

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA MATERIA ORGÁNICA HUMIFICADA DE
UN ANDISOL EN LOS DEPARTAMENTOS DEL CAUCA Y VALLE DEL
CAUCA CON DIFERENTES SISTEMAS DE PRODUCCION EN LA
RETENCIÓN DE FÓSFORO**

**MARCELA ISABEL MORENO TOVAR
SARA MARCELA SUÁREZ DORADO**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2009**

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA MATERIA ORGÁNICA HUMIFICADA DE
UN ANDISOL EN LOS DEPARTAMENTOS DEL CAUCA Y VALLE DEL
CAUCA CON DIFERENTES SISTEMAS DE PRODUCCION EN LA
RETENCIÓN DE FÓSFORO**

**MARCELA ISABEL MORENO TOVAR
SARA MARCELA SUÁREZ DORADO**

**Trabajo de Grado presentado como requisito parcial
Para optar el título de Químico**

Directora: M.Sc. ISABEL BRAVO REALPE

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2009**

Nota de Aceptación

Director

Isabel Bravo Realpe
M.Sc.

Jurado

Dr. Edier Humberto Pérez

Jurado

Dr. Juan Carlos Menjivar

Fecha de sustentación: Popayán, 9 de Septiembre de 2009

AGRADECIMIENTOS

A Dios por ser el guía, la luz reconfortante en muchos momentos de debilidad.

A nuestros padres José Agustín, Constanza; Mario Enrique y Sara por su inmenso amor, comprensión, apoyo, respaldo y por creer en nosotras.

A nuestros hermanos por su cariño incondicional, por sus consejos y su incondicionalidad.

A Carlos por su amor y apoyo.

Estamos profundamente agradecidas con nuestra Directora, Isabel Bravo, por su paciencia, apoyo, dirección, entrega, por su amistad y cariño.

Al profesor Nelson Rojas de Biología por toda la ayuda brindada.

A cada uno de nuestros profesores que ayudaron en nuestra formación tanto académica como personal.

A nuestros compañeros del grupo de Agroquímica: Carolina, Alejandra, Elizabeth, Harold, Camilo, Diana y por supuesto a William, quienes siempre estuvieron dispuestos a colaborarnos en nuestras dudas.

A nuestros compañeros de carrera por la amistad que nos brindaron. A todos y cada uno de nuestros amigos: Ester, Zuly, Andrés, Jorgito, Emy, Mónica, Yohanna, Vanessa, Candamil, Yenfor, Cross, Julián Camilo, en fin a los compañeros de física, y biología que ocuparían otra tesis, por las penas y alegrías vividas juntos, gracias por su amistad, por su compañerismo por su lealtad y por estar siempre cuando más los necesitamos. Y a todas las personas que creyeron en nosotras...

CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	15
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	17
2. OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo General	18
2.2 Objetivos Específicos	18
3. FUNDAMENTO TEÓRICO	19
3.1 ANDISOLES	19
3.2 LA MATERIA ORGÁNICA DEL SUELO	20
3.2.1 El proceso de humificación.	20
➤ Principales caminos en la síntesis del humus	21
➤ Teoría de la Lignina.	22
3.2.2 Clasificación de las sustancias húmicas.	23
➤ Ácidos fúlvicos.	23
➤ Ácidos húmicos	23
➤ Huminas.	25
3.2.3. Métodos de extracción o fraccionamiento de las sustancias húmicas.	25
➤ Extracción con álcali.	26
➤ Extracción con pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	26
➤ Extracción con tetraborato de sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	26
3.2.4 Funciones e importancia del humus.	26
➤ Función nutricional.	26
➤ Función biológica.	26
➤ Función física	27

➤ Función química.	27
3.3 EL FÓSFORO	27
3.3.1. Formas de fósforo en el suelo.	27
➤ Fósforo inorgánico.	29
➤ Fosfato insoluble de la roca madre (mineral primario).	29
➤ Fosfato precipitado o en forma de compuestos inorgánicos.	29
➤ Fósforo orgánico	30
3.3.2 Fijación de fósforo.	33
➤ Adsorción de fósforo por minerales arcillosos.	34
➤ Adsorción de fósforo por compuestos de hierro y aluminio.	34
➤ Adsorción de fósforo por materiales amorfos tipo alófono.	35
➤ Adsorción superficial.	36
➤ Ecuación de Langmuir.	36
➤ Ecuación de Freundlich.	37
3.4 CULTIVO DE CAFETO	38
3.4.1. Guamo.	39
3.4.2 Plátano.	39
4. METODOLOGÍA	40
4.1 UBICACIÓN GEOGRÁFICA	40
4.2 TOMA DE MUESTRAS	40
4.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA	40
4.3.1 Análisis físicos.	40
➤ Humedad.	40
➤ Textura.	41
4.3.2 Análisis químicos.	41
➤ pH	41
➤ Acidez intercambiable.	41
➤ Materia orgánica	42
➤ Determinación de nitrógeno por el método de Kjeldahl.	42
➤ Determinación de fósforo disponible.	43
➤ Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC).	43
➤ Determinación de bases intercambiables.	43

➤ Determinación de intercambio catiónico efectiva	44
4.3.3 Fraccionamiento de la materia orgánica	44
➤ Método granulométrico.	44
➤ Método de extracción y valoración de sustancias húmicas.	44
➤ Evaluación del grado de humificación de la materia orgánica.	48
4.4 EVALUACIÓN DE LA RETENCIÓN DE FÓSFORO MEDIANTE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	48
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	50
5.1 ANÁLISIS FÍSICOS Y QUÍMICOS DE LOS SUELOS	50
5.1.1. Análisis del suelo CGC.	50
5.1.2. Análisis del suelo CGV.	52
5.1.3. Análisis del suelo CPC.	55
5.1.4. Análisis del suelo CPV.	56
5.2 FRACCIONAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA DE LOS SUELOS	59
5.2.1. Evaluación del grado de humificación de la materia orgánica	59
➤ Espectroscopía IR.	65
5.3 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE RETENCIÓN DE FÓSFORO POR PARTE DE LAS SUSTANCIAS HÚMICAS MEDIANTE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	52
5.3.1 Cinética de retención de fósforo en los suelos.	73
5.3.2. Isotermas de adsorción de fósforo en los suelos.	84
6. CONCLUSIONES	94
BIBLIOGRAFÍA	96
ANEXOS	

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Principales formas del fósforo inorgánico	29
Tabla 2. Fósforos orgánicos, función y estructura	32
Tabla 3. Análisis físicos y químicos del suelo CGC	50
Tabla 4. Análisis físicos y químicos del suelo CGV	53
Tabla 5. Análisis físicos y químicos del suelo CPC	55
Tabla 6. Análisis físicos y químicos del suelo CPV	57
Tabla 7. Porcentaje de fracción de MOH obtenida por separación granulométrica	59
Tabla 8. Contenido de carbono orgánico y MO en las diferentes fracciones	60
Tabla 9. Propiedades químicas de la materia orgánica humificada	61
Tabla 10. Porcentaje de CO correspondiente a la MOF y MOH e índice de humificación (HR1)	62
Tabla 11. Propiedades de ácidos húmicos, fracción fúlvica y huminas (sin purificar)	63
Tabla 12. Relación E_4/E_6 e índice de humificación (HR1)	64
Tabla 13. Fósforo adsorbido en material humificado proveniente del suelo CGC	73
Tabla 14. Fósforo adsorbido en material humificado proveniente del suelo CGV	75
Tabla 15. Fósforo adsorbido y porcentaje de retención, para las concentraciones en equilibrio de los suelos CGC y CGV	76

Tabla 16. Fósforo adsorbido en material humificado proveniente del suelo CPC	77
Tabla 17. Fósforo adsorbido en material humificado proveniente del suelo CPV	80
Tabla 18. Fósforo adsorbido y porcentaje de retención de fósforo para las concentraciones en equilibrio de los suelos CPC y CPV	82
Tabla 19. Valores para los fenómenos de adsorción e isoterma de Langmuir, para las sustancias húmicas del suelo CGC	84
Tabla 20. Valores para el fenómeno de adsorción e isotermas de Langmuir, para las sustancias húmicas del suelo CGV	85
Tabla 21. Valores para el fenómeno de adsorción e isotermas de Langmuir, para las sustancias húmicas del suelo CPC	86
Tabla 22. Valores para el fenómeno de adsorción e isotermas de Langmuir, para las sustancias húmicas del suelo CPV	87
Tabla 23. Valores de n, k y r para Freundlich modificado en los suelos CGC y CGV	90

