Fe _o Previa Filtración	Fe _o Previa Centrifugación	Fe _d Previa Filtración	Fe _d Previa Centrifugación
Suelo1	2.66	2.99	1.50	1.49
Suelo2	5.96	5.92	1.72	1.72

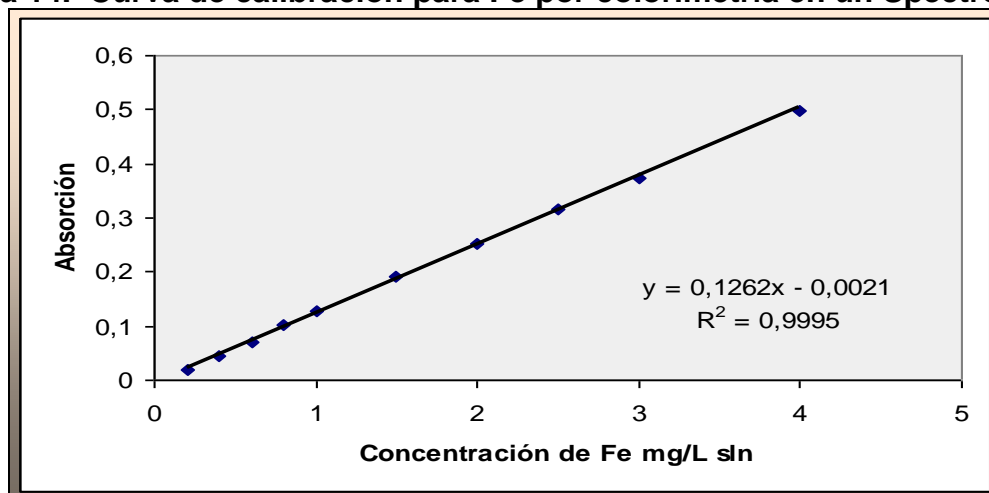
De la tabla 14 se deduce que en este caso la filtración no produce ningún efecto sobre la determinación de Fe ya que no hay diferencia significativa entre los contenidos de Fe obtenidos por las dos técnicas.

5.4.3.2. Determinación de Fe por colorimetría: Con el objeto de implementar una técnica en el laboratorio de Agroquímica para la determinación de Fe en extractos de suelos y evaluación de alófanos se determina el Fe del extracto de ditionito previamente centrifugado mediante colorimetría a 490nm. Para ello es necesario hacer inicialmente la curva de calibración con soluciones patrón preparadas a partir de Sulfato ferroso cuyos resultados se presentan en la tabla 15 y figura 14.

Tabla 15. Curva de calibración por colorimetría - visible

mg Fe / L sln	Absorbancia.
Blanco 0	0
0.20	0.018
0.40	0.046
0.60	0.071
0.80	0.102
1.00	0.127
1.50	0.191
2.00	0.253
2.50	0.317
3.00	0.374
4.00	0.499

Figura 14. Curva de calibración para Fe por colorimetría en un Spectronic 21



En esta técnica el rango de concentraciones está comprendido entre 0 y 4.0ppm. Igualmente la curva de calibración muestra una alta linealidad con un alto coeficiente de correlación. Los resultados de esta determinación se presentan en la tabla 16.

Tabla 16. Contenido de Fe en extracto de Ditionito Citrato determinado por Colorimetría

Muestra	Porcentaje Fe _d
Suelo 1	1.50
Suelo 2	1.90

Al comparar la tabla 16 con la tabla 14 se puede apreciar que no hay diferencia significativa entre los resultados de la determinación de Fe por EAA con los obtenidos mediante la técnica colorimétrica, lo que significa que ésta última se puede utilizar confiablemente para dicha determinación.

5.4.4. Cuantificación de alófanos en los dos tipos de suelos por espectrofotometría de absorción atómica.

Una vez hecha toda la caracterización y determinación de los contenidos de Al, Fe y Si en los diferentes extractantes, se procede a cuantificar los alófanos en los dos tipos de suelos. Con base en el análisis hecho anteriormente, se utilizan los resultados de los extractos previamente centrifugados y determinados mediante EAA resumidos en la tabla 17 (datos completos anexo2, tabla 6), para una mejor comprensión y visualización en las figuras (15 – 18).

Para estimar la cantidad de alófono, se utiliza como patrón de referencia, un estándar de imogolita cuya composición química, es conocida y referenciada en la tabla 17 y cuyos valores se toman como el 100%. Con respecto a ese patrón se calculan los porcentajes relativos de los elementos en cada uno de los extractos (Tabla 17). Los resultados corresponden al promedio de 4 replicas, (los resultados de cada réplica se relacionan en el anexo 2 tabla 6).

De acuerdo a *Parfitt y Kimble, (14)*, la relación atómica Al/Si, permite advertir la presencia de alófono, cuando su valor es de 2/1. Se evalúa con la proporción molar $(Al_o - Al_d)/Si_o$, en donde Si_o es la cantidad de silicio extraída con oxalato y es una estimación del silicio en alófono e imogolita. Como el oxalato ácido también disuelve a los complejos humus-aluminio, la cantidad de aluminio extraída con ditionito (Al_d) se resta de la cantidad de aluminio extraída con oxalato (Al_o).

Tabla 17. Contenidos de Al Si Fe y Porcentaje de alófono estimado (EAA)

Muestra	Extracción con Oxalato ácido 0.2M			Extracción con ditionito citrato		Al de Alófono	Proporción Molar	% Alófono
	%Al _o	%Si _o	%Fe _o	%Al _d	%Fe _d	Al _o - Al _d	$\frac{Al_o - Al_d}{Si_o}$	$\frac{(Al_o - Al_d) \times 100}{(Al_o - Al_d)_{patrón}}$
Suelo1	13.94	5.86	2.99	2.04	1.49	11.89	2.03	44.38
Suelo2	9.53	3.30	5.92	2.89	1.72	6.64	2.01	24.78
Patrón de imogolita	27.2	14.1	4.00	0.40	0.20	26.8	1.90	100
Blanco	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

En general los contenidos de Al, Si y Fe encontrados en estos suelos 1 y 2, y reportados en la tabla 17, representan valores altos con respecto a los reportados por otros autores en suelos de Colombia y México como *Campos et al., (23)*, *Jaramillo et al (45)*, y *Montoya et al (46)*, con respecto a otros suelos como los de Nueva Zelanda y Japón estos valores están cerca de la mitad y un poco menos de ella.

El oxalato ácido disuelve alófono, algunas imogolitas, y óxidos de hierro poco ordenados, así como ferrihidrita, además de Al, Fe asociados a complejos orgánicos (1, 2, 3 y 24), como el valor de Fe_o es inferior al de Al_o, de acuerdo a *Parfitt y Henmi (1)* y *Campos (23)* es probable que la cantidad de de ferrihidrita presente sea pequeña y de esta manera la disolución de Al sustituido asociado a la ferrihidrita no afecte significativamente los resultados, pudiéndose decir que el Al encontrado representa o corresponde principalmente a alófonos e imogolitas, (1).

Figura 15. Resultados de los contenidos de Al, Si y Fe extraídos con oxalato ácido de los suelos No. 1 y 2

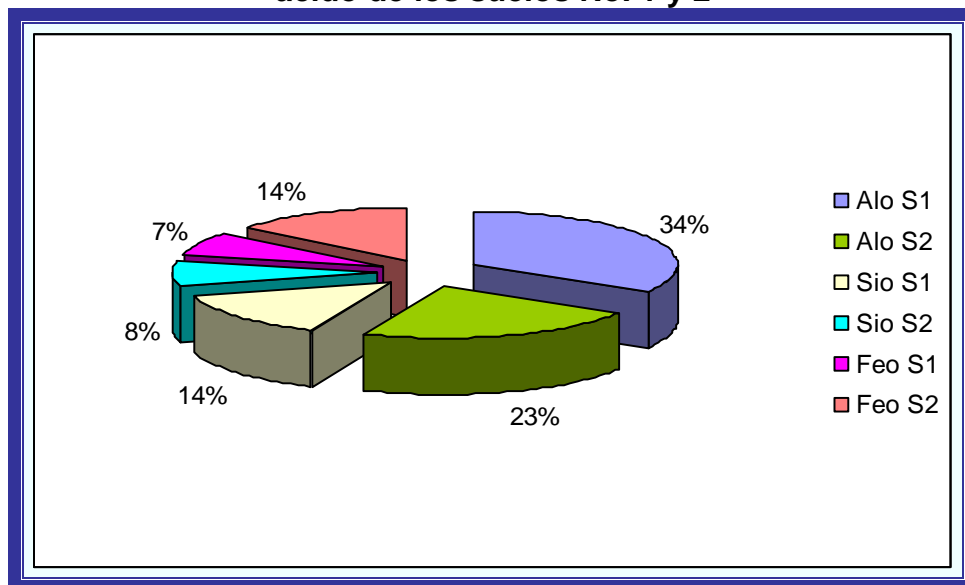


Figura 16. Resultados de los contenido de Alo y Ald de los suelos 1 y 2

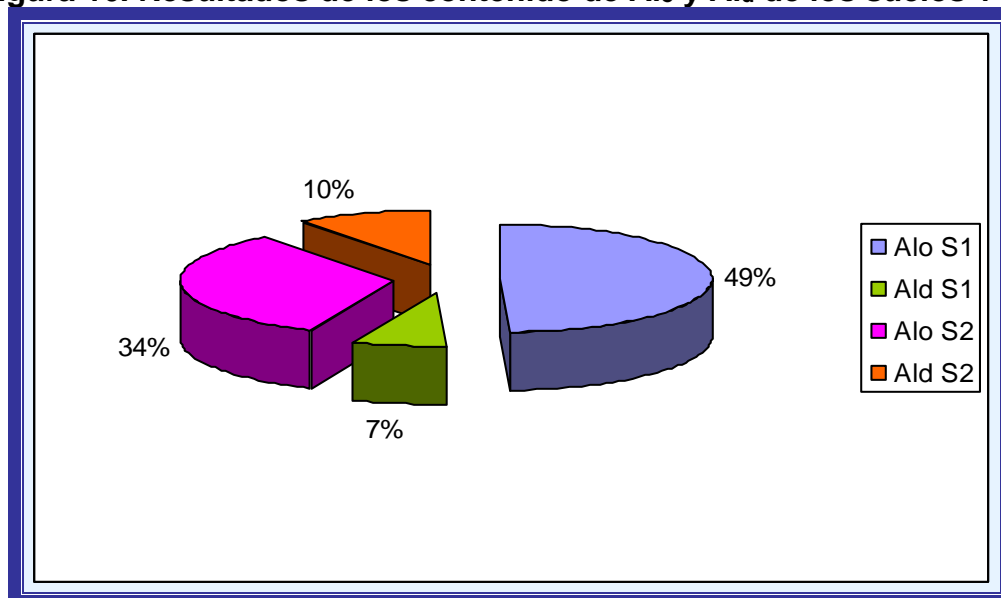


Figura 17. Resultados de los contenido de aluminio de alófono, de (Al_o – Al_d) de los suelos No. 1 y 2

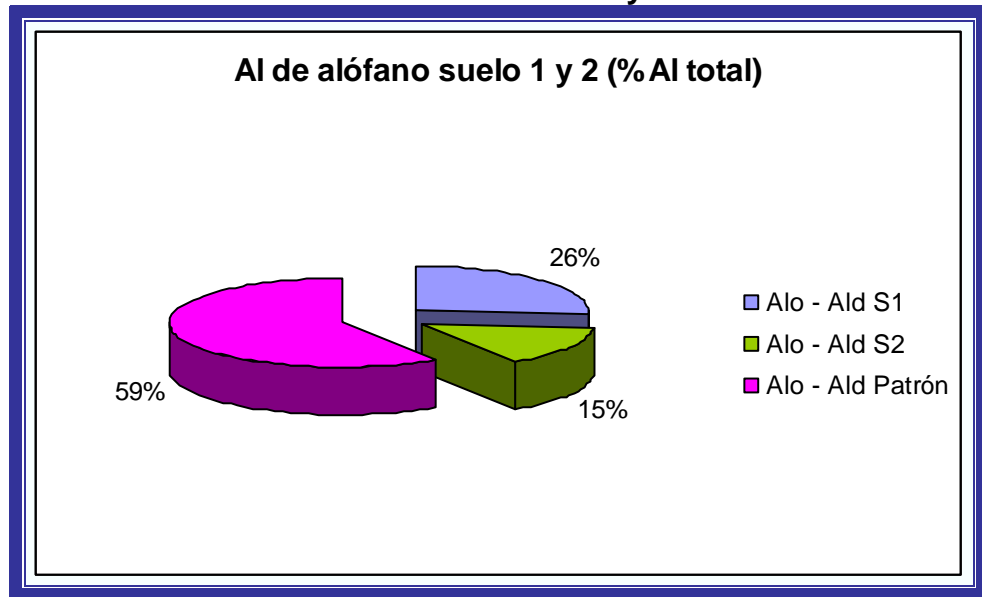
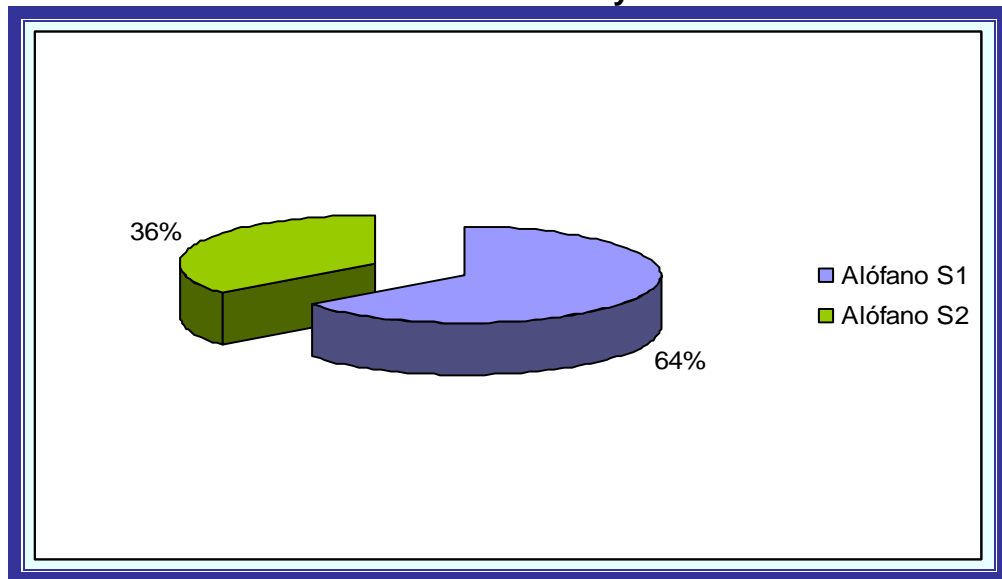


Figura 18. Resultados de los contenido de alófono de un 100% de alófono de los suelos No. 1 y 2



Los datos de la disolución selectiva tabla 17 y de la figura 16, muestran cantidades altas de Al_d en los dos suelos, sin embargo no sobrepasaron el valor de Al_o, indicando que hay más aluminio activo componente de especies no cristalinas como alófono e imogolita, respecto a los complejos Al – humus, ya que si Al_d es mayor que Al_o no hay formación de alófanos si no de Al – humus, (42).