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Mecanismo para la formación de sustancias húmicas del suelo	21
Figura 2. Representación esquemática de la teoría de la lignina en la formación del humus	23
Figura 3. Distintos conceptos espaciales de la molécula de ácidos húmicos	24
Figura 4. Relación entre la concentración relativa de iones fosfatos y pH	28
Figura 5. Liberación de fosfatos desde compuestos orgánicos de fósforo	31
Figura 6. Esquema del ciclo global de fósforo en el sistema suelo-planta	33
Figura 7. Adsorción de fósforo en minerales de arcillas 1:1	34
Figura 8. Relación de adsorción de fósforo sobre minerales de hierro	35
Figura 9. Diagrama de separación granulométrica de la MO	45
Figura 10. Extracción de las sustancias húmicas	46
Figura 11. Flocculación de arcillas	47
Figura 12. Separación de los ácidos húmicos y fracción fúlvica	47
Figura 13. Generación de iones H^+ en la materia orgánica	53
Figura 14. Porcentaje de carbono en ácidos húmicos, fracción fúlvica y huminas	63
Figura 15. IR ácidos húmicos CGC	65
Figura 16. IR ácidos húmicos CGV	66

Figura 17. IR fracción fúlvica CGC	67
Figura 18. IR fracción fúlvica CGV	68
Figura 19. IR ácidos húmicos CPC	69
Figura 20. IR ácidos húmicos CPV	70
Figura 21. IR fracción fúlvica CPC	70
Figura 22. IR fracción fúlvica CPV	71
Figura 23. Cinética de retención de fósforo en material humificado proveniente del suelo CGC	74
Figura 24. Cinética de retención de fósforo en material humificado proveniente del suelo CGV	75
Figura 25. Porcentaje de retención de fósforo en el equilibrio de las sustancias húmicas provenientes del suelo CGC y CGV	77
Figura 26. Cinética de retención de fósforo en material humificado proveniente del suelo CPC, fortificado con 5 y 10 ppm de P	78
Figura 27. Cinética de retención de fósforo en material humificado proveniente del suelo CPC, fortificado con 50 y 100 ppm de P	78
Figura 28. Cinética de retención de fósforo en material humificado proveniente del suelo CPC, fortificado con 150 ppm de P	79
Figura 29. Cinética de retención de fósforo en material humificado proveniente del suelo CPV, fortificado con 5 y 10 ppm de P	80
Figura 30. Cinética de retención de fósforo en material humificado proveniente del suelo CPV, fortificado con 50 ppm de P	81
Figura 31. Cinética de retención de fósforo en material humificado proveniente del suelo CPV, fortificado con 100 y 150 ppm de P	81
Figura 32. Retención de fósforo en equilibrio. Sustancias húmicas del suelo CPC y CPV	83

Figura 33. Representación esquemática de la fijación de fósforo en los complejos humus- Al	84
Figura 34. Tendencia de adsorción para las sustancias húmicas del suelo CGC	85
Figura 35. Tendencia de adsorción para las sustancias húmicas del suelo CGV	86
Figura 36. Tendencia de adsorción para las sustancias húmicas del suelo CPC	86
Figura 37. Tendencia de adsorción para las sustancias húmicas del suelo CPV	87
Figura 38. Isotermas de Langmuir para las sustancias húmicas de CGC y CGV	88
Figura 39. Isotermas de Langmuir linealizada para las sustancias húmicas del suelo CGC. Método Scatchard	89
Figura 40. Isotermas de Langmuir linealizada para las sustancias húmicas del suelo CGV. Método Scatchard	89
Figura 41. Isoterma de Freundlich modificada para las sustancias húmicas del suelo CGC y CGV	90
Figura 42. Isotermas de Langmuir linealizada para las sustancias húmicas del suelo CPC	91
Figura 43. Isoterma de Freundlich modificada para las sustancias húmicas del suelo CPC	91
Figura 44. Isoterma de Freundlich modificada para las sustancias húmicas del suelo CPC	92

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO 1 Parámetros de comparación para niveles de fertilidad en suelos de clima medio (SCCS 2000)	101
ANEXO 2. Parámetros de las isotermas de Freundlich	103
ANEXO 3. Análisis estadístico	105

LISTA DE ACRÓNIMOS

AF: Ácidos Fúlvicos

AH: Ácidos Húmicos

Al: Aluminio

Ca: Calcio

Ca/Mg: Relación Calcio / Magnesio

CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico

CICE: Capacidad de Intercambio Catiónico Efectiva

C/N: Relación Carbono Nitrógeno

CPC: Café plátano Cauca

CGC: Café guamo Cauca

CPV: Café plátano Valle

CGV: Café guamo Valle

Fe: Hierro

FF: Fracción Fúlvica

HR1: Índice de humificación

IR: Infrarrojo

MOF: Materia orgánica fresca

MOH: Materia orgánica humificada

P: Fósforo

SH: Sustancia húmica

RESUMEN

La materia orgánica del suelo conformada por residuos orgánicos, de cualquier naturaleza, llegan o están en el suelo en su superficie o dentro de él, inician un proceso de mineralización lento o rápido, en función de sus características climáticas y pedológicas. En su transformación, los residuos sufren un proceso de degradación generándose una serie de nuevos compuestos entre ellos las sustancias húmicas fracción más estable de la Materia Orgánica.

Los Andisoles son de naturaleza ácida, afectando la disponibilidad de la mayoría de los nutrientes esenciales para los cultivos, principalmente la del fósforo. Teniendo en cuenta que este nutriente es uno de los elementos que participa en forma activa e importante en el desarrollo radical de las plantas y además interviene en su metabolismo, determinar su grado de retención en un suelo es una herramienta útil al momento de recomendar un adecuado sistema de fertilización y un manejo apropiado de su Materia orgánica; ésta última contribuye a aumentar ó a disminuir la disponibilidad de fósforo, dependiendo del grado de humificación.

El trabajo experimental se llevó a cabo en el laboratorio de Agroquímica de la Universidad del Cauca. Se tomaron muestras de suelo de dos fincas ubicadas: una en el departamento del Cauca y la otra en el Valle del Cauca con dos sistemas de cultivo: café- plátano y café guamo, evaluando la influencia del cultivo sobre la materia orgánica humificada y la retención de fósforo. La materia orgánica humificada fue separada de la materia orgánica fresca mediante separación granulométrica, posteriormente fraccionada hasta ácidos húmicos, fracción fúlvica y huminas por extracción con soluciones básicas.

La retención de Fósforo se evaluó mediante isotermas de adsorción, previa obtención de las cinéticas de adsorción. La mayor retención de P se detectó en las SH provenientes de los suelos del Valle en comparación con los del Cauca. Los índices de humificación (HR1) señalan un predominio de la fracción fúlvica sobre la húmica en todos los sistemas.

La aplicación continua de una enmienda orgánica con un adecuado tratamiento, beneficia la disponibilidad de fósforo en la solución del suelo lo cual ocurre en el sistema café-plátano-cauca, contrario a lo mostrado en los demás suelos con un régimen tradicional de fertilización química en donde la tendencia es a la retención mayor del fósforo.

Se deduce además que si bien es cierto la retención es alta en todos los sistemas, no se llega a un equilibrio, puesto que se observa un continuo proceso de retención y liberación de P a la solución del suelo, aspecto muy favorable para su fertilidad, porque cuando un fertilizante soluble de P llegue al suelo, inicialmente será retenido, pero a medida que transcurre el tiempo éste va siendo liberado a la solución quedando disponible para la planta e impidiendo de esta manera pérdida por lixiviación o escorrentía y así evitando contaminación a las diferentes fases ambientales.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los Andisoles son suelos desaturados de insolubilización rápida de complejos organominerales, fuertemente ácidos. 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, con pisos altitudinales comprendidos entre Premontano (24°C) y Montano (6-12°C). Presentan alta permeabilidad y pérdida de elementos, son ricos en alófanos, con bajas saturaciones de bases, altas capacidades de intercambio, alta retención fosfórica, alta materia orgánica tendiendo a favorecer la formación de complejos Al-humus, con predominio de compuestos de bajo grado de polimerización y abundantes huminas. En Colombia están ampliamente distribuidos en la región Andina del país.