Del mismo modo se presentan valores altos de Si_o que infieren la presencia de alófanos, ya que si los valores de Si_o son bajos (0.16 – 0.50%) evidencian que en los suelos predomina el contenido de Carbono orgánico, el cual produce efecto “anti – alofánico”, inhibiendo así la formación de alófanos e imogolita, y en este caso el Al liberado por la alteración de las cenizas volcánicas se asocia, no con el Si, si no con componentes húmicos formando complejos Al, Fe – húmicos de tal manera que el Si sobrante originaría, preferentemente, sílice opalina, *Wada et al* (47).

Además los suelos presentan un bajo contenido de carbono orgánico que no impide la formación de los alófanos, aún cuando los valores de pH son inferiores a 5 para ambos suelos. Generalmente los alófanos se forman en suelos con valores de pH entre 5.0 – 7.0 o a valores de pH mayores de 4.9 *Farmer et al* (48) y *Shoji et al.*, (49), sin embargo otros autores como *Parfitt y Saigusa* (44) reportan alófanos en horizontes B con valores de pH alrededor de 4.3. Por otra parte *Childs et al* (50) observó que los alófanos generalmente persisten donde el pH presente en suelos es mayor de 4.8.

Para los dos tipos de suelo la proporción Al / Si reportada en la tabla 17 está alrededor de 2, confirmando la presencia de alófanos en estos suelos. El Si extraído con oxalato ácido puede venir de aluminosilicatos de corto rango o de silicatos de hierro. Sin embargo, los silicatos de hierro no son tan comunes en suelos, y el Si adsorbido sobre ferrihidrita es probablemente la mayor fuente de silicatos de hierro solubles en oxalato ácido (1). Los datos en la tabla 17, figura 15, indican que el porcentaje de Fe_o es inferior al De Al_o como se mencionó anteriormente, en los dos suelos, por tanto como ya se había expresado la ferrihidrita presente en estos suelos probablemente es pequeña, así que no presenta inconvenientes ni sobreestimaciones de Si que puedan alterar los resultados de alófanos presentes.

Según *Wada et al.*, (7), *Parfitt et al* (29), *Singleton et al.*, (52), y *Parfitt et al* (1980) reportado por *Parfitt y Kimble* (14) alófanos con una proporción Al/Si < 2 son probablemente una mezcla de: 1). **Alófanos – como imogolita** y 2). **Alófanos ricos en silicio** que contiene silicato polimerizado. Probablemente este último tiende a formarse en suelos donde el Si en la solución del suelo está alrededor de 6 a 20mg L⁻¹ y cuando el pH (H₂O) está cerca o es superior a 6.

De acuerdo a *Parfitt y Kimble* (14), *Parfitt et al.* (43), *Farmer et al* (48), *Farmer et al.*, (52) y *Farmer et al.*, (53), alófanos con una proporción Al/Si > 2 tienen una estructura similar a **proto – imogolita** y probablemente tienen uno de los ortosilicatos que le faltan a la estructura local de la imogolita. Estos alófanos ricos

en aluminio tienden a formarse en suelos donde el Si en la solución del suelo es bajo, aproximadamente 1 a 3 mg L⁻¹ y donde el pH (H₂O) es menor o está alrededor de 6 es decir en suelos ácidos. Estos mismos autores reportan que si la relación **Al/Si es igual a 2** los alófanos corresponden a **alófano –como imogolita** muy frecuente en suelos alofánicos y es probablemente el más estable o se forma sin esfuerzo o más prontamente que otros alófanos. Además este tipo de alófanos se forma dentro de rescoldos de cenizas volcánicas expuestas a la intemperie en presencia de hierro *Parfitt et al 1980*, reportado por *Parfitt and Kimble (14)*.

Por lo tanto se puede presumir que el alófano aquí encontrado corresponde a **alófano – como imogolita** ya que presenta una proporción Al/Si = 2. Esto hace pensar en la hipótesis planteada por *Parfitt and Kimble (14)* que propone que la imogolita – como alófano se forma en suelos de cenizas volcánicas que han sufrido un desgaste ácido de vidrio volcánico el cual libera ácido silícico, cationes de hidroxilo – aluminio, y iones férricos en la solución. Lo que concuerda con los resultados obtenidos en este trabajo, tabla 17, ya que aunque los niveles de Si son altos (alrededor de 6 – 10ppm, en el suelo 2 y 1 respectivamente), sus valores de pH son muy inferiores a 6 además hay presencia de hierro, lo que facilita aún más la formación de este tipo de alófano.

La diferencia del contenido de alófano entre el suelo 1 (44.38 %) y el suelo 2 (24.78%) se puede atribuir principalmente a la diferencia entre el valor de pH siendo inferior en el suelo 2 y el contenido de MO siendo superior en este mismo, factores que interfieren en la formación de alófanos si se le compara con el suelo 1 como se explicó anteriormente.

De otra parte la relación de actividades Fe_o/Fe_d se ha utilizado como un índice del grado de cristalinidad o “edad” de los óxidos. En los Andisoles jóvenes esta relación es más alta (>0.75) que en los más antiguos, *Mizota y Reeuwijk (60)*. Por esta razón, con base en los datos reportados en la tabla 18, se puede decir que los suelos 1 y 2 son suelos jóvenes, esto explica de cierta forma la existencia de alófanos, presentes probablemente en suelos jóvenes, ya que en suelos meteorizados, se presentan otro tipo de materiales como gibsitas y haloisitas, debido a la transformación que han sufrido los alófanos con el paso del tiempo y la avanzada mineralización, (9).

Tabla 18. Valores de la relación Fe_o/Fe_d y Al_d/Al_o en los dos suelos

Muestra	Fe _o /Fe _d	Al _d /Al _o
Suelo1	2.01	0.15
Suelo2	3.44	0.30

Algunos autores como *Shoji et al.*, (16), *Nizeyimana et al.*, (42), *Parfitt y Saigusa* (44) y *Shoji* (54), señalaron que en ambientes donde la relación Al_p/Al_o y/o Al_d/Al_o es superior a 0.5 se obstaculiza la síntesis de alófono, pero en cambio se favorece la formación de Al – humus y aquel que se forma, presenta en su constitución alto contenido de aluminio; en cambio, cuando la relación es inferior, se favorece la formación de alófono y alófono rico en silicio. La relación Al_d/Al_o que se presenta y reporta en la tabla 18, (para ver datos completos ver anexo 2 tabla 7) muestra una vez más la presencia de este material en los dos tipos de suelos.

5.4.5. Cuantificación de alófanos en los dos tipos de suelos por Espectrofotometría en Spectroquant y Colorimetría.

Además de la técnica de EAA se utilizó como se mencionó anteriormente la colorimetría para determinar Fe y la Espectrofotometría en Spectroquant para determinar Al Se cuantificó así el alófono en las dos muestras de suelo utilizando los resultados de estas determinaciones y como se anotó anteriormente, no hay diferencia significativa entre los resultados de las dos técnicas Los resultados expresados en la tabla 19 son el promedio de 4 réplicas (anexo 2, tabla 8) y se obtienen de los extractos previa centrifugación y digestión con mezcla de ácido perclórico nítrico.

Tabla 19. Contenidos de Al Si Fe y Porcentaje de alófono estimado (determinación por Colorimetría y Espectrofotometría en Spectroquant)

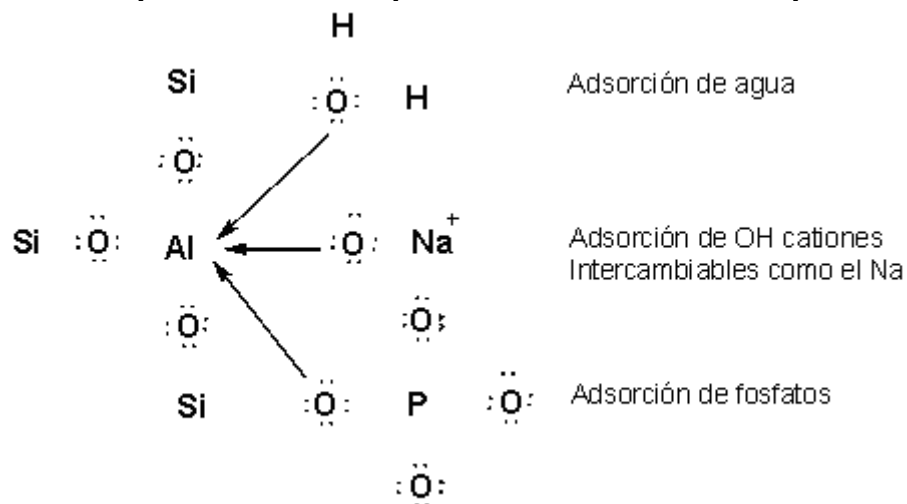
Muestra	Extracción con Oxalato ácido 0.2M		Extracción con ditionito citrato		Al de Alófono	Proporción Molar	% Alófono
	%Al _o	%Si _o [*]	%Al _d	%Fe _d	Al _o – Al _d	$\frac{Al_o - Al_d}{Si_o}$	$\frac{(Al_o - Al_d) \times 100}{(Al_o - Al_d)}$
Suelo1	13.76	5.86	2.07	1.50	11.89	2.03	43.62
Suelo2	9.67	3.30	2.85	1.90	6.64	2.01	25.47
Patrón de imogolita	27.2	14.1	0.40	0.20	26.8	1.90	100

- ^{*} Promedio del %Si_o determinado por EAA, reportado en la Tabla 17

De esta manera se observa que los porcentajes de alófono para el suelo 1 y para el suelo 2 obtenidos con estas técnicas no presentan diferencia significativa con respecto a los obtenidos por EAA (Tabla 17).

Como ya se mencionó los porcentajes de alófono son considerables para ambos suelos, lo que puede generar problemas en estos. De manera que si este mineral está en un medio fuertemente ácido predominan las cargas positivas del sistema y el material presenta una fuerte adsorción de aniones, con adsorción despreciable de cationes. Por el contrario, en medios con pH alto, aumentan la carga negativa, lo que resulta en la adsorción de cationes mientras desaparece la de aniones. *Fassbender (12)*. Una representación esquemática de la adsorción por alófono se ve en la Figura 19

Figura 19. Representación esquemática de la adsorción por alófonos



Según Wada 1959 de *Fassbender (12)*, la interacción de aniones con el alófono involucra tres reacciones diferentes; adsorción no específica, adsorción específica y descomposición de los materiales adsorbentes causada por los iones adsorbidos. La primera de las reacciones mencionadas es adsorción electrostática, debido a las cargas positivas en la superficie del mineral.

La adsorción específica se refiere a la incorporación del anión en la capa de coordinación de un átomo de Al o Fe; evidentemente estos aniones no serán cambiables, los fosfatos se unen a través de un par de electrones. Como resultado de estas reacciones, como es bien conocido, los suelos con alófono inmovilizan grandes cantidades de aniones, causando serias deficiencias de estos nutrientes, *(12)*.

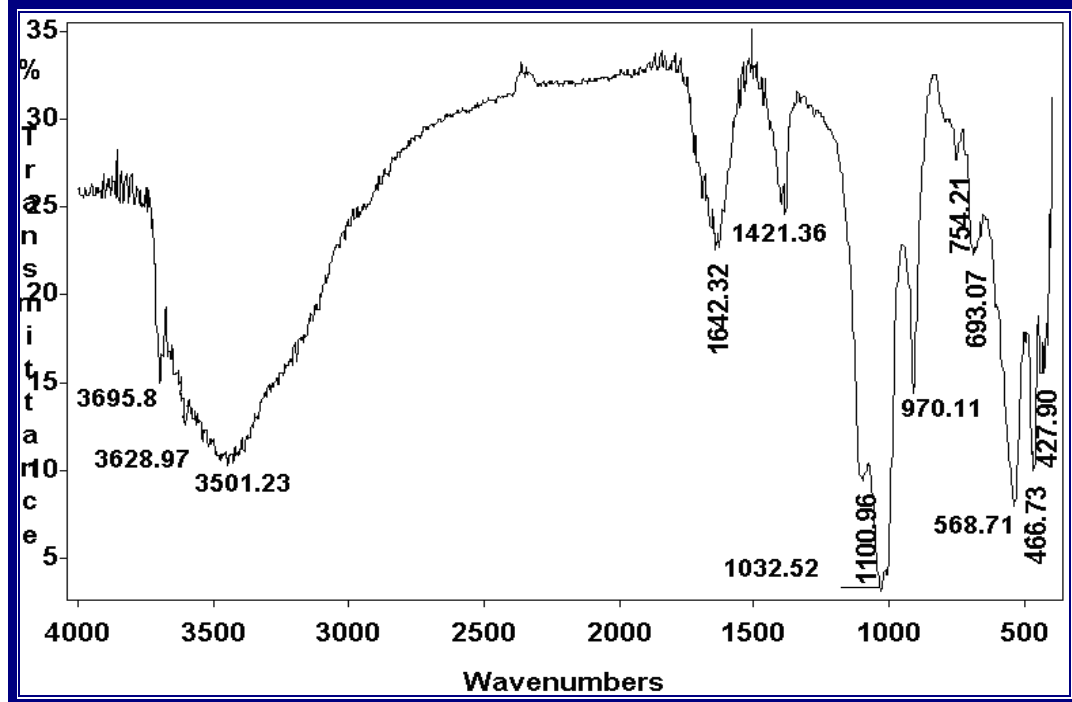
El alófono es un fuerte adsorbente de sustancias orgánicas. Se cree que las llamadas fuerzas de Van der Waals tienen un papel importante en esta adsorción. Como resultado la degradación de sustancias orgánicas puede ser retrasada (12) aspecto que influye negativamente en el suelo, si la mineralización de los compuestos orgánicos se hace muy lenta esto genera más acidez afectando el óptimo desarrollo de cultivos.

5.4.6. Evaluación de grupos funcionales por espectrofotometría IR.

Con el propósito de complementar la caracterización de los alófonos, se toman los espectros IR. Primero de la fracción arcilla (<2 μ m) tanto en medio ácido como en básico, de donde se obtienen las siguientes bandas características.