La alta retención de P en Andisoles genera baja fertilidad, por esta razón agricultores y técnicos se limitan a recomendar la aplicación de altas y repetidas dosis de fertilizantes para suplir esas deficiencias, causando problemas de contaminación, no solamente a los suelos por su reacción altamente ácida si no a los cuerpos de agua, debido a problemas de eutrofización. Además, se utilizan altas dosis de abonos orgánicos, aumentando el nivel de materia orgánica, causando desequilibrio en la microbiota, anaerobiosis, cambios en la composición y grado de humificación de la materia orgánica.

En trabajos anteriores se ha reportado que la mayor retención de P se debe a la materia orgánica con bajo grado de humificación y predominio de ácidos fúlvicos, fracción con menor grado de condensación y menor capacidad de intercambio catiónico. Por esto es necesario evaluar si existe alguna influencia del sistema de cultivo sobre las sustancias húmicas y sobre la retención de P con el propósito de esclarecer mecanismos de adsorción que permitan obtener recomendaciones adecuadas de fertilización y un manejo adecuado de la materia orgánica.

Existen problemas comunes de fertilidad que involucran serias deficiencias de P en Andisoles del Valle y del Cauca atribuibles al tipo de suelos, a prácticas comunes de agricultura orgánica ampliamente difundida hoy en día sin control técnico, con consecuencias funestas no solamente para la fertilidad de los suelos sino por la contaminación generada por estas prácticas.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la influencia de la fracción materia orgánica humificada de Andisoles de los Departamentos de Cauca y Valle del Cauca en la retención de fósforo, bajo dos sistemas de producción.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar física y químicamente los suelos a estudiar.
- Extraer fraccionar y caracterizar la materia orgánica del suelo.
- Evaluar la incidencia del tipo de cultivo, sobre las sustancias húmicas.
- Evaluar la retención de fósforo, por la fracción de materia orgánica humificada de los dos Andisoles, cultivados con café-guamo y café-plátano, a partir de una fuente de P (KH_2PO_4)

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

El suelo es un sistema complejo en donde coexisten en estrecho equilibrio tres fases: Sólida, líquida y gaseosa. La fase sólida está constituida principalmente por sustancias inorgánicas de diferente composición química, algunas de ellas son mezclas de compuestos denominadas rocas, cuya meteorización conduce a los minerales primarios y secundarios formadores del suelo. La fase líquida se define como una solución que posee equilibrio de electrolitos, de gran importancia para la nutrición de las plantas, en ella se encuentra presentes todos los nutrientes necesarios para los diferentes cultivos como nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio, azufre, cobre, cinc, hierro, manganeso, entre otros; también contiene moléculas orgánicas solubles de peso molecular reducidas. Las concentraciones de estos elementos en la solución del suelo dependen de sus propiedades físicas y químicas, como de la presencia y solubilidad de sus componentes inorgánicos y orgánicos, su temperatura y presión de los diferentes gases en su atmósfera. La fase gaseosa ocupa volúmenes que oscilan de cero al 45% del volumen total. Sus componentes principales son los mismos que los del aire en la atmósfera: nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, vapor de agua y los gases inertes ^[1].

3.1. ANDISOLES

Los **andisoles** en Colombia están ampliamente distribuidos en la región andina del país, especialmente en la cordillera central, en las cordilleras occidental y oriental también se presentan pero en menor proporción.

Los suelos de Ando, se desarrollan a partir de una amplia gama de depósitos de cenizas volcánicas. Estos suelos, fundamentalmente consisten en un horizonte A pardo oscuro a negro, de 30 cm aproximadamente de espesor, estructura grumosa y granular fina, con un contenido de materiales orgánicos hasta del 30 % en los miembros más oscuros del grupo. Las propiedades ándicas resultan principalmente de la presencia de cantidades significativas de complejos aluminio-humus de alofana, imogolita y ferrihidrita. Los materiales amorfos se forman durante el intemperismo y de otros materiales parentales con contenidos significativos de vidrio volcánico. El intemperismo y la transformación mineral, son los procesos dominantes en los andisoles, las translocaciones y acumulaciones de los compuestos translocados generalmente son mínimos, sin embargo puede producirse migración de la materia orgánica complejada con aluminio, bajo

condiciones determinadas por la naturaleza de las sustancias húmicas y del componente mineral^[2].

3.2. LA MATERIA ORGÁNICA DEL SUELO (MO)

Se define como “La fracción orgánica del suelo que incluye residuos vegetales y animales en diferentes estados de descomposición, tejidos y células de organismos que viven en el suelo y sustancias producidas por los habitantes del suelo”^[1]. En esta definición, el concepto de materia orgánica es una categoría muy amplia que incluye tanto materiales muy poco alterados como aquellos otros que si han experimentado profundos cambios en el suelo. Los residuos orgánicos, de cualquier naturaleza, llegan o están en el suelo y en su superficie o dentro de él e inician un proceso de mineralización, lento o rápido, en función de sus características climáticas y pedológicas^[2].

En la mineralización, los residuos sufren un proceso de degradación hasta los componentes elementales de las proteínas, carbohidratos y otros, los productos resultantes pueden ser objeto de nuevos procesos de resíntesis y polimerización, dando lugar a nuevos agregados químicos que reciben el nombre de sustancias húmicas con características específicas; este proceso recibe el nombre de humificación^[3, 4, 5,6]

Las sustancias húmicas constituyen una parte principal y estable de la MO del suelo, son agregados moleculares heterogéneos, actualmente se consideran como asociaciones supramoleculares de moléculas con masas molares relativamente bajas, que se estabilizan por interacciones hidrofóbicas y puentes de hidrogeno, llegando a formar micelas^[7-8]. La estructura molecular de las sustancias húmicas, se visualiza como bloques de compuestos aromáticos unidos básicamente por enlaces de hidrógeno, que contienen gran cantidad de grupos funcionales tales como: Carboxílicos, fenólicos, alcohólicos, enólicos, cetónicos e hidroxiquinonas^[9]. Las sustancias Húmicas son divididas operacionalmente en ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas, de acuerdo con su solubilidad en diferentes condiciones de pH.

3.2.1. El proceso de humificación sucede mediante cuatro etapas:

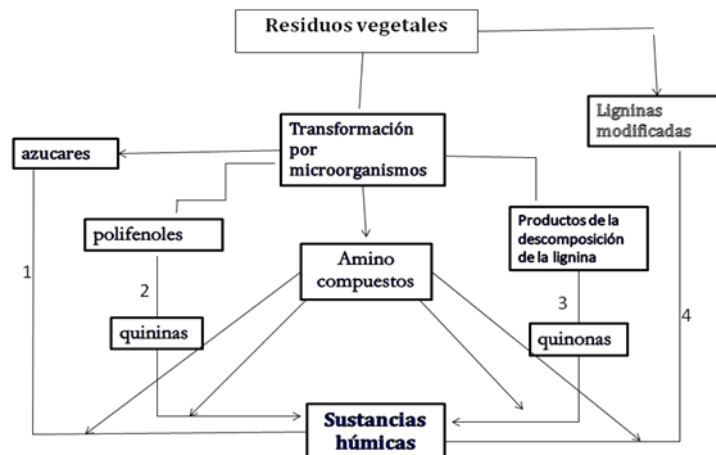
- Descomposición de los constituyentes de la biomasa, incluyendo a la lignina, en compuestos orgánicos simples
- Metabolismo microbioal de estos compuestos simples,

- Ciclo de C,N, H y O entre la materia orgánica y la biomasa microbial, y
- Un proceso de polimerización y resíntesis de las sustancia orgánicas presentes en el suelo que dan lugar a un producto resistente al posterior ataque microbial.

3.2.1.1 Principales caminos en la síntesis del humus

La teoría clásica está representada en la figura 1, en donde las sustancias húmicas representan ligninas modificadas (camino 4) pero la mayoría de los investigadores actualmente consideran mecanismos que involucran quininas (camino 2 y 3). En la práctica los cuatro caminos deben ser considerados como probables mecanismos para la síntesis de **ácidos húmicos y fúlvicos** en la naturaleza, incluyendo la condensación de azúcares y compuestos aminados ^[10].

Figura 1. Mecanismos para la formación de sustancias húmicas del suelo ^[10]



Los componentes más abundantes de la MO son las celulosas, las hemicelulosas y la lignina. La estructura y composición de estas sustancias influye sobre su facilidad de alteración al igual que sobre los productos resultantes de ella.