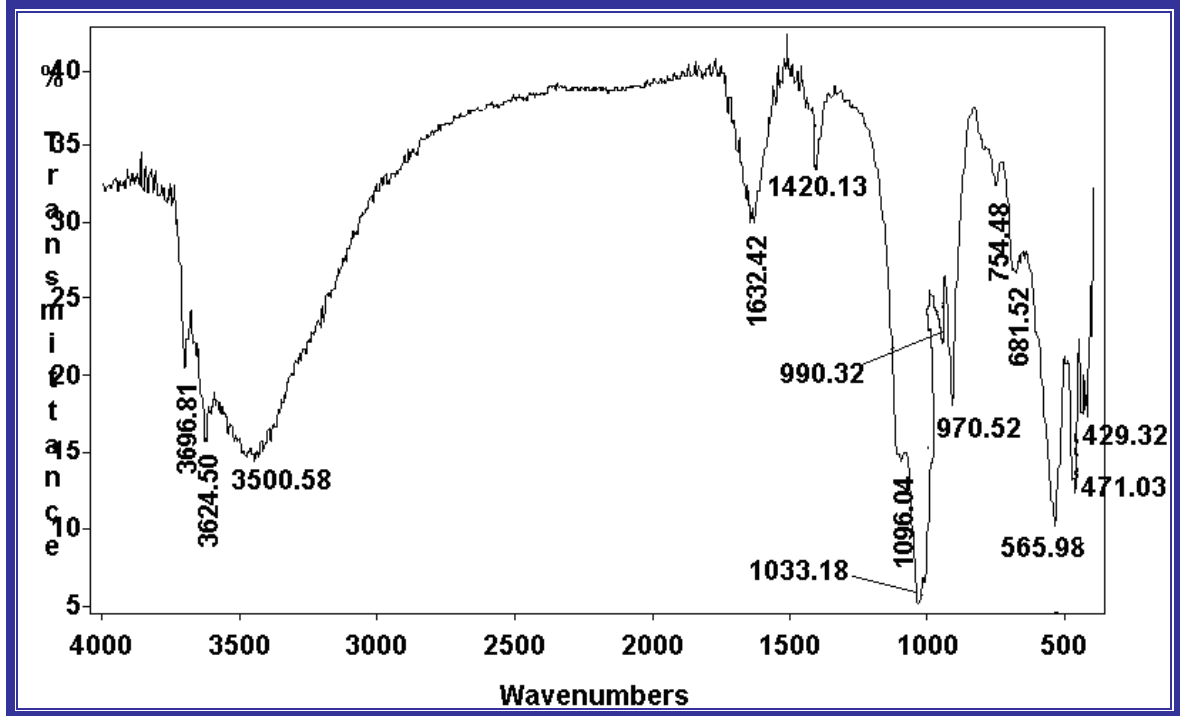
El espectro IR obtenido para el **suelo 1** en medio ácido, (Figura 20) muestra las siguientes bandas para proto – imogolita alófono: 427.90, 568.71, 693.07 y 3501.23 cm^{-1} , similares a las reportadas como bandas típicas para proto – imogolita alófono por *Parffit and Henmi (1)* para la fracción menor de 2 μ m. En este espectro se ven además unas bandas adicionales a 466.73, 1032.52 y 1100.96 cm^{-1} , características de un espectro de haloisita y posiblemente de capas octaédricas de silicatos como lo reportan *Russell et al., (40)*. La banda de 1642.32 cm^{-1} correspondería a vibraciones y deformaciones de moléculas de H₂O en minerales arcillosos, yeso y sustancias amorfas de acuerdo a lo reportado por INSTITUTO GEOGRÁFICO AGUSTIN CODAZI Suelos de Colombia *IGAC (55)*. La banda encontrada en 1420.13 puede ser característica de complejos orgánicos o materiales amorfos. En la región de 800 a 750 cm^{-1} se encuentra una banda a 754 cm^{-1} característica de materiales amorfos y correspondería a vibraciones y deformaciones de grupos Si – O de silicio amorfo, caolinita y montmorillonita. De otra parte las bandas medianas y fuertes a 3501.23, 3628.97 y 3695.8 cm^{-1} , pueden deberse a estiramientos C – H de metilos o metilenos u otros grupos relacionados, estas señales entre otras confirman que los alófonos son fuertes adsorbentes de sustancias orgánicas.

Figura 20. Espectro IR suelo 1 dispersado con ultrasonido en medio ácido



El espectro tomado para este mismo suelo 1 en medio básico (Figura 21) muestra bandas similares a las encontradas en el espectro hecho en medio ácido, las bandas representativas para proto – imogolita alófano como a 429.32, 565.98, 681.52, 970.52 y 3500.58 cm^{-1} . Las bandas que se encuentran en la región 471.03, 1033.18 y 1096.04 cm^{-1} , como ya se dijo anteriormente son representativas de haloisita. También presenta bandas en la región de 1421.3 y 1632 cm^{-1} , 754.48 cm^{-1} , que corresponden a vibraciones y deformaciones de moléculas de agua en minerales arcillosos y sustancias amorfas, (40). En este espectro se observa una banda adicional a 970.52 cm^{-1} correspondiente a alófano e imogolita según Wada (56). También se presentan bandas en la región de 3500 a 3695 cm^{-1} que como se dijo anteriormente pueden deberse a estiramientos C – H de metilos o metilenos las cuales confirman la presencia de sustancias orgánicas adsorbidas por o sobre alófanos.

Figura 21. Espectro IR suelo 1 dispersado con ultrasonido en medio básico



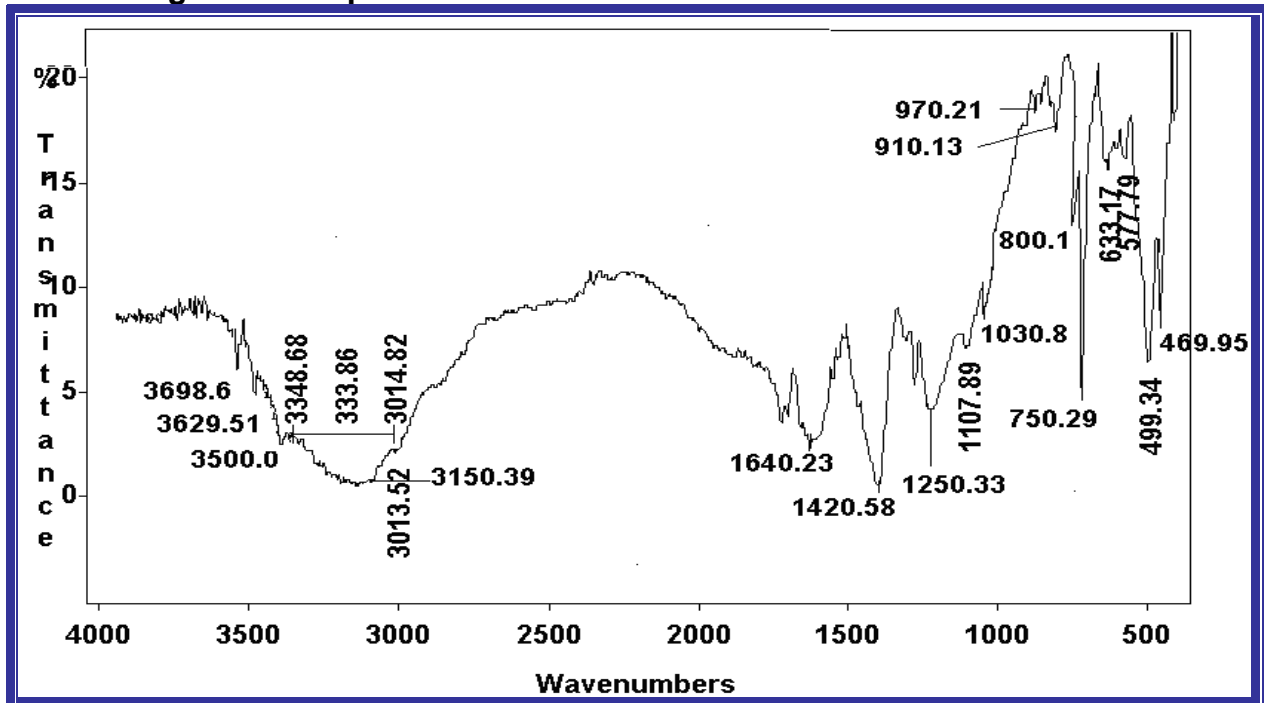
El espectro IR de las muestras después de tratarse con oxalato ácido (Figura 22) muestra que las bandas a 430, 570 y 970 cm^{-1} pueden haber estado presentes o lo están en una menor intensidad debido a que ellas no podrían separarse de aquellas de haloisita que tienen las bandas en ubicaciones similares. El tratamiento de la muestra con oxalato ácido produce un cambio en la banda de Si – O que aparecía aproximadamente en la región de 990 cm^{-1} a 1030 cm^{-1} , debido a la disminución en la proporción de alófono en las muestras.

Muchos trabajos han mostrado que los espectros de todos los silicatos, están dominados por bandas relacionadas con la vibración del anión SiO_4^{4-} . Esto es el resultado del más fuerte enlace estructural del oxígeno con el silicio, que con otros elementos electropositivos. Estas bandas aparecen en la región de 1250 – 830 cm^{-1} y alrededor de 500 cm^{-1} , IGAC (55). Las principales bandas para esta molécula son: 800, 500, 1050 y 625 cm^{-1} . Como se ve en el espectro de la figura 23, se encuentran bandas a 499.34, 633.17, 800.1 y 1250.33 cm^{-1} .

Las bandas de absorción cercanas a 470, 530, 910, 1100, 3630 y 3700 cm^{-1} que se asignan a la haloisita se mejoran o refuerzan por el tratamiento con oxalato ácido. La banda presente a 3150 cm^{-1} en este espectro indica la presencia de goetita.

Las bandas encontradas a 3500.58, 3624.50 y 3696.81 cm^{-1} , se deben a estiramientos C – H de metilos y metilenos. Estas señales al igual que otras ratifican que los alófanos adsorben sustancias orgánicas.

Figura 22. Espectro IR suelo 1 extracción con oxalato ácido



El espectro del **suelo 2**, relacionado en la figura 23 presentan de igual forma bandas características para imogolita alófanos en medio ácido así: en medio ácido en la región de 431.22, 571.23, 690.7, 990.76 y 3500 cm^{-1} . Además se ven unas bandas adicionales a 466.11, 1032.61 y 1100.67 cm^{-1} , características de un espectro de halosita y posiblemente de capas octaédricas de silicatos. Las bandas de 1383.90 y 1632.56 cm^{-1} son características de materiales amorfos y complejos orgánicos, al igual que las bandas presentes en la región de 3560.55 y 3616.97 cm^{-1} , las cuales pueden deberse a estiramientos C – H de metilos o metilenos, así como en el suelo 1 estas ratifican la presencia de sustancias orgánicas adsorbidas sobre alófanos. En la región de 800 a 750 cm^{-1} se encuentra una banda a 753.37 cm^{-1} característica de materiales amorfos.

Figura 23. Espectro IR suelo 2 dispersado con ultrasonido en medio ácido

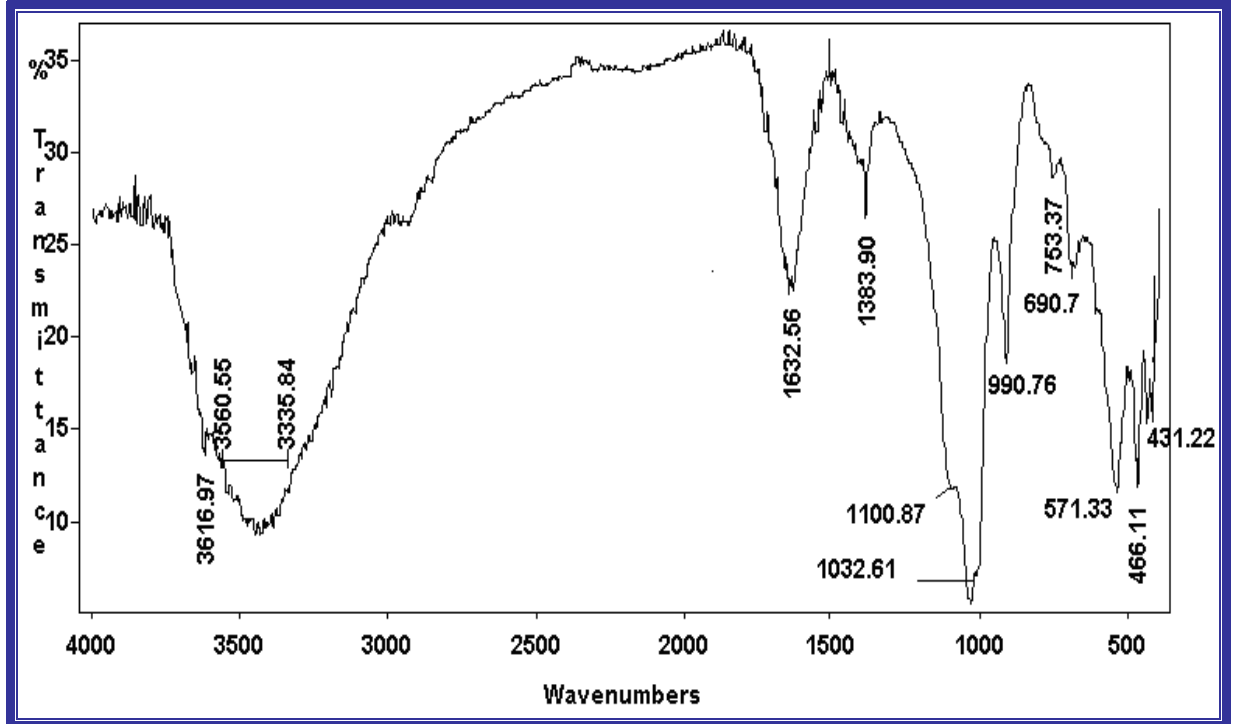
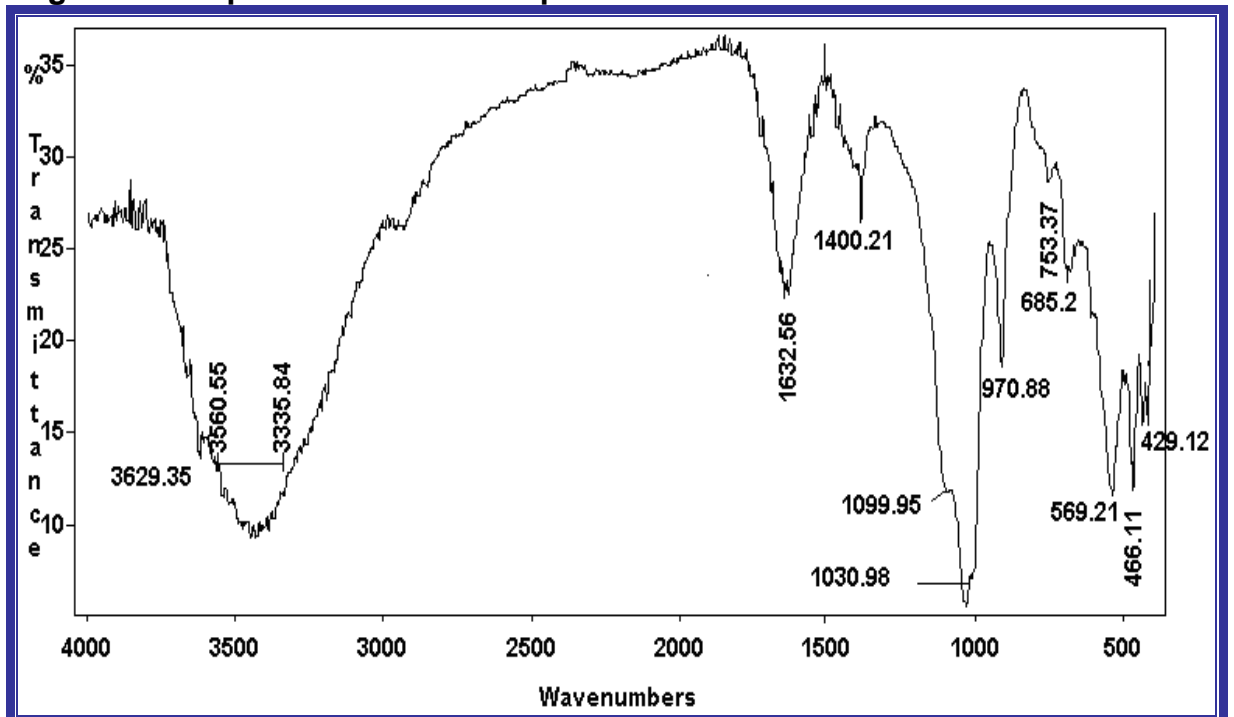