En el camino 3 de la figura 1, la lignina aún juega un rol importante en la síntesis del humus, pero en diferente forma. En este caso aldehídos fenólicos y ácidos liberados de la lignina durante el ataque microbiano, sufren la conversión enzimática a **quinonas**, las cuales se polimerizan en presencia o ausencia de compuestos aminados para formar macromoléculas precursoras del humus. El camino 2 es algo similar al camino 3 (figura 1) excepto que los polifenoles son sintetizados por microorganismos a partir de fuentes carbonadas diferentes de la

lignina (por ejemplo: celulosa). Los polifenoles son entonces oxidados enzimáticamente a quinonas y convertidos en sustancias húmicas como en el paso 2^[10].

Los caminos 2 y 3 forman la base de la ahora popular teoría de los polifenoles. A diferencia de la teoría de la lignina, el material de partida consiste de compuestos orgánicos de bajo peso molecular a partir de los cuales grandes moléculas son formadas a través de la condensación y polimerización. Los cuatro caminos sugeridos, pueden operar en todos los suelos, pero no con la misma intensidad o importancia. El camino de la lignina puede predominar en suelos pobremente drenados y sedimentos húmedos (pantanos por ej.), mientras que la síntesis a partir de polifenoles puede ser considerada importante en ciertos suelos forestales. Las frecuentes y agudas fluctuaciones en temperatura e irradiación d e la superficie del suelo bajo un rígido clima continental, puede favorecer la síntesis del humus por condensación de amino-azúcares^[10].

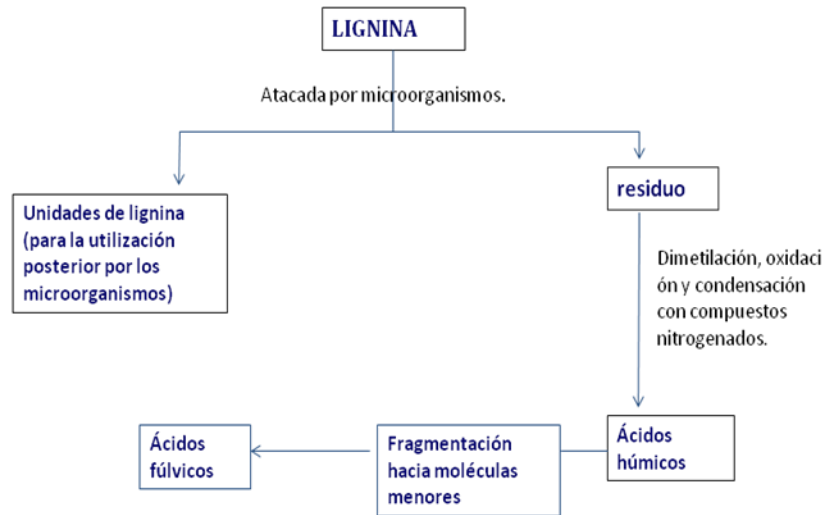
- **Teoría de la lignina.** Esta teoría plantea que el contenido de N en los ácidos húmicos resulta de la condensación de la lignina modificada con proteínas, siendo esta última un producto de la síntesis microbiana^[10]:



- 1) Ambas, lignina y ácidos húmicos son descompuestos con considerable dificultad por la gran mayoría de los hongos y bacterias
- 2) Ambas, lignina y ácidos húmicos son solubles en álcalis y precipitan en ácidos
- 3) Ambas, lignina y ácidos húmicos contienen grupos OCH₃; el contenido de dichos grupos disminuye con el estado de descomposición.
- 4) Ambas, lignina y ácidos húmicos son ácidos en la naturaleza; ambos son posibles de combinar con bases y ambos son caracterizados por su capacidad de intercambiar bases.
- 5) Los ácidos húmicos tienen similares propiedades que las ligninas oxidadas.

En suelos normalmente aeróbicos la lignina puede ser descompuesta en productos de bajo peso molecular previo a la síntesis de humus. Por otro lado los hongos que degradan la lignina no son normalmente encontrados en sedimentos excesivamente húmedos. En efecto esto parece lógico para asumir que ligninas modificadas pueden hacer una mayor contribución al humus de turba, sedimentos lacustres, suelos pobremente drenados (Figura 2)^[11,12].

Figura 2. Representación esquemática de la teoría de la lignina en la formación del humus
[10].



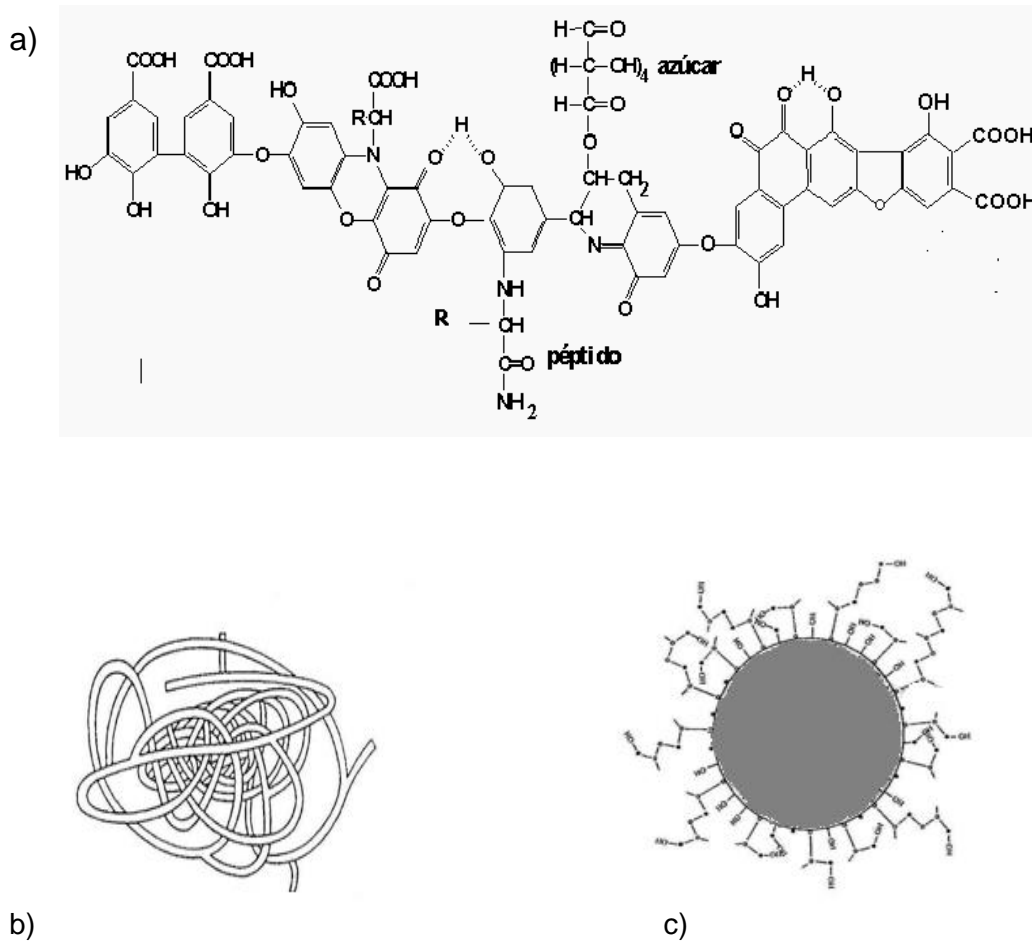
3.2.2. Clasificación de las sustancias Húmicas

Las Sustancias húmicas se clasifican tomando como base, su solubilidad en diferentes solventes; así aparecen tres grupos: ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y huminas.