Figura 24. Espectro IR suelo 2 dispersado con ultrasonido en medio básico



El espectro tomado para el suelo 2 en medio básico (fig. 24) muestra bandas similares a las encontradas en el espectro hecho en medio ácido, las bandas representativas para proto – imogolita alófono se encuentran a 429.12, 569.21, 690.7, y 3500 cm^{-1} . Las bandas que se encuentran en la región de 466.11, 1030.98 y 1099.95 cm^{-1} , son representativas de haloisita. También presenta bandas en la región de 1400.21 – 1632.56 cm^{-1} , 7553.37 cm^{-1} , que corresponden a vibraciones y deformaciones de moléculas de agua en minerales arcillosos y sustancias amorfas. En medio básico la banda a 970 cm^{-1} es representativa para imogolita y alófono. De igual forma se encuentran las bandas a 3560.55 y 3629.35 cm^{-1} debidas a estiramientos C – H de metilos o metilenos u otros grupos funcionales relacionados.

En la figura 25 se muestra el espectro IR del suelo 2 después del tratamiento con oxalato ácido de donde se muestra que las bandas a 430, 570 y 970 pueden haber estado presentes o lo están en una menor intensidad debido a que ellas no se podrían separarse de aquellas de haloisita que tienen las bandas en ubicaciones similares.

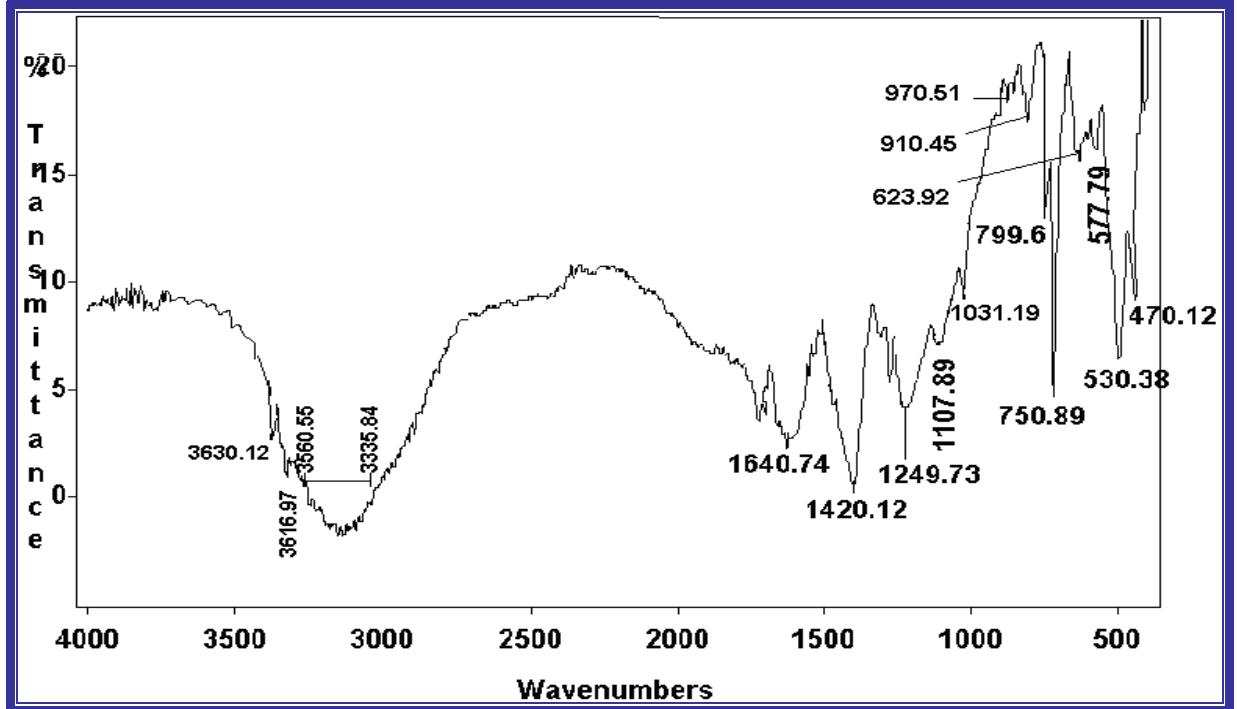
El tratamiento de las muestra con oxalato ácido produce un cambio en la banda de Si – O que aparecía aproximadamente en la región de 990.76 cm^{-1} a 1031.19 cm^{-1} , debido a la disminución en la proporción de alófono en las muestras.

Las principales bandas para la molécula (SiO_4^{4-}) son: 800, 500, 1050 y 625 cm^{-1} . Como se ve en el espectro de la figura 14, se encuentran bandas a 530.38, 623.92, 799.6 y 1249.73 cm^{-1} .

Las bandas de absorción cercanas a 470.12, 530.4, 910.45, 1107.89, 3630.12 cm^{-1} que se asignan a la haloisita se mejoran o refuerzan por el tratamiento con oxalato ácido.

También se observan bandas a 3560.55, 3616.97 y 3630.12 cm^{-1} , que pueden deberse a estiramientos C – H de metilos o metilenos u otros grupos relacionados, estas señales confirman la presencia de sustancias orgánicas adsorbidas sobre alófonos.

Figura 25. Espectro IR suelo 2 extracción con oxalato ácido.



Según, *Parfitt*, (13) y *Wada*, (25) reportado por *Parfitt*, (1) la presencia de alófanos en suelos es confirmada por la existencia de las bandas centradas alrededor de 3500 y 1640cm^{-1} antes del tratamiento de las muestras con oxalato ácido. Estas bandas corresponden a la tensión y doblamiento de las vibraciones del OH respectivamente, en el alófono. Por otro lado los espectros obtenidos del suelo 1 y 2 después del tratamiento con oxalato ácido muestran bandas características de la molécula penta-atómica, tetraédrica tipo XY_4 tiene nueve vibraciones básicas de las cuales solo una parte es activa en el IR. *Farmer* (1958) reportado por *IGAC* (55) esquematiza las principales frecuencias vibracionales de la molécula $(\text{SiO}_4)^{4-}$ las cuales son: 800cm^{-1} , 500cm^{-1} , 1050cm^{-1} y 625cm^{-1} . Se confirma también que el alófono es un fuerte adsorbente de sustancias orgánicas por la presencia de bandas de estiramiento medianas y fuertes de 3500 a 3690cm^{-1} , entre otras, que como ya se dijo pueden deberse a estiramientos C – H de metilos o metilenos.

5.4.7. Análisis de Alófanos por Microscopía Electrónica de Transmisión en un Electrón Microscope JEM – 1200 EX JEOL. Las microfotografías electrónicas obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión y relacionadas en las figuras 26 y 27. Muestran partículas de alófanos; los cuales forman un agregados irregulares con la característica morfológica, de pequeños huecos circulares o esferoidales de aproximadamente 50Å como lo reportan *Bleeker y Parfitt (57)*, *Shoji y Saigusa (58)*.

Figura 26. Microfotografía de partículas de alófanos (x 15000)

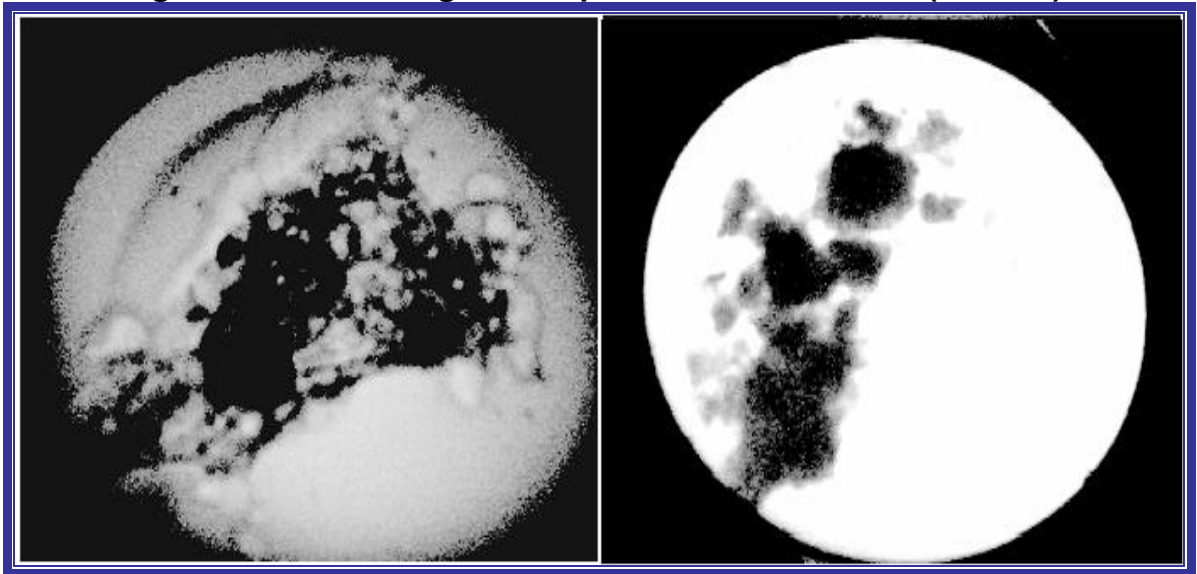
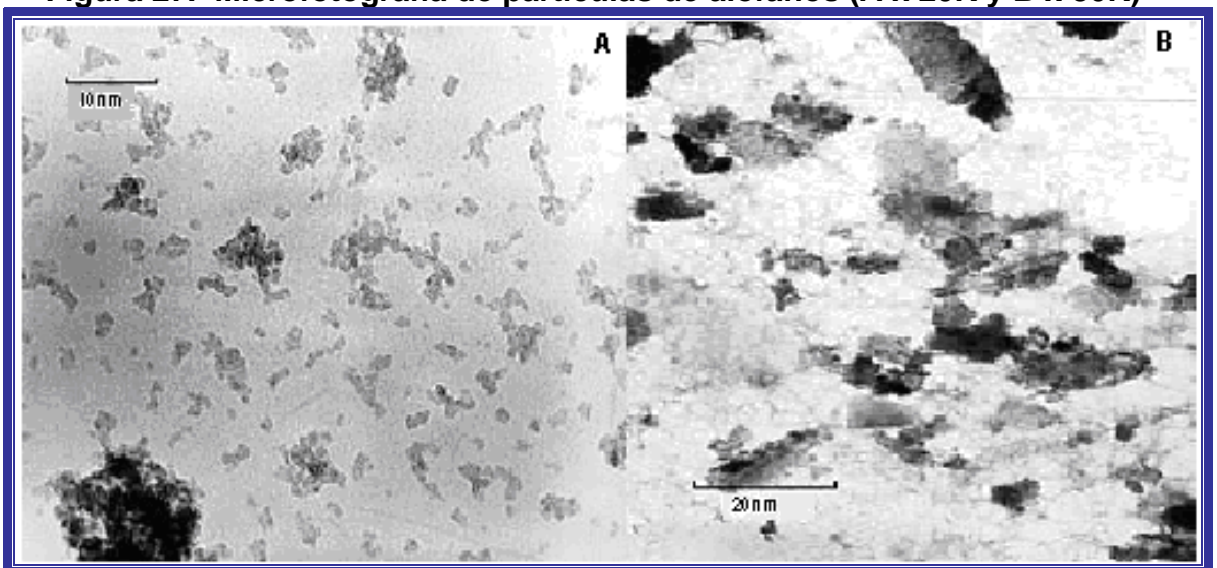


Figura 27. Microfotografía de partículas de alófanos (A x 20K y B x 30K)



La fotografía relacionada en las figuras 28 y 29 muestran partículas como, manojos de fibras con un diámetro exterior de aproximadamente 20 Å como lo reportan *Shoji y Saigusa (58)*, y *Farmer et al (48)* y *Gustafsson et al (1998)* que corresponderían a imogolitas

Figura 28. Microfotografía de partículas de alófanos e imogolita (x 10K)

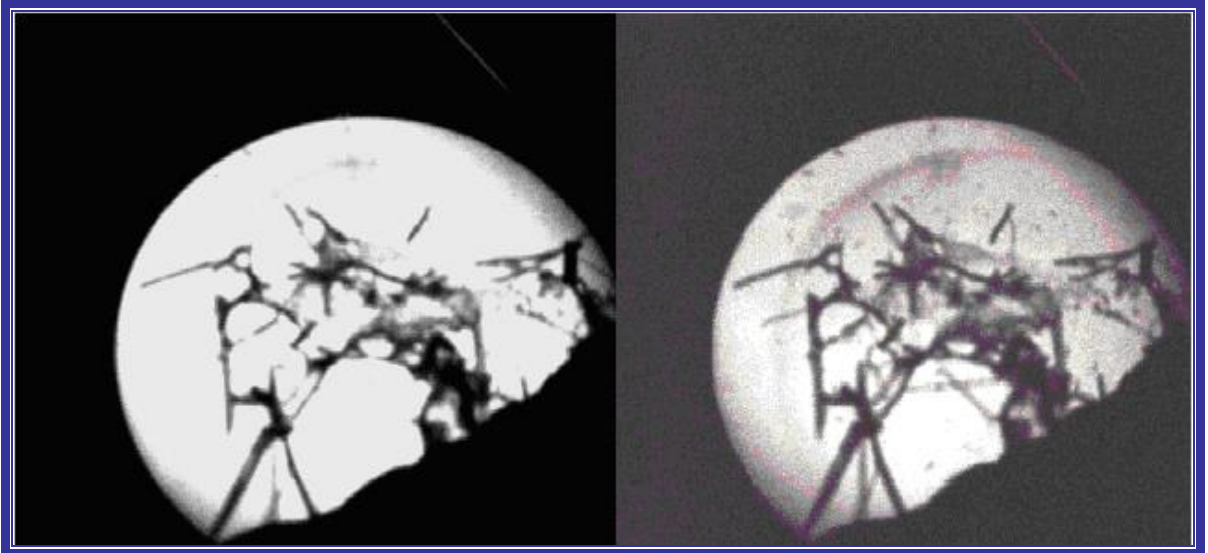
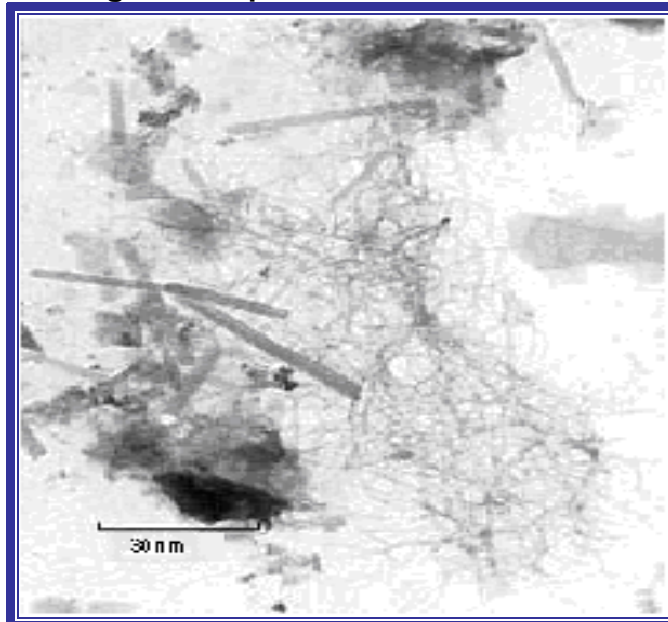
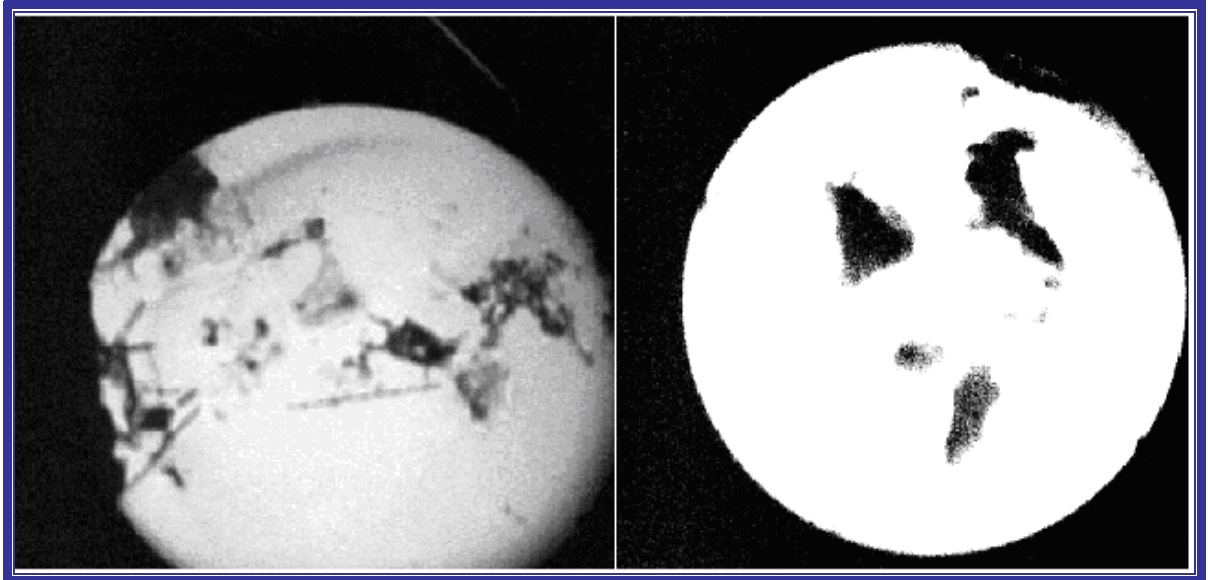


Figura 29. Microfotografía de partículas de alófanos e imogolitas (x 20K)



Las microfotografías reportadas en la figuras 29 y 30 muestran la presencia de alófanos e imogolitas como partículas de forma semejante reportada a las microfotografías de *Jongmans (28)*.

Figura 30. Microfotografía de partículas de alófanos e imogolitas (x 10K)



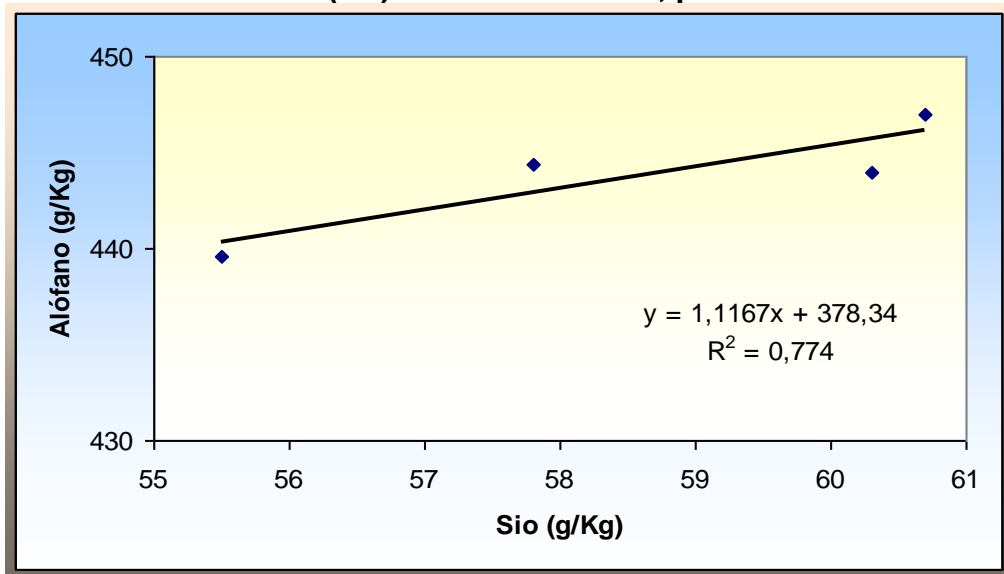
5.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO.

Con el propósito de confirmar los análisis de resultados y darles un soporte estadístico, se realiza un tratamiento estadístico consistente en hallar algunas correlaciones entre diferentes parámetros. Además el análisis estadístico comprende la aplicación de pruebas no paramétricas como las de Mann-Whitney, estas pruebas son descriptivas, ya que los datos no se ajustan a la normalidad debido al tamaño de la muestra. Se realiza un análisis estadístico comparativo el cual comprende: suelo 1 y 2, tratamientos, 1 y 2 siendo el 1 la extracción con oxalato ácido y el 2 la extracción con ditionito citrato, extractos sin digestión y digestados, siendo 1 extractos sin digerir y 2 extractos digeridos y finalmente el porcentaje de alófanos, entre los dos suelos.

5.5.1. Evaluación de correlaciones lineales

En la figura 31 se presenta la correlación que existe entre la cantidad de alófono y el contenido de Si_o en el horizonte A en el **suelo 1**, observándose una relación lineal positiva con el Si_o , expresada por la siguiente ecuación: $Alófono = 378.34 + 1.12Si_o$ cuyo coeficiente de correlación es $R^2 = 0.77$.

Figura 31. Relación entre el contenido de alófono y el silicio extraído con oxalato ácido (Si_o) en el horizonte A, para el suelo 1.



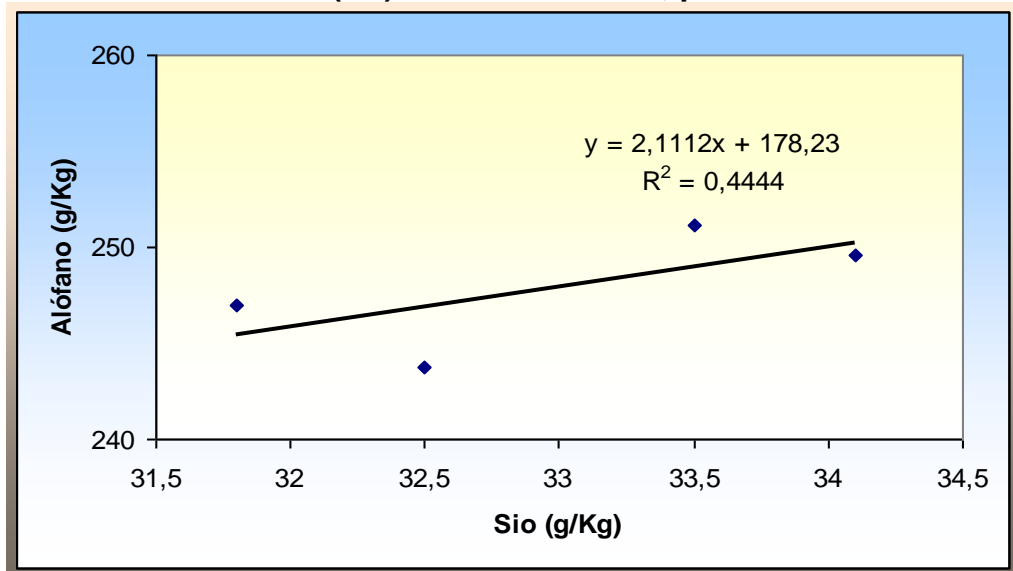
Con base en el coeficiente de determinación y dentro de los límites de la ecuación, se puede aseverar que 77% de la variabilidad del alófono en el horizonte A es explicada por el contenido de Si_o . Lo que significaría que los alófonos encontrados en este suelo deberían ser ricos en Si, sin embargo. La relación Al/Si es igual a 2, lo que se atribuye al bajo valor de pH en este suelo

La correlación que existe entre la cantidad de alófono y el contenido de Al_o en el horizonte A en el **suelo 1**, sostuvo una relación lineal negativa con el Al_o , expresada por la ecuación: $Alófono = 559 - 0.827Al_o$ cuyo coeficiente de correlación es $r^2 = 0.042$, valor considerado como bajo, indicando que probablemente el contenido de alófonos no depende linealmente del contenido de Al en este suelo.

La figura 32 presenta la relación que se establece entre el contenido de alófono y el Si_o en el horizonte A, del **suelo 2**. La relación lineal es positiva y la ecuación generada es: $Alófono = 178.23 + 2.11Si_o$ $R^2 = 0.44$.

Con base en el coeficiente de determinación y dentro de los límites de la ecuación, se puede decir que únicamente el 45% de la variabilidad del alófono en el horizonte A es explicada por Si_o , debido a que en este suelo la cantidad de Si es mucho menor. Hacer con el Al

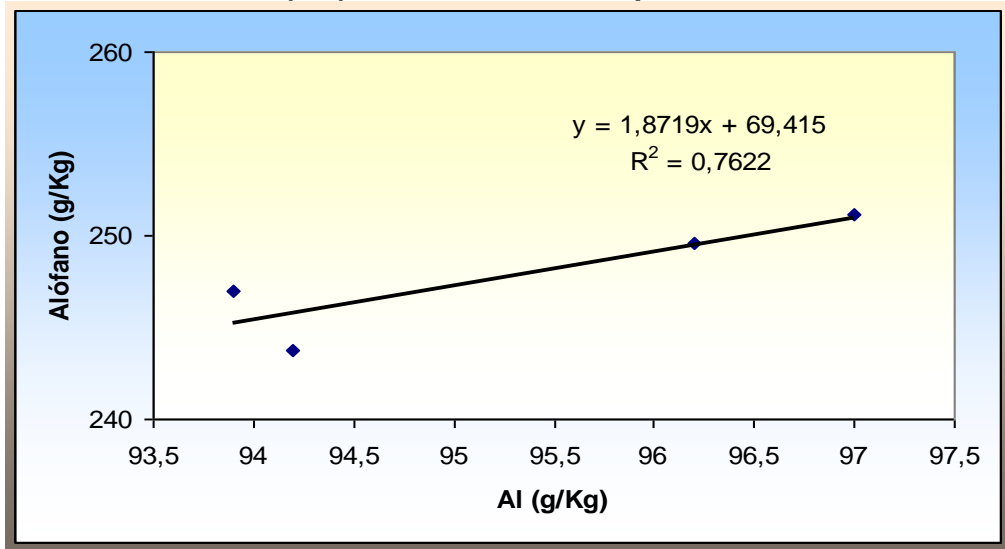
Figura 32. Relación entre el contenido de alófono y el Silicio extraído con oxalato ácido (Si_o) en el horizonte A, para el suelo 2.



En la figura 33 se presenta la correlación que existe entre la cantidad de alófono y el contenido de Al_o en el horizonte A en el **suelo 2**, se sostuvo una relación lineal positiva con el Al_o , expresada por la ecuación: $Alófono = 69.42 + 1.872Al_o$ $R^2 = 0.76$

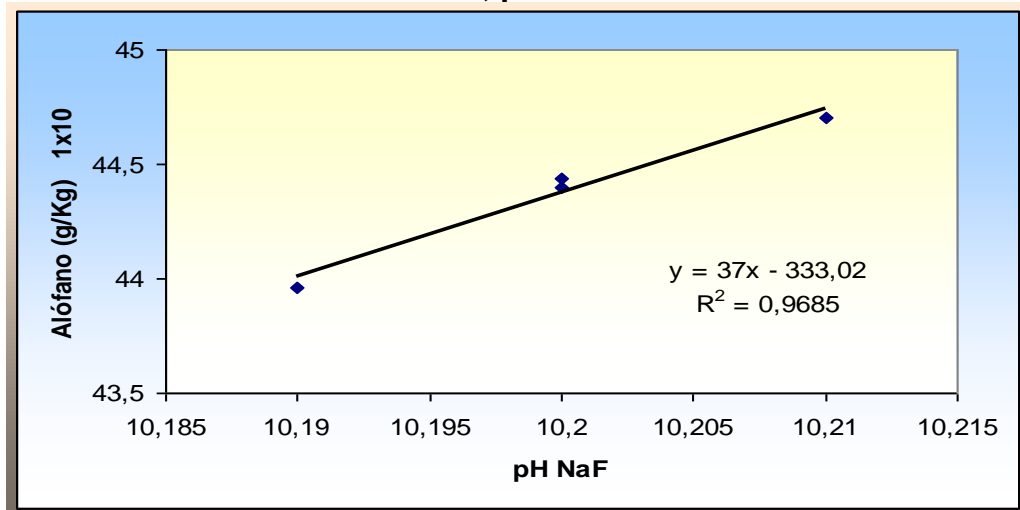
Con base en el coeficiente de determinación y dentro de los límites de la ecuación, se puede decir que 76% de la variabilidad del alófono en el horizonte A es explicada por el contenido de Al_o . De tal forma que la relación Al/Si igual a 2.