- **Ácidos fúlvicos.** Los ácidos fúlvicos representan la fracción de humus, extraíble por álcali que es no precipitable por ácidos y que tiene color amarillento –rojo, se distinguen por su contenido superior en grupos funcionales ácidos carboxílicos e hidroxifenólicos y, por lo tanto, por su mayor capacidad para actuar destructivamente sobre los minerales. Son muy ricos en polisacáridos, en osaninas y en aniones minerales como fosfatos. Su elevado contenido en cargas aniónicas les confiere una gran aptitud para formar complejos estables con cationes polivalentes (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , etc.).
- **Ácidos húmicos.** Generalmente son polímeros de alto grado, constituidos por monómeros conformados por unidades estructurales. Estas unidades se componen de: 1) un núcleo, 2) una cadena puente, y 3) grupos orgánicos reactivos, que se presentan entrelazados formando coloides esferoidales; su carácter ácido, o sea su capacidad de intercambio catiónico, se basa principalmente en la presencia de radicales COOH y OH (Figura 3). Los ácidos húmicos se extraen con NaOH , KOH , NH_4OH ,

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, NaHCO_3 , NaF , oxalato sódico, urea u otros, solos o en mezcla de ellos, posterior acidificación con ácidos HCl o H_2SO_4 , precipitando en forma de gel oscuro. [10]

Figura 3. Distintos conceptos espaciales de las moléculas de ácidos húmicos. a) Propuesta estructura química b) propuesta de estructura polímero extenso, c) macromolécula con núcleo central y cadenas laterales.



- **Huminas.** Corresponden al grupo de sustancias húmicas que no se extraen con soluciones alcalinas, considerados como ácidos húmicos que han perdido la capacidad de disolverse en álcali. Esto debido a la alteración de las propiedades químico coloidal, provocado por desecación e interacción de los ácidos húmicos con la fracción inorgánica del suelo. En el suelo se encuentran en diferentes estadios: “humina microbiana”, formada por metabolitos microbianos y compuestos alifáticos derivados de ellos, “humina heredada”, próxima a la materia orgánica fresca, constituyente de las membranas, “humina noformada”, resultado de procesos de inmovilización por los cationes y no es extraíble por reactivos alcalinos, y finalmente “humina estabilizada”, resultante de la evolución lenta de los ácidos húmicos que provoca la polimerización de los núcleos aromáticos y un descenso de su solubilidad ante los reactivos de extracción [10,12]

La calidad de la MO del suelo depende de su madurez, medida de acuerdo al grado de humificación, evaluado mediante diferentes parámetros, entre los cuales se consideran: Índices de humificación HR_1 , relación E_4/E_6 , de la MO. El índice de humificación es la relación entre el porcentaje de carbono de los ácidos húmicos sobre el porcentaje de carbono de la fracción fúlvica y la relación E_4/E_6 es la relación de las densidades ópticas o absorbancias de las soluciones acuosas de ácidos húmicos y fúlvicos a 465 y 665 nm es ampliamente utilizada por los científicos del suelo en la caracterización de esos materiales [13,14]. Esta relación permite inferir acerca del grado de aromaticidad de las moléculas de sustancias húmicas, así valores bajos, implican un alto grado de aromaticidad y valores altos indican un mayor contenido de cadenas alifáticas [15]. Permite diferenciar los ácidos húmicos de los fúlvicos; se considera que valores superiores a 5 son propios de los ácidos fúlvicos.

3.2.3. Métodos de extracción o fraccionamiento de las sustancias húmicas

Una variedad de técnicas han sido empleadas, dependiendo de la naturaleza del material a examinar. El método ideal de extracción es aquel que cumple los objetivos siguientes:

- a- El método permita aislar material inalterado
- b- Las sustancias húmicas extraídas estén libres de contaminaciones inorgánicas tales como arcilla y cationes polivalentes.
- c- La extracción sea completa, con lo cual se asegure la representación de las fracciones del rango completo de peso molecular [10].

La selección del extractante influye decisivamente en los resultados del

fraccionamiento, en caso de usarlos en forma selectiva, la secuencia debe estar relacionada con el tipo de unión que se pretende romper.

- **Extracción con álcali.** Soluciones de hidróxido y carbonato de sodio de concentraciones de 0.1 y 0.5 N, se han usado ampliamente para recuperar la materia orgánica del suelo. Se requiere repetir la extracción para obtener la máxima recuperación. Como regla general la extracción de la materia orgánica del suelo con NaOH 0.1 o 0.5 N conduce a la recuperación de aproximadamente dos tercios del humus. Esta extracción destruye casi todos los enlaces órgano-minerales.

Varios extractantes más moderados y selectivos han sido recomendados en los años recientes como alternativas para la clásica extracción con base fuerte. Entre ellos el pirofosfato de sodio y tetraborato de sodio ^[17].

- **Extracción con Pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$).** En muchos suelos el calcio y otros cationes polivalentes (por ej. Fe, Al) son responsables de mantener la materia orgánica en una condición floculada e insoluble. Por lo tanto, reactivos que inactiven esos cationes por formar precipitados insolubles, llevan a la solubilización de la materia orgánica en un medio conteniendo iones Na^+ , K^+ o NH_4^+ .
- **Extracción con tetra borato de sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$).** Este reactivo distingue enlaces electrostáticos, que se rompen fácilmente por simple intercambio iónico, de las sustancias órgano-minerales móviles. ^[10, 16, 17, 18,19]

3.2.4. Funciones e importancia del Humus

El humus tiene las siguientes funciones:

- **Función nutricional:** sirve como fuente de nitrógeno y azufre al sufrir el proceso de mineralización.
- **Función biológica:** afecta profundamente la actividad de la microflora y micro fauna, es decir, de la biomasa del suelo. Parte del carbono constituyente del tejido microbiano es suministrado por el humus.

- **Función física:** promueve una mejora de la estructura del suelo, estabilizándolo, incrementando la permeabilidad, facilitando el intercambio de gases y mejorando significativamente la retención de humedad.
- **Función química:** a) mediante su poder tampón, ayuda a mantener un pH uniforme en el suelo; b) mediante su poder quelante mejora la disponibilidad para las plantas superiores de los micronutrientes; c) debido a la fuerte acidez orgánica de alguna de sus fracciones incrementa notablemente la capacidad de intercambio catiónico del suelo; d) debido a interacciones entre moléculas orgánicas, afecta la bioactividad, la persistencia y la biodegradabilidad de los pesticidas, modificando la cantidad de los mismos necesaria para un control efectivo ^[20].

3.3. EL FÓSFORO

El fósforo es un componente esencial de los vegetales, cuya riqueza media en fosfato (P_2O_5) es del orden del 0,5 al 1 % de la materia seca, interviene activamente en la mayor parte de las reacciones bioquímicas complejas de la planta que son la base de la vida: respiración, síntesis y descomposición de glúcidos, síntesis de proteínas, actividad de las diastasas, etc. ^[21]. El papel fundamental del fósforo en las transferencias de energía ha sido bien comprobado. Los iones fosfato son capaces de recibir energía luminosa captada por la clorofila y transportarla a través de la planta. También tiene una gran importancia en el metabolismo de diversas sustancias bioquímicas.

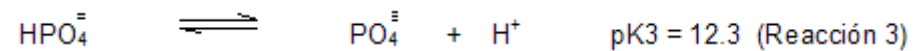
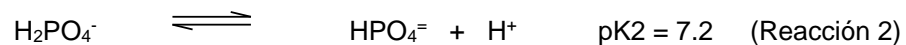
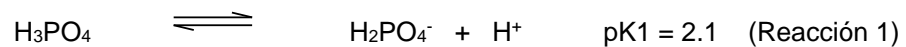
Entre los tres elementos principales (N, P, K), el fósforo es requerido por las plantas generalmente en menores cantidades; sin embargo, su estudio ha adquirido la mayor importancia a causa de la baja disponibilidad de este elemento en la mayoría de los suelos agrícolas del mundo, debido no solo a que su contenido total es bajo, sino a las múltiples reacciones que ocurren en el suelo llevándolo a formas no asimilables.

3.3.1 Formas del Fósforo en el Suelo

El Fosfato en la solución del suelo representa la fracción más pequeña, pero a la vez la más importante para la planta, debido a que son estos aniones disueltos los que ella absorbe.