Figura 33. Relación entre el contenido de alófono y el aluminio extraído con oxalato (Al_o) en el horizonte A, para el suelo 2



En la figura 34 para el **suelo 1** se muestra, la relación establecida entre el contenido de alófono y los valores de pH medido en NaF 1N. La relación fue positiva y la ecuación generada es: Alófono = -333,02 + 37pH, R²= 0,97

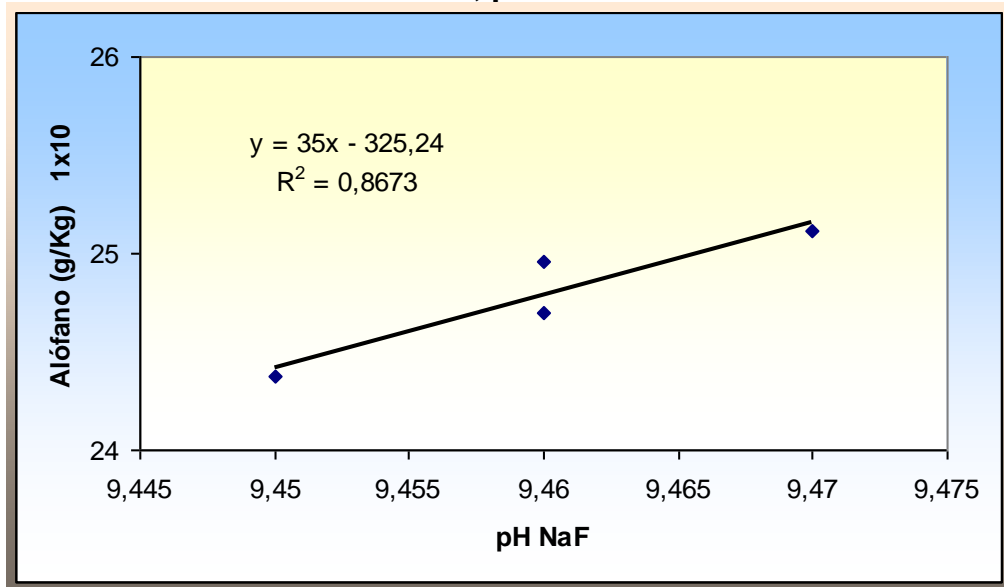
Figura 34. Relación entre el contenido de alófono y el pH_{NaF(1N)} en el horizonte A, para el suelo 1.



De acuerdo con la ecuación anterior, por cada unidad de pH_{NaF} se incrementa el contenido de alófono en 37g /Kg. Este incremento se atribuye al intercambio aniónico ocurrido entre el ión F⁻ y grupos OH⁻ presentes en los alófonos

El **suelo 2**, figura 35 muestra, la relación establecida entre el contenido de alófono y los valores de pH medido en NaF 1N. La relación fue positiva y la ecuación generada es: Alófono = $-325.24 + 35\text{pH}$ $R^2 = 0.87$

Figura 35. Relación entre el contenido de alófono y el $\text{pH}_{\text{NaF}(1\text{N})}$ en el horizonte A, para el suelo 2.



De acuerdo con la ecuación anterior, por cada unidad de pH_{NaF} se incrementa el contenido de alófono en 35g /Kg. De igual forma que en el suelo No1 hay intercambio entre el ión F^- y grupos OH^- presentes en los alófanos, sin embargo como el contenido de estos es inferior en este suelo, obviamente el intercambio será menor y por eso el valor de R^2 es menor indicando que debido a su menor valor de pH la formación de alófanos del tipo imogolita-Like alófono es inferior.

Varios autores como Ping et al (1989) Jaramillo (2000) y a Florez (2004) reportan que los contenidos de Al y Fe extraídos con oxalato se utilizan además de cuantificar alófanos, como uno de los requisitos para corroborar si un suelo es reconocido como poseedor de propiedades ándicas, de tal manera que $\% \text{Al}_o + 0.5\% \text{Fe}_o \geq 2$. En este caso los resultados relacionados en la tabla 20 para esta relación muestran que en ambos suelos es muy superior a 2 indicando que cumplen este requisito y por lo tanto se pueden considerar como suelos Andisoles.

Tabla 20. Valores de la relación %Al_o + 0.5%Fe_o en los dos suelos

Muestra	Al _o + ½ Fe _o
Suelo1	15.44
Suelo2	12.49

En las Figuras 36 y 37 se observa una relación lineal entre el alófono y la relación (Al_o + 0.5Fe_o) en el horizonte A, de los suelos 1 y 2 respectivamente determinada por las ecuaciones: Suelo 1: Alófono = 142.08 + 1.95(Al_o + 0.5Fe_o) con un coeficiente de correlación R²= 0.74 y Suelo2: Alófono = 90.17 + 1.26(Al_o + 0.5Fe_o), R²= 0.77.

Con base en el coeficiente de determinación, 74% y 77% la variabilidad del alófono del horizonte A, respectivamente, es explicada por (Al_o + 0.5Fe_o)

Figura 36. Relación entre el contenido de alófono y (Al_o + 0.5Fe_o) en el horizonte A, para el suelo 1.

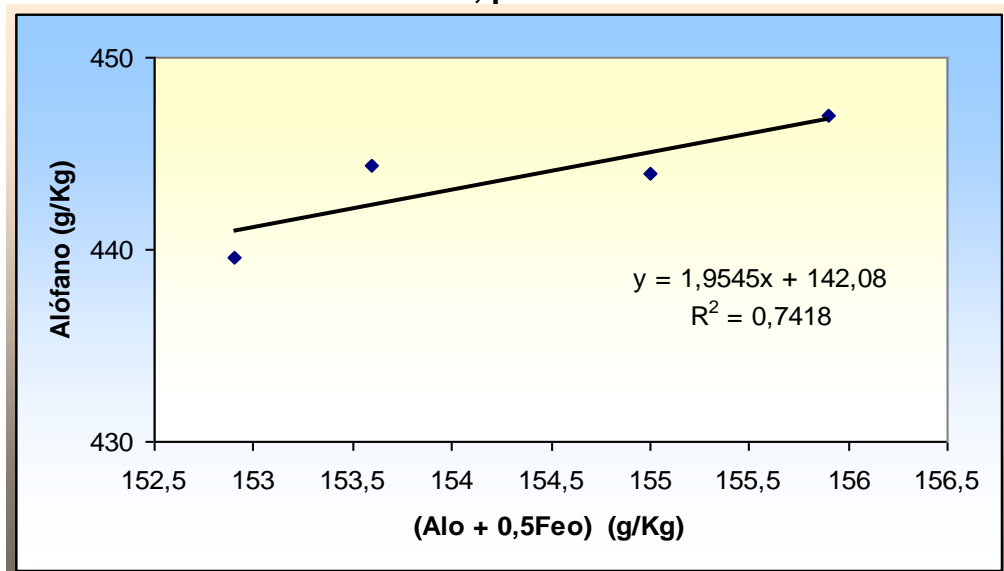
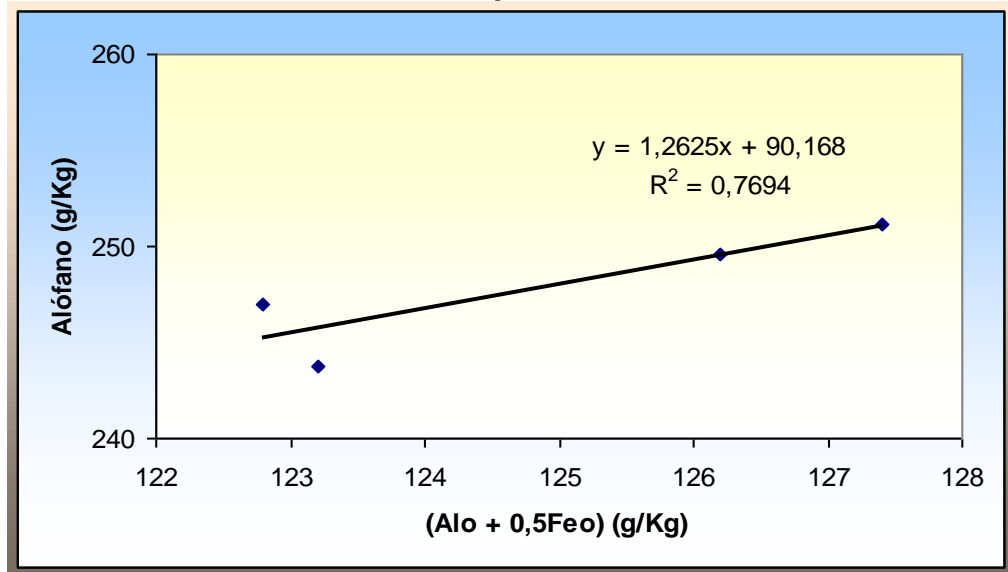


Figura 37. Relación entre el contenido de alófono y (Al_o + 0.5Fe_o) en el horizonte A, para el suelo 2.



5.5.2. Pruebas no paramétricas de Mann-Whitney y análisis de varianza (ANOVA)

5.5.2.1. Comparación de los contenidos de Al Fe y Si para los dos suelos. Se realiza tanto la prueba de Mann – Whitney, (tabla 21), como la de ANOVA (tabla 22)

Tabla21. Prueba de Mann-Whitney: Contenidos de Al Si y Fe en dos suelos

Estadísticos de contraste ^b			
	AL	FE	SI
U de Mann-Whitney	128.000	64.000	.000
W de Wilcoxon	264.000	200.000	36.000
Z	.000	-2.415	-3.363
Sig. asintót. (bilateral)	1.000	.016	.001
Sig. exacta [2*(Sig. unilateral)]	1.000 ^a	.015 ^a	.000 ^a

a. No corregidos para los empates.
b. Variable de agrupación: SUELO

La tabla 21 muestra que al comparar los contenidos de Al Si y Fe entre los dos tipos de suelos, no hay diferencia significativa entre los contenidos de Al (Sig> 0.05), pero sí hay diferencia significativa entre los contenidos de Si y Fe (Sig< 0.05).

Tabla 22. ANOVA de un factor: Contenidos de Al Si y Fe en los dos suelos

Descriptivos									
		N	Media	Desviación típica	Error típico	Intervalo de confianza para la media al 95%		Mínimo	Máximo
						Límite inferior	Límite superior		
AL	1.00	16	8.0000	6.12760	1.53190	4.7348	11.2652	1.93	14.03
	2.00	16	6.1944	3.43187	.85797	4.3657	8.0231	2.77	9.70
	Total	32	7.0972	4.97076	.87871	5.3050	8.8893	1.93	14.03
FE	1.00	16	2.1588	.71238	.17809	1.7792	2.5383	1.48	3.36
	2.00	16	3.8419	2.18682	.54670	2.6766	5.0071	1.70	6.09
	Total	32	3.0003	1.81400	.32067	2.3463	3.6543	1.48	6.09
SI	1.00	8	5.9112	.16864	.05962	5.7703	6.0522	5.55	6.07
	2.00	8	3.3213	.07298	.02580	3.2602	3.3823	3.18	3.41
	Total	16	4.6162	1.34335	.33584	3.9004	5.3321	3.18	6.07

El análisis de varianza para estos mismos parámetros reportada en la tabla 22 indica también que existe diferencia significativa entre los contenidos de Si y Fe pero no para Al entre los dos tipos de suelos.

5.5.2.2. Análisis estadístico para los tratamientos: Oxalato y Ditionito Citrato.

Con el propósito de comparar el efecto de los dos extractantes sobre los contenidos de Al y Fe se realiza una prueba no paramétrica cuyos resultados se relacionan en la tabla 23, de donde se deduce que los contenidos de Al y Fe extraídos con las dos soluciones son obviamente significativamente diferentes (Sig <0.005).

Tabla 23. Prueba de Mann-Whitney para tratamientos

Estadísticos de contraste ^b		
	AL	FE
U de Mann-Whitney	.000	.000
W de Wilcoxon	136.000	136.000
Z	-4.826	-4.829
Sig. asintót. (bilateral)	.000	.000
Sig. exacta [2*(Sig. unilateral)]	.000 ^a	.000 ^a

a. No corregidos para los empates.
b. Variable de agrupación: TTO

El análisis de varianza para esos mismos tratamientos reportado en la tabla 24 muestra también la diferencia significativa entre los contenidos de Al y Fe de los dos tipos de suelos con los dos tratamientos o soluciones extractoras

Tabla 24. ANOVA de un factor para tratamientos

Descriptivos									
		N	Media	Desviación típica	Error típico	Intervalo de confianza para la media al 95%		Mínimo	Máximo
						Límite inferior	Límite superior		
AL	1.00	16	11.7244	2.28207	.57052	10.5083	12.9404	9.39	14.03
	2.00	16	2.4700	.42393	.10598	2.2441	2.6959	1.93	2.97
	Total	32	7.0972	4.97076	.87871	5.3050	8.8893	1.93	14.03
FE	1.00	16	4.3869	1.63871	.40968	3.5137	5.2601	2.62	6.09
	2.00	16	1.6137	.11718	.02930	1.5513	1.6762	1.48	1.75
	Total	32	3.0003	1.81400	.32067	2.3463	3.6543	1.48	6.09

5.5.2.3. Efecto de la digestión sobre los contenidos de Al y Fe y Si: Para verificar si la digestión con la mezcla ácida produce algún efecto en la determinación de estos parámetros se realiza también prueba no paramétricas de Mann-Whitney y un ANOVA, los resultados se reportan en la tabla 25 y 26.

Tabla 25. Prueba de Mann-Whitney (digestados)

Estadísticos de contraste ^b			
	AL	FE	SI
U de Mann-Whitney	126.000	124.500	30.500
W de Wilcoxon	262.000	260.500	66.500
Z	-.075	-.132	-.158
Sig. asintót. (bilateral)	.940	.895	.875
Sig. exacta [2*(Sig. unilateral)]	.956 ^a	.897 ^a	.878 ^a

a. No corregidos para los empates.
b. Variable de agrupación: DIG

La prueba de Mann-Whitney indica que no existe diferencia significativa entre los contenidos de los tres elementos en las muestra con digestión (Sig >0.05), indicando así que la digestión no produce efecto sobre las determinaciones de estos tres elementos.