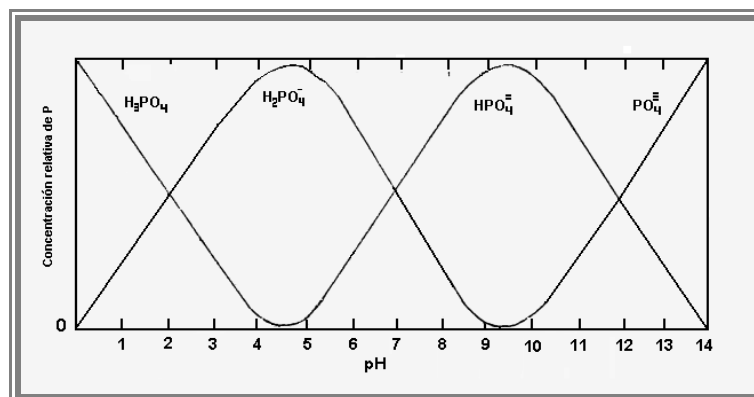
El fósforo del suelo se presenta casi exclusivamente como orto fosfatos derivados del ácido fosfórico, H_3PO_4 , y representado como P_2O_5 . La riqueza del suelo nativo en fosfato, depende fundamentalmente de la naturaleza de la roca madre que la originó.

La química del fósforo está relacionada con las formas iónicas del ácido fosfórico (H_3PO_4). Este ácido tiene tres constantes de disociación según las reacciones 1, 2 y 3:



El predominio de una u otra de las formas iónicas depende del pH. La figura 4 muestra la concentración relativa de fosfatos en sus distintas formas iónicas, en función del pH. Se observa que a valores de pH comprendidos entre 4.5 y 7.0 (comunes en los suelos), las formas dominantes son $H_2PO_4^-$ y $HPO_4^{=}$ [22]

Figura 4. Relación entre la concentración relativa de iones fosfato y el pH[22]



El compuesto de P más importante en el suelo en términos de biodisponibilidad es el anión ortofosfato, el cual es disponible a corto y largo plazo para las plantas.

Los fosfatos del suelo se pueden dividir en dos grandes grupos: inorgánicos y orgánicos.

- **Fósforo inorgánico:** los iones hidrógeno del ácido fosfórico se reemplazan por cationes, formando sales.

Las principales formas de fósforo inorgánico se muestran en la Tabla 1. Todas ellas son de menor solubilidad que los compuestos fosfatados orgánicos.

Tabla1. Principales Formas de Fósforo Inorgánico ^[23]

Fosfatos	Denominación	Composición	Características
Calcio	hidroxiapatita	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}(\text{OH})_2$	mayor abundancia
	oxiapatita	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{CaO}$	mayor abundancia
	fluorapatita	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{CaF}_2$	mayor solubilidad
	carbonatoapatita	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{CaCO}_3$	mayor solubilidad
	fosfato tricálcico	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	
	fosfato bicálcico	CaHPO_4	
	fosfato monocálcico	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	
Hierro	vivianita	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
	estrengita	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Aluminio	variscita	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	

- **Fosfato insoluble de la roca madre (mineral primario)**

Representa una gran parte del fosfato total del suelo. En esta forma esta completamente no disponible para la planta. Constituye una reserva a largo plazo, la cual solo puede volverse disponible mediante procesos de meteorización a través de lentas y prolongadas transformaciones físicas químicas y biológicas ^[1].

- **Fosfato precipitado o en forma de compuestos inorgánicos poco solubles**

En suelos ácidos predominan los fosfatos precipitados de hierro y aluminio; en suelos calizos los fosfatos de calcio principalmente en forma de apatita. Los fosfatos de calcio comprenden una variedad de compuestos que varían en su solubilidad desde relativamente solubles como monofosfatos y difosfatos de calcio

presentes en cantidades pequeñas y las apatitas (hidroxi y fluoroapatitas) prácticamente insolubles. Los fosfatos de hierro y aluminio varían también ampliamente en solubilidad dependiendo de la cantidad de fósforo presente. En los suelos ácidos es posible también la formación de sesquióxidos y sobre esto la formación de la strengita y la variscita [24]

Por otro lado se deben considerar formas químicamente no bien definidas, no bien cristalizadas o amorfas, como los fosfatos adsorbidos al complejo coloidal y los ocluidos en los hidróxidos de Al, Fe y Mn a través de su proceso de cristalización y crecimiento. Estos fosfatos se denominan, generalmente, fosfatos ocluidos o inertes [1]

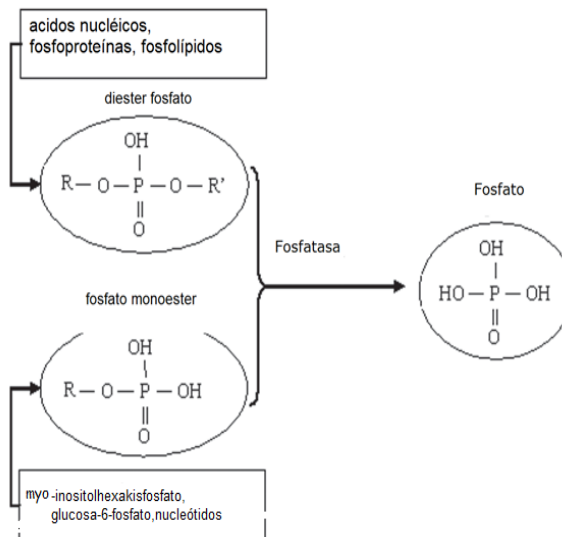
En suelos ácidos, el fósforo se encuentra como fosfatos de hierro y aluminio, mientras que en alcalinos los fosfatos cálcicos adquieren mayor importancia. En suelos de pH elevado, la actividad del calcio controla la solubilidad del fósforo. Las relaciones encontradas indican que el H_2PO_4^- de los fosfatos de calcio es insoluble en suelos alcalinos, pero soluble en medios ácidos. [22]

➤ **Fósforo orgánico.** El nivel de fósforo orgánico (Po) en los suelos puede variar generalmente entre 25 y 75%, en casos extremos estos límites pueden extenderse hasta 3 y 85% del fósforo total. Estas variaciones en el contenido de fósforo orgánico dependen de diversos factores tales como la temperatura, precipitación pluvial, acidez del suelo, grado de desarrollo, material parental y drenaje entre otros [24].

Compuestos de Po pueden ser degradados para liberar ortofosfatos, por acción de microorganismos, sobre residuos de plantas y animales, que forman parte del material humificado, el cual estabiliza la matriz del suelo. (Figura 5)

Para que el fósforo presente en los compuestos orgánicos esté disponible, necesita ser hidrolizado y mineralizado por la población microbiana, lo cual es un proceso fundamental en la relación ion ortofosfato – planta y el mantenimiento del ciclo del fósforo en el ecosistema. A través de un proceso de mineralización, compuestos de Po representan una fuente de P importante para plantas y microorganismos en suelos con niveles bajos de P disponible, y en sistemas sin fertilizar. [23]

Figura 5. Liberación de fosfato desde compuestos orgánicos de fósforo [21]



En el humus se encuentra fosfato en proporciones entre 0,8 y 2,5% de P_2O_5 de la masa de humatos. Entre mayor sea el contenido de humus del suelo, más rico será este en fosfatos orgánicos. También en la masa microbiana del suelo hay una pequeña fracción de fósforo orgánico que solo se hace disponible para la planta con la muerte y desintegración de los microorganismos. [24]

Desde un punto de vista práctico, interesa conocer las entradas y salidas de P del sistema suelo-planta y cómo es la movilidad del nutriente en el suelo. Como se desprende de la observación del ciclo global del P (figura 6), la única entrada al sistema proviene del agregado de fertilizantes fosfatados, mientras que las salidas pueden ser por extracción en los granos cosechados (la más importante en situaciones de erosión mínima); erosión, escurrimiento, lixiviación (de escasa importancia, como se mencionará más adelante). A medida que el P disponible en la solución del suelo es absorbido por las plantas, es repuesto a partir de la mineralización del humus, de las fracciones más lábiles de las arcillas y en forma mucho más lenta, desde la mineralogía primaria.