Tabla 26. ANOVA de un factor (Digestados)

Descriptivos									
		N	Media	Desviación típica	Error típico	Intervalo de confianza para la media al 95%		Mínimo	Máximo
						Límite inferior	Límite superior		
AL	1.00	16	7.1013	5.05923	1.26481	4.4054	9.7971	1.93	14.03
	2.00	16	7.0931	5.04661	1.26165	4.4040	9.7823	2.02	14.01
	Total	32	7.0972	4.97076	.87871	5.3050	8.8893	1.93	14.03
FE	1.00	16	3.0313	1.83033	.45758	2.0559	4.0066	1.48	6.09
	2.00	16	2.9694	1.85699	.46425	1.9799	3.9589	1.50	6.09
	Total	32	3.0003	1.81400	.32067	2.3463	3.6543	1.48	6.09
SI	1.00	8	4.5775	1.37914	.48760	3.4245	5.7305	3.18	6.07
	2.00	8	4.6550	1.40054	.49517	3.4841	5.8259	3.32	5.98
	Total	16	4.6163	1.34335	.33584	3.9004	5.3321	3.18	6.07

De igual forma el ANOVA indica que no hay diferencia significativa entre los contenidos de estos elementos en las muestras digestadas (1) con respecto a las muestra sin digestar (2)

5.5.2.4. Contenido de Alófanos en los dos tipos de suelos. Con el propósito de verificar si hay diferencia significativa entre los contenidos de alófanos en los dos tipos de suelos, se realizan la prueba no paramétrica de Mann-Whitney y la prueba de ANOVA, cuyos resultados se presentan en las tablas 27 y 28 respectivamente.

Tabla 27. Prueba de Mann-Whitney para alófono en suelos

Estadísticos de contraste ^b	
	ALOFANO
U de Mann-Whitney	.000
W de Wilcoxon	36.000
Z	-3.361
Sig. asintót. (bilateral)	.001
Sig. exacta [2*(Sig. unilateral)]	.000 ^a

a. No corregidos para los empates.
b. Variable de agrupación: SUELO

La tabla 28 muestra que existe diferencia altamente significativa entre los contenidos de alófanos de los dos tipos de suelos (Sig <0.05).

Tabla 28. ANOVA de un factor para alófono en suelos

Descriptivos									
ALOFANO									
	N	Media	Desviación típica	Error típico	Intervalo de confianza para la media al 95%		Mínimo	Máximo	
					Límite inferior	Límite superior			
1.00	8	43.9975	.54743	.19355	43.5398	44.4552	43.02	44.70	
2.00	8	25.1263	.48471	.17137	24.7210	25.5315	24.37	25.71	
Total	16	34.5619	9.75786	2.43947	29.3623	39.7615	24.37	44.70	

El ANOVA indica diferencia altamente significativa entre los contenidos de alófanos de los dos tipos de suelos siendo significativamente superior el del suelo1.

6. CONCLUSIONES

- El suelo N° 1 presenta en general , textura Franco Arcillosa, baja humedad, baja densidad, acidez muy fuerte, alto contenido de Al intercambiable con saturación media, marcada deficiencia de fósforo, bajo contenido de M.O, relación C/N baja, deficiencia de bases de cambio, baja relación Ca/Mg, presencia de alófanos.
- En el suelo 2 la humedad es muy baja, su textura es arcillo limoso, presenta un nivel medio de M.O, su pH indica una acidez muy fuerte, alto contenido de aluminio intercambiable con saturación media, relación C/N muy cercana 12, niveles medios de Ca y Mg, la relación Ca/Mg normal, presencia de alófanos.
- El suelo N°3 presenta una alta humedad, una baja densidad real con una textura arcillosa, alto contenido de M. O, acidez media, porcentaje de Al bajo, alta CIC, Relación C/N que indica una normal mineralización, niveles muy altos de Ca y Mg, la relación Ca/Mg indica que predomina el magnesio, no presenta alófanos.
- Los Extractantes empleados para la obtención de aluminio, hierro y silicio, fueron apropiados y útiles para la identificación de alófanos en estos suelos, puesto que permitieron su posterior determinación.
- Los métodos de extracción utilizados para la determinación y posterior cuantificación de alófanos sufrieron algunas modificaciones, para mejorar y optimizar los resultados obtenidos, en el sentido de que el proceso de filtración con papel filtro Whatman N°42 y Schleicher Schuell No. 589 no es conveniente en la determinación de Al y es necesario cambiarlo, por el de centrifugación de la suspensiones a 10000rpm durante 15 minutos.
- El proceso de filtración en determinaciones de Al y Si sobre papel filtro Whatman N°42, afecta notablemente el rendimiento en dichas determinaciones, mientras que este mismo proceso no afecta la determinación de Fe, por lo tanto es importante detectar la influencia de diferentes tipos de papel filtro, no solo en la determinación de Al y Si, sino en la de otros cationes metálicos.

- Para realizar el análisis de Al extraído con oxalato ácido y ditionito citrato en Espectrofotometría en Spectroquant, se debe eliminar del medio dichos extractantes con una mezcla de ácidos perclórico : nítrico en una proporción 3:1., para permitir que el Al permanezca en la solución sin formar complejos.
- Se logró implementar la técnica espectrofotométrica en Spectroquant nova 60 para la determinación de Al para varios rangos de concentración comprendidos entre 0.02 y 1.2ppm.
- La técnica de Absorción Atómica es adecuada para determinar Al en un rango de concentraciones comprendido entre 0 y 40ppm.
- Se logró implementar en el laboratorio de Agroquímica la técnica colorimétrica en un Spectronic 21 a 490nm para la determinación de Fe en extractos de suelo para rangos de concentración comprendidos entre 0 – 4.0ppm.
- La proporción molar Al/Si en los dos suelos está alrededor de 2, infiriendo así la presencia de alófanos. Además de ratificarse con la relación Al_d/Al_o puesto que es menor que 0.5, con los espectros infrarrojos y con las microfotografías electrónicas de transmisión.
- El carácter anfótero del Aluminio permite su solubilidad en un amplio rango de pH, facilitando así la formación de alófanos.
- El tratamiento estadístico muestra diferencia altamente significativa entre los contenidos de alófanos de los dos tipos de suelos siendo significativamente superior el del **suelo 1** (44.38 %) y el **suelo 2** (24.78%) atribuible principalmente a la diferencia entre el valor de pH siendo inferior en el suelo 2 y al contenido de MO siendo superior en este mismo, factores que interfieren en la formación de alófanos.
- Los alófanos encontrados en los dos tipos de suelos influyen negativamente en su nivel de fertilidad manifestada principalmente en una fuerte deficiencia de Fósforo.

APORTE DEL TRABAJO

- Con el presente trabajo se contribuye a la elucidación de mecanismos para el mejoramiento de los tipos de suelos pues como es bien conocido, los suelos alofánicos inmovilizan grandes cantidades de aniones, afectando considerablemente la nutrición de los cultivos.
- De otra parte se debe tener en cuenta que los suelos alofánicos tienen una gran capacidad tampón, por tanto si se desea disminuir su acidez se requiere una gran cantidad de CaCO_3 . Así mismo el alófano es un fuerte adsorbente de sustancias orgánicas, dando como resultado una lenta y retrasada degradación de esta, si la mineralización de los compuestos orgánicos se hace muy lenta esto genera más acidez afectando el óptimo desarrollo de cultivos, también se sabe que en suelos alofánicos las actividades bioquímicas, incluyendo la mayoría de actividades enzimáticas son más bajas, aspectos que influyen negativamente en el suelo. De manera que antes de abonar hay que ver las implicaciones que esta conlleva.
- Para contrarrestar estos efectos negativos de los alófanos se sugiere un encalamiento progresivo pero con aplicación de abonos orgánicos con un adecuado estado de humificación que logre retener dichos alófanos y suministre una carga microbiana benéfica para una adecuada transformación de la MO de estos suelos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) PARFITT, R. L. y HENMI T., 1982. Comparison of an oxalate – extraction method and an infrared spectroscopic method for determining allophane in soil clays. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 28: 183 – 190.
- (2) JONGMANS, A.G, 1994. Inheritance of 2:1 phyllosilicates in Costa Rican Andisols. *Soils. Soil Sci. Am. J.* 58:494 – 501.
- (3) ZAPATA, R. 2002. Estudio de la Secuencia de Meteorización Química de un Andisol. *Revista ICNE. Univ. Nacional, Medellín.*
- (4) BLAKEMORE, L. C., SEARLE, P. L. Y DALY, B. K. 1987. Methods for chemical analysis of soils. New Zealand Soil Bureau. Scientific Report 80p. Department of Scientific and Industrial. Research, New Zealand.
- (5) MOTTA, B. *et al.*, 1990 INSTITUTO GEOGRÁFICO AGUSTÍN CODAZZI, (IGAC). Métodos Analíticos de Laboratorio de Suelos. Quinta edición. República de Colombia. 202p.
- (6) BRAVO, I. GIRALDO, E. Manual de prácticas de química agrícola: Análisis de suelos. Departamento de química. Universidad del Cauca. 2003.
- (7) WADA, k., GUNJIGAKE, N. 1979. Active Aluminum and Iron and Phosphate Adsorption in Ando Soils. *Soil Science*, 128:331 – 342.
- (8) GARAVITO, F., 1974. Propiedades Químicas de los Suelos. Instituto Geográfico Agustín Codazzi. Vol 10. No 11. Bogotá
- (9) . FLOREZ, M.T., 2004. Meteorización Experimental de los Fragmentos de Matriz y los Vidrios Volcánicos. Tesis Ph. D. Universidad Nacional de Colombia, Sede Palmira 300p.
- (10) ANDRIESE, J.P., VAN ROSMALEN, H.A. y MULLER, 1976. On The Variability Of Amorphous Materials In Andosols And Their Relationships To Irreversible Drying And P – Retention., *Geoderma*, 16: 125 – 138.
- (11) WADA, K., 1980. Mineralogical Characteristics of Andisols. *Advances in Soils Science. Lower Hutt.* Pp. 87 – 101.

- (12) FASSBENDER, H. W. Química de Suelos con Énfasis en Suelos de América Latina. 2 ed. San José, Costa Rica. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. 1987, p. 33 – 34
- (13) PARFITT, R.L., 1990. Allophane in New Zealand – A review. Aust. J. Soil. Res. 28: 343 – 360.
- (14) PARFITT, R.L. and KIMBLE, J.M. 1989. Conditions for Formation of Allophane in Soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 53:971 – 977.
- (15) MEJIA, 1990. Citado por FLOREZ, M. T., 2004. Meteorización Experimental de los Fragmentos de Matriz y los Vidrios Volcánicos. Tesis Ph. D. Universidad de Colombia, Sede Palmira 300p.
- (16) SHOJI, S., NANZYU, M. Y DAHLGREN, R. 1993. Genesis of Volcanic Ash Soils. Soil Science, 21:37 – 71.
- (17) BESOAIN, M.E., 1968. Imogolitein Volcanic Soil of Chile., Geoderma, 2:151 – 169.
- (18) NANZYU, M. Y DAHLGREN, R Y SHOJI, S., 1993. Chemical Characteristic of Volcanic Ash Soils. Soil Science, 21:145 – 187.
- (19) SPOSITO, 1987. Citado por FLOREZ, M. T., 2004. Meteorización Experimental de los Fragmentos de Matriz y los Vidrios Volcánicos. Tesis Ph. D. Universidad Nacional de Colombia, Sede Palmira 300p.
- (20) BESOAIN, M.E., 1972. Mineralogía de las Arcillas de los suelos derivados de ceniza volcánica. Turrialba, Costa Rica, 13:1 – 13.
- (21) ESWARAN, 1972. Citado por FLOREZ, M. T., 2004. Meteorización Experimental de los Fragmentos de Matriz y los Vidrios Volcánicos. Tesis Ph. D. Universidad Nacional de Colombia, Sede Palmira 300p
- (22) WADA, K., y AOMINE, S., 1973. Soil development on volcanic materials during the Quaternary. Soil Sci. 116:10 – 177.
- (23) CAMPOS A., OLESCHKO, K. CRUZ, L. ETCHEVERS, J. D. e HIDALGO, C. 2001. Estimación de Alófono y su relación con otros parámetros Químicos en Andisoles de Montaña del Volcán Cofre de Peroté. Terra. 19:105 – 116.
- (24) PARFITT, R. L., CHILDS, C.W. Y EDEN, D.N. 1988. Ferrihydrite and Allophane in Four Andepts from Hawaii and Implications for their Classification. Geoderma. 41:223 – 241.

- (25) WADA, K., 1989. Allophane and Imogolite. SSSA, Madison pp 1051 – 1081.
- (26) SHOJI, S., NANZYU y QUANTIN, P. 1996. Evaluation and proposed revisions of criteria for Andosols in the world reference base for soil resources. *Soil Science* 161: 604 – 615.
- (27) DAHLGREN, 1991. Citado por FLOREZ, M. T., 2004. Meteorización Experimental de los Fragmentos de Matriz y los Vidrios Volcánicos. Tesis Ph. D. Universidad Nacional de Colombia, Sede Palmira 300p.
- (28) JONGMANS, A.G., 2000. Induration of C Horizons by Allophane and Imogolite in Costa Rican Volcanic Soils. *Soil Sci. Am. J.* 64:254 – 262.
- (29) PARFITT, R. L., 1983. Weathering in 4 sequence of soils from volcanic ahs involving allophane and halloysite, New Zealand. *Geoderma*, 22: 51 – 57.
- (30) PARFITT, R. L. 1989. Phosphate Reactions UIT Natural Allophane, Ferrihydrite and Goethite. *Journal of Soil Sci.* 40:359 – 369.
- (31) ZAPATA, H, Raúl. Química de la acidez del suelo. Primera edición. Cali, Colombia 2004.
- (32) BALLESTEROS, J., BERNAL, J. Fraccionamiento de las sustancias húmicas de un acruoxic melanudans medial amófico isotérmico de chimchiná-caldas. *Revista de Suelos Ecuatoriales*. Volumen 33. Año 2003.
- (33) PORTA. C. Jaime. Edafología para la Agricultura y el Medio Ambiente. Madrid. Ediciones Mundi-Prensa, 1994, Págs.225-233.
- (34) THEODORO, V. C.; ALVARENGA, M.I.; GUIMARAES, R.J.; SOUSA, C.A. Alteracoes químicas em solo submetido a diferentes formas de manejo do caferrero. *Revista Brasileira de la Ciencia do Solo*. Volumen 27, No. 6, Nov. de 2003.
- (35) IYAMUREMYE, F. and DICK, R. P. Organic Amendments and Phosphorus Sorption by Soils. Corvalliis, Oregon. Universidad Del Estado de Oregon. Department of Crop and Soil Science. 1996.
- (36) PEPICANO, A. 2006. Evaluación de la capacidad de retención de aluminio por la materia orgánica humificada de un suelo del departamento del Cauca. Tesis Pregrado. Universidad del Cauca, Popayán 90p.
- (37) MUÑOZ, B. Extracción y caracterización preliminar de huminas de un suelo Andisol del Departamento del Cauca. Trabajo de grado. Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación, 2004.