Los fosfatos orgánicos comprenden varios tipos de moléculas relacionados en la tabla 2

Tabla 2. Fosfatos orgánicos, función y estructura

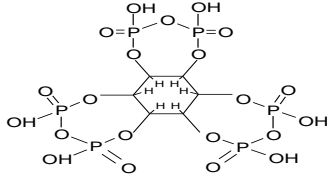
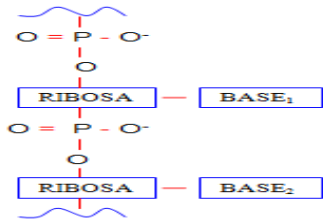
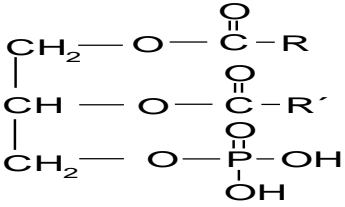
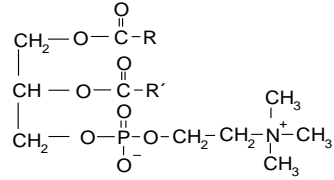
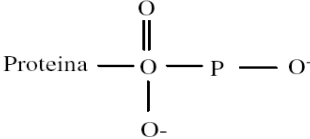
Forma	Función	Estructura
Fosfatos de Inositol	Componentes de granos de cereales en forma de fitatos de Ca y Mg, también pueden ser origen microbial, ya que varios microorganismos pueden sintetizar esta molécula.	 <p>Hexafosfato de Inositol</p>
Ácidos Nucleicos	El fósforo forma parte de moléculas importantes como son los ácidos nucleicos (AND, ARN), el ATP y otros compuestos fosforados.	 <p>Representación de los ácidos nucleicos</p>
Fosfolípidos	Son moléculas anfipáticas porque en su estructura poseen regiones no polares debidas a cadenas hidrocarbonadas de ácidos grasos y regiones polares de las que hace parte el grupo fosfato. La cantidad total de fosfolípidos en el suelo es en general menor de 5µg/g.	 <p>Fórmula general de los fosfolípidos</p>
Fosfatos metabólicos	Como la lecitina, es una Fosfatidilcolina	 <p>lecitina</p>
Fosfoproteínas	Proteínas cuyo grupo prostético es el ácido fosfórico.	 <p>Estructura general</p>

Figura 6. Esquema del ciclo global del fósforo en el sistema suelo-planta



En suelos, la aplicación de residuos como fertilizantes orgánicos, permite reincorporar nutrientes a los ciclos biológicos y geoquímicos. Sin embargo, la aplicación de residuos en la agricultura ha acarreado problemas de sobre aplicación de P y contaminación de cuerpos de agua. Dentro de los factores más importantes que afectan la disponibilidad de P se han identificado: el pH, reacciones de adsorción, contenidos y formas de materia orgánica y la presencia de agentes biológicos como actividad fosfatasa y ácidos orgánicos de bajo peso molecular.

El problema de la deficiencia de P es solucionado por el retorno progresivo de materiales orgánicos al suelo, sin embargo, la cantidad, calidad y administración de estos es uno de los factores fundamentales en la disponibilidad de P en los residuos. La identificación de P en sus formas orgánicas e inorgánicas es un requisito fundamental en el conocimiento de la dinámica de este nutriente en el sistema suelo – materiales orgánicos y los mecanismos responsables de la liberación de las formas disponibles de fósforo P. [25,26]

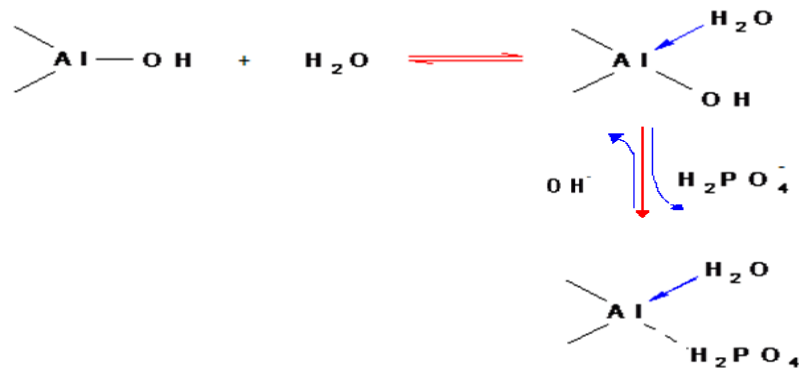
3.3.2. Fijación de Fósforo

El P en el suelo puede estar fijado sobre el complejo arcillo-húmico y sobre las arcillas insolubilizándolos y volviéndolos no disponibles para la planta. La mayor parte del fósforo del suelo se encuentra en forma insoluble.

Los compuestos de P formados pueden encontrarse en forma de sales en solución, sales cristalinas o sales adsorbidas por los coloides del suelo. El ion fosfato puede, además, ser directamente adsorbido por los coloides del suelo o puede formar enlaces de gran estabilidad con los hidróxidos de Fe, Al o Mn que forman parte de los coloides del suelo, estos últimos constituyen el "fósforo fijado".

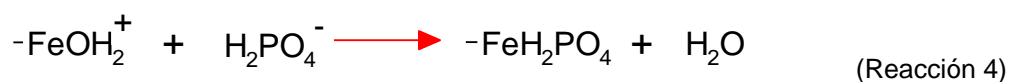
- **Adsorción de fósforo por minerales arcillosos.** Los minerales arcillosos que entran en la composición de los suelos, adsorben el anión fosfato con mayor fuerza a un pH ácido. Existe una correlación directa entre la adsorción de fósforo y el contenido de arcilla del suelo, pero los distintos tipos de arcilla varían en la capacidad de adsorción de fosfatos. Entre las arcillas con mayor capacidad de adsorción está la caolinita (1:1) probablemente debido a su mayor contenido de grupos Al-OH expuestos en la superficie. La capa de alúmina está cubierta de tetraedros solo por un lado, y a valores bajos de pH puede crearse una capa superficial positiva al formarse grupos $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$. En arcillas tipo montmorillonita (2:1) como la bentonita, la capa de alúmina está bloqueada en ambos lados por tetraedros de Si-O, disminuyendo así la posibilidad de adsorción de aniones. Las reacciones que se dan probablemente en una arcilla tipo caolinita, comprende la interacción de dos regiones OH del borde de la arista y una tercera se refiere a la oclusión superficial del fosfato en una zona amorfa de la superficie de la arcilla. La fase inicial en la fijación se cree que es la hidratación seguida de una sustitución de grupos Al-OH por fosfato como se muestra en la figura 7 [10].

Figura 7. Adsorción de fósforo en minerales de arcilla 1:1

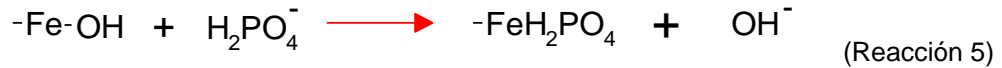


- **Adsorción de fósforo por compuestos de hierro y aluminio.** El proceso de sorción de fosfatos por óxidos de hierro, puede ocurrir de varias maneras:

a. Sorción química de fosfatos en las superficies protonadas

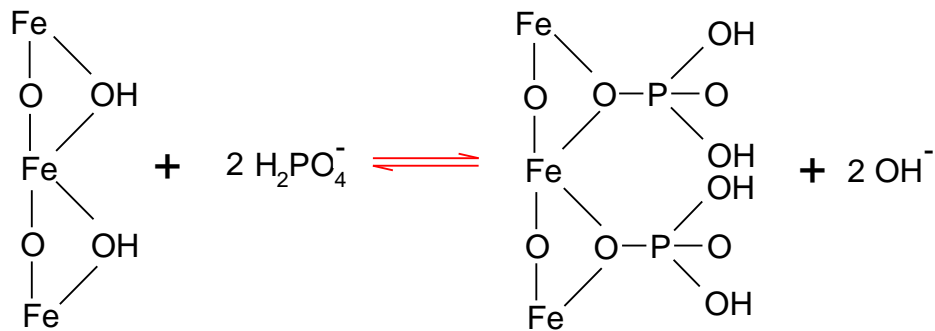


b. Sorción química mediante sustitución de grupos OH de la superficie:



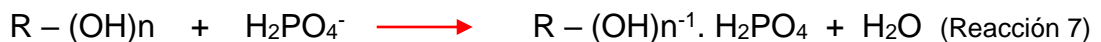
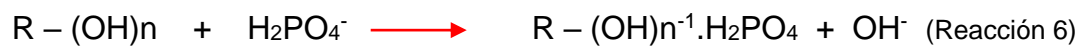
Estructuralmente, la adsorción de fósforo sobre un mineral de óxido de hierro, puede representarse como se muestra en la figura 8.

Figura 8. Reacción de adsorción de fósforo sobre minerales de hierro



Al aumentar la acidez se rompe la estructura de los minerales arcillosos y se liberan al medio ion Al^{3+} y Fe^{3+} , procedentes de óxidos e hidróxidos coloidales aumentando su reactividad y facilitando su precipitación con fosfatos.