- (38) SKOOG, Douglas J. Análisis Instrumental. McGRAW-HILL, México. Cuarta edición. 1994. Págs. 227-268, 625-659.
- (39) BURRIEL M, Fernando. Química Analítica Cualitativa. Paraninfo. Madrid, Decimoctava edición. 2001, Págs, 15, 172.
- (40) RUSSELL, M., PARFITT, R.L. Y CLARIDGE, G.G. (1981). Estimation of the amounts of allophane and other materials in the clay fraction of an egmont loam profile and other volcanic ash soils, New Zealand. Aust. J. Soil Res, 19: 185 – 195.
- (41) PARFITT, R. L., RUSSELL, Y ORBELL, G.E. 1983. Weathering sequence of soils from volcanic ash involving allophane and halloysite, New Zealand. Geoderma, 29: 41 – 57.
- (42) NIZEYIMANA, E., BICKI T. J., Y AGBU, P. A. 1997. An assessment of colloidal constituents and clay mineralogy of soils derived from volcanic materials along a toposequence in Rwanda. Soil Science, 162: 361 – 371.
- (43) SILVA, F. 2000. Fundamentos para la interpretación de análisis de suelos, plantas y aguas para riego. Sociedad Colombiana De La Ciencia Del Suelo. Tercera edición. Santa Fé de Bogota.
- (44) PARFITT, R. L. AND SAIGUSA, M. 1985. Allophane and humus – aluminum in spodosols and andepts formed from the same volcanic ash beds in new Zealand. Soil Science, 139: 149 – 155.
- (45) JARAMILLO, J. D. F., ZAPATA, R., y ARIAS, L. A. 2000. Los suelos derivados de los piroclastos de la secuencia el Cedral en el altiplano de San Félix, departamento de Caldas: aspectos taxonómicos. Facultad Nacional Agrícola, 19: 17 – 34.
- (46) MONTOYA, J. C.y OBANDO, F. H. 2000. Cuantificación de alófano en algunos suelos derivados de ceniza volcánica de la zona cafetera colombiana. Facultad Nacional Agrícola, 19:4 – 7.
- (47) WADA, K., KAKUTO, Y., y MUCHENA, F. N. 1987. Clay minerals and humus complexes in five Kenyan soils derived from volcanic ash. Geoderma, 39: 307 – 321.
- (48) FARMER, V. C., RUSSELL, J. D. and BERROW, M. L. 1980. Imogolite and proto – imogolita allophane in spodic horizons: evidence for a mobile aluminium silicate complex in podzol formation. Journal Soil Science, 31: 673 – 684.

- (49) SHOJI, S., FUJIWARA, and., YAMADA, I. y SAIGUSA, M. 1982. Chemistry and clay mineralogy of Andosols, Brown forest soil, and Podzolic soils formed from recent Towada ash, northeastern Japan. *Soil Science*. 133:69 – 86.
- (50) CHILDS, C. W., PARFITT, R. L., and LEE, R. 1983. Movement of aluminum as an inorganic complex in some podzolised soils, New Zealand. *Geoderma* 29: 139 – 155.
- (51) SINGLETON, P. L., McLEOD, M., and PERCIVAL, H. J. 1989. Allophane and halloysite content and soil solution silica in soils from rhyolitic volcanic materials, New Zealand. *Australian Journal Soil Research*. 27:69 – 86.
- (52) FARMER, V. C., McHARDY, W. J., ROBERTSON, L., WALKER, A. and WILSON, M. J., 1985. Micromorphology and sub-microscopy of allophane and imogolita in a podzol Bs horizon: evidence for translocation and origin. *J. Soil Sci.* 36: 87 – 95.
- (53) FARMER, V. C. 1987. Synthetic and natural allophane an imogolite: A synergistic relationship. *Trans.13th Int. Congress Soil Sci.* 5: 346 – 354.
- (54) SHOJI, S. 1988. Separation of melanic and fulvic Andosols. *Soil Sci. Plant Nutr.* 34: 303 – 306.
- (55) INSTITUTO GEOGRÁFICO AGUSTÍN CODAZZI. *Suelos de Colombia*. Santafé de Bogotá, D.C. 1995. 632p.
- (56) WADA, K. and TOKASHIKI, Y. 1972. Selective dissolution and difference Infrared Spectroscopy in quantitative mineralogical analysis of volcanic ash soil clays. *Geoderma*. 7: 199 – 213.
- (57) BLEEKER, P., and PARFITT, R. L. 1974. Volcanic ash and its clay mineralogy at cape Hoskins, New Britain, Papua New Guinea. *Geoderma*, 11: 123 – 135.
- (58) SHOJI, S., and SAIGUSA, M. 1977. Amorphous clay materials of Towada Andosols. *Soil Sci. Plant Nut.* 23: 437 – 455.
- (59) GUSTAFSSON, J. P., KARLTUN, E. and BHATTACHARYA, P. 1998. Allophane and Imogolite in Swedish soils. Royal Institute of Technology (KTH). Stockholm, Sweden. Research Report. 33p.
- (60) MIZOTA, C., and REEUWIJK, L. P. 1989. Clay mineralogy of soils formed in volcanic material in diverse climatic region. *Soil Sci. Plant Nut.* 23: 37 – 55.

ANEXOS

ANEXO 1

**Tabla 1. Clasificación de acidez de suelos de acuerdo al valor de pH
(S.C.C.S. 2000)**

Ph	Clasificación
4.0 – 4.5	Acidez Extrema
4.5 – 5.0	Acidez muy fuerte
5.0 – 5.5	Acidez fuerte
5.5 – 6.0	Acidez Media
6.0 – 6.5	Acidez suave
6.5 – 7.0	Acidez muy suave
7.0 – 8.0	Alcalinidad suave
8.0 – 8.5	Alcalinidad moderada
8.5 – 9.0	Alcalinidad
9.0 – 9.5	Alcalinidad fuerte
9.5 – 10.0	Alcalinidad muy fuerte

Tabla 2. Toxicidad de aluminio en el suelo (S.C.C.S. 2000)

Al int. meq / 100g suelo	Evaluación		Efectos tóxicos
<1.5	Bajo		No tóxico
1.6 – 3.0	Medio		Mod. Tóxico
> 3.0	Alto		Tóxico – leguminosas
% Saturación de aluminio	<30 Generalmente no tóxica	30 – 60 Reduce moderadamente el crecimiento y desarrollo	>60 Reducción severa del crecimiento de las plantas

Tabla 3. Nivel de MO en suelos de clima medio (S.C.C.S. 2000)

Nivel	Bajo	Medio	Alto
% MO	< 3	3 – 5	> 5

Tabla 4. Clasificación del suelo de acuerdo a niveles de Ca, Mg y K.

Nutriente	Bajo	Medio	Alto
Ca	< 3.00	3.00 – 6.00	> 6.00
Mg	< 1.50	1.50 – 2.50	> 2.50
K	< 0.15	0.15 – 0.30	> 0.30

Tabla 5. Tolerancia de las plantas a la saturación de aluminio

% de saturación de aluminio	Bajo	Medio	Alto
Medida	30%	30-60%	> 60%
Plantas que lo toleran	Susceptibles	Tolerantes	Muy pocas

Anexo 2

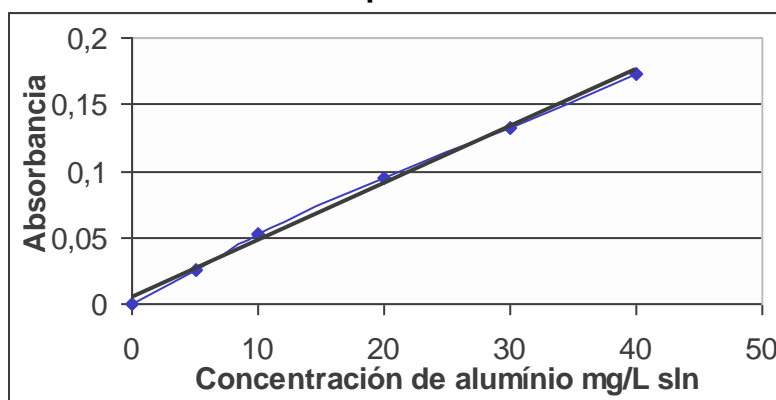
Tabla 1 Resultados de pH de suelo prueba cualitativa de presencia de alófanos

Muestra No.	pH (suelo: NaF(1N) . 1:50)	Presencia de Alófanos
1	10.19	+
1	10.20	+
1	10.20	+
1	10.21	+
Promedio suelo1	10.20	
2	9.45	+
2	9.46	+
2	9.46	+
2	9.47	+
Promedio suelo2	9.46	
3	8.52	-
3	8.50	-
3	8.53	-
3	8.52	-
Promedio suelo3	8.52	

Tabla 2. Datos para curva de calibración para la determinación de aluminio en EAT réplica 1

mg Al/L sln	Abs.
0	0
5	0,026
10	0,052
20	0,095
30	0,133
40	0,173

Figura 1. Curva de calibración para la determinación de aluminio en EAT Réplica 1



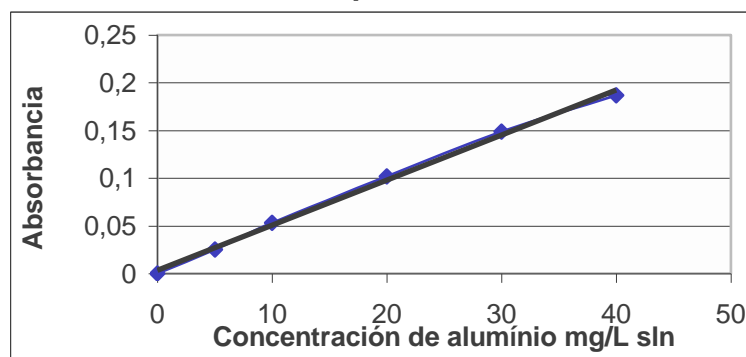
$$Y = 0.0043X + 0.005$$

$$R^2 = 0.9967 \rightarrow 0.9983$$

Tabla 3. Datos para curva 2 de calibración para la determinación de aluminio en EAT Réplica 2

mg Al/L sln	Abs
0	0
5	0,025
10	0,053
20	0,102
30	0,149
40	0,187

**Figura 2. Curva 2 de calibración para la determinación de aluminio en EAT
Réplica 2**



$$Y = 0.0047X + 0.0033$$

$$R^2 = 0.9969 \rightarrow 0.9984$$

Tabla 4 Contenido de Al, Fe y Si y sus porcentajes, extraídos con Oxalato ácido de amonio 0.2M. previa filtración y lectura en EAA

Muestra	Fe (ppm)	Al (ppm)	Si (ppm)	% Fe	% Al	% Si
Suelo1	4.76	0.61	0.132	2.63	0.34	0.073
Suelo1	4.87	0.59	0.129	2.69	0.33	0.071
Suelo2	11.02	0.42	0.11	5.85	0.22	0.058
Suelo2	11.48	0.44	0.113	6.10	0.23	0.060

Tabla 5. Contenido de Al y Fe y sus porcentajes extraídos con ditionito citrato. Previa filtración y lectura en EAA

Muestra	Fe (ppm)	Al (ppm)	%Fe	%Al
Suelo1	2.68	0.298	1.48	0.16
Suelo1	2.74	0.292	1.51	0.16
Suelo2	3.23	0.175	1.71	0.093
Suelo2	3.26	0.180	1.72	0.096

Tabla 6. Contenidos de Al Si Fe y sus Porcentajes. Determinados en EAA, previa centrifugación a 10000rpm.x 15min (4 replicas)

Extracción con Oxalato ácido Ppm				Extracción con Oxalato ácido %			Extracción con ditionito ppm		Extracción con ditionito %	
Muestras	Al _o	Si _o	Fe _o	Al _o	Si _o	Fe _o	Al _d	Fe _d	Al _d	Fe _d
Suelo1	25.30	10.07	4.82	13.96	5.55	2.66	3.95	2.68	2.18	1.48
Suelo1R	25.42	10.48	4.82	14.03	5.78	2.66	3.85	2.71	2.12	1.50
Suelo1	25.10	10.93	5.97	13.85	6.03	3.29	3.54	2.69	1.95	1.48
Suelo1R	25.21	11.01	6.09	13.91	6.07	3.36	3.50	2.74	1.93	1.51
Promedio Suelo1	25.26	10.62	5.42	13.94	5.86	2.99	3.71	2.70	2.04	1.51
Suelo2	17.75	6.14	10.92	9.42	3.25	5.80	5.45	3.28	2.89	1.74
Suelo2R	17.70	6.00	10.90	9.39	3.18	5.78	5.21	3.23	2.77	1.71
Suelo2	18.16	6.44	11.34	9.62	3.41	6.01	5.53	3.26	2.93	1.73
Suelo2R	18.30	6.32	11.50	9.70	3.35	6.09	5.61	3.20	2.97	1.70
Promedio Suelo2	17.98	6.22	11.16	9.53	3.30	5.92	5.45	3.24	2.89	1.72
Blanco	0	0	0.003	0	0	0	0	0.003	0	0

Tabla 7. Valores de la relación Fe_o/Fe_d, Al_d/Al_o y %Al_o + 0.5%Fe_o en los dos suelos

Muestra	Fe _o /Fe _d	Al _d /Al _o	%Al _o + 0.5%Fe _o
Suelo1	11.78	0.16	15.29
Suelo1	11.91	0.15	15.36
Suelo1	11.90	0.14	15.50
Suelo1	11.98	0.14	15.59
Promedio suelo1	11.89	0.15	15.44
Suelo2	6.53	0.31	12.32
Suelo2	6.62	0.29	12.28
Suelo2	6.69	0.30	12.62
Suelo2	6.73	0.31	12.74
Promedio suelo2	6.64	0.30	12.49

Tabla 8. Contenidos de Al Si Fe, Determinados en Espectrofotometría en Spectroquant, previa centrifugación a 10000rpm y digestión con ácido perclórico : nítrico (3:1) (4 replicas)

	Extracción con oxalato ácido ppm	Extracción con Oxalato ácido %	Extracción con ditionito ppm	Extracción con ditionito %
Muestra	Alo	Alo	Ald	Ald
Suelo1	1.01	13.93	0.79	2.16
Suelo1	0.99	13.66	0.78	2.13
Suelo1	1.00	13.79	0.72	1.98
Suelo1	0.99	13.66	0.73	2.01
Promedio Suelo1	1.00	13.76	0.76	2.07
Suelo2	0.73	9.66	1.06	2.81
Suelo2	0.73	9.70	1.06	2.81
Suelo2	0.72	9.59	1.1	2.91
Suelo2	0.74	9.74	1.08	2.86
Promedio Suelo2	0.73	9.67	1.08	2.85
Blanco	0	0	0	0