- **Sustitución Isomórfica:** Los iones fosfatos (número de coordinación 4), encajan bien en los sitios ocupados por los tetraedros de silicio de los silicatos. Por tanto, cuando se aplican fosfatos al suelo ocurre algún grado de sustitución de fósforo por sílice en los enrejados arcillosos. Otra forma de sustitución isomórfica se presenta al intercambiarse el ión fosfato, por iones hidroxilo en el enrejado de los minerales. En este caso hay desprendimiento de OH^- y el pH tiende a subir. Las siguientes reacciones para hidróxidos de hierro en oxisoles, ilustran este fenómeno ^[27]:



En el primer caso se origina OH^- , en el segundo H_2O y carga negativa libre. Este fenómeno explica el aumento de carga negativa cuando se fosfatan los suelos ^[22].

- **Adsorción superficial:** Las superficies de las partículas del suelo, sean de carga constante o variable, son capaces de retener en estrecha proximidad al sólido iones derivados de la solución del suelo. En esta región se acumulará un exceso superficial (sobre lo que podría esperarse sin un proceso de adsorción) y éste actúa como un almacén potencial de nutrientes capaz de reaprovisionar la solución del suelo cuando aquellos son eliminados por absorción radicular o microbiana. La literatura de la ciencia del suelo contiene un número muy amplio de documentos que describen la adsorción cuantitativamente e intentan explicar el fenómeno en términos de procesos en la superficie. ^[28]

El tipo más usual de ensayo llevado a cabo es simplemente equilibrar submuestras de un suelo a temperatura constante (isoterma) con una gama de cantidades iguales de soluciones con diferentes concentraciones de la sustancia de interés a adsorber (adsorbato), y determinar la cantidad remanente después de la adsorción. El tiempo de equilibrio varía ampliamente con el sistema que se estudia: el intercambio de un catión simple puede completarse en minutos, mientras que la adsorción de ortofosfato puede continuar aumentando durante días (incluso después avanzar a un ritmo muy lento durante meses), en general el tiempo de equilibrio debe determinarse para cada caso.

La representación gráfica de la cantidad adsorbida por el suelo en relación con la concentración de la solución de equilibrio se denomina isoterma de adsorción. Estas tienen casi invariablemente una parte de pendiente fuerte a concentraciones de soluciones bajas, seguida de una curva creciente menos abrupta conforme la concentración aumenta. Las principales corresponden a curvas descritas por ecuaciones de isotermas de Langmuir y Freundlich. ^[28]

- **Ecuación de Langmuir:** En su forma lineal la ecuación de Langmuir se expresa:

Ecuación 1

En donde:

C = Concentración de fósforo en la solución de equilibrio
X = Cantidad de fósforo adsorbido por unidad de peso de suelo
K = Constante relacionada con la energía de adsorción
b = Máxima capacidad de adsorción
1/b = pendiente de la línea

Se obtiene una gráfica lineal representando C/X en función de C (lo que es más común en los trabajos publicados) o por X/C en función de X (ecuaciones 2 y 3), de cualquiera de estos gráficos pueden deducirse valores de K y b a partir de la pendiente y la ordenada en el origen.

$$x = \frac{kKc}{1+Kc} \quad \text{Ecuación 2}$$

Al hacer las transposiciones necesarias para despejar x/C se obtiene la ecuación:

$$\frac{x}{c} = bK - xK \quad \text{Ecuación 3}$$

Está ecuación se conoce como la linealización de Scatchard que es una modificación a la ecuación de Langmuir ^[28].

➤ **Ecuación de Freundlich:** expresada como

Ecuación 4

Donde:

X = cantidad de adsorbato retenido por el adsorbente
m = cantidad de adsorbente empleada
C = concentración de adsorbato remanente en disolución
K, n = constantes.

La forma logarítmica de la ecuación de Freundlich proporciona una recta de pendiente n y ordenada k [28]

$$\log \quad \text{Ecuación 5}$$

En este trabajo se decidió realizar una modificación a la ecuación de Freundlich como sigue:

$$\mathbf{Log \, q_c = \log k + n \log c} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde q_c es la relación x/m cantidad del soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente). La k se denomina parámetro de afinidad de Freundlich y está relacionado con la capacidad de adsorción del adsorbente frente al soluto; la constante n se denomina coeficiente exponencial de Freundlich y se relaciona con la magnitud de la fuerza de la adsorción y con la distribución de los sistemas energéticos del adsorbente, C será (fósforo en la solución / el peso de las sustancias húmicas).

3.3 CULTIVO DE CAFETO

La zona cafetera colombiana se caracteriza por su amplia diversidad, condiciones relacionadas con múltiples factores medioambientales como el clima y el relieve dentro de los cuales el suelo juega un papel determinante.

El café posee un sistema radicular poco extenso pero con alta demanda de oxígeno por lo que exige suelos con buena estructura física, suelos con 50 cm mínimo de profundidad, con adecuada aireación, buen drenaje interno, buena capacidad de retención de humedad. Esta buena condición física del suelo es tanto o más importante que la misma aplicación de fertilizante. El café se adapta mejor en suelos de reacción ácida a ligeramente ácida (pH de 5.5 a 6.0). Puede crecer bien aun en suelos de pH más ácido, siempre y cuando el nivel de calcio y magnesio no sea limitante. Una de las principales labores culturales en el café debe estar encaminada a mantener en el suelo un buen nivel de materia orgánica. En general el contenido ideal de MO del suelo para café se dice que está alrededor del 10%. [29]

En muchas áreas cafeteras tradicionales del país se emplean sistemas de sombrío dentro de las cafeteras, debido a que en estos sitios existen restricciones climáticas o edáficas para la producción de café a plena exposición solar.

Los sistemas de cultivos asociados con árboles de sombra son más eficientes al mantener la fertilidad del suelo mejorando por ejemplo su capacidad de retención de agua, densidad y permeabilidad. Dentro de los sombríos más utilizados en nuestro país se encuentra el árbol de Guamo (*Inga spp*) y la planta de plátano ^[30].

3.3.1. Guamo

El árbol de Guamo perteneciente a las especies de *Inga spp*. Son aptas y ampliamente usadas en sistemas de finca, donde se requieren árboles de sombra. Principalmente se usan como sombra para café, pero también en diversos sistemas agroforestales debido a su fácil germinación por semilla, rápido crecimiento, capacidad de fijar nitrógeno, adaptabilidad a una amplia variedad de suelos incluyendo ácidos, produce una cobertura natural que protege el suelo con lo cual se controlan las malezas, hay liberación lenta de nutrientes y se conserva la humedad del suelo. ^[30]

3.3.2. Plátano

El plátano es un cultivo que tradicionalmente ha estado vinculado al desarrollo social y económico de Colombia, el cual se encuentra como cultivo tradicional asociado con café, cacao, yuca y frutales, siendo el más cultivado el Dominico Hartón. Esta planta además de aportar un fruto el cual es comercializado, contribuye con una cantidad de biomasa (hojas, pseudotallos y rizomas) la cual al ser devuelta al suelo en forma de materia orgánica, contribuyen al reciclaje de nutrimentos después de la cosecha ^[31].

4. METODOLOGÍA

4.1. UBICACIÓN GEOGRÁFICA

Los suelos estudiados comprenden dos regiones: finca Santa Rosa de la vereda Aurelia municipio de Cajibío, departamento del Cauca, a 1740 metros sobre el nivel del mar y con una precipitación pluvial de 1500 mm a 19°C y la finca Bella Vista, municipio Sevilla Valle del Cauca situado a una altura de 1612 metros sobre el nivel del mar, con una temperatura promedio de 20°C.

4.2. TOMA DE MUESTRAS

La toma de las muestras de suelos se hace de acuerdo a la metodología estandarizada en el laboratorio de Agroquímica de la Universidad del Cauca ^[32]. Para obtener un valor analítico representativo del volumen del suelo se dividió el terreno seleccionado en unidades de muestreo y se seleccionó una de ellas alrededor de los cultivos. Para tomar las respectivas muestras, se delimitó el área y se cruzó en zig – zag, se hicieron sondeos en la capa arable que comprendió alrededor de 10 cm de profundidad. Se tomaron entre 10 y 15 submuestras y se formó con estas una muestra compuesta de 2 Kg. Las muestras compuestas se llevaron al laboratorio, se secaron al aire por 24 horas, se molieron y se pasaron por tamiz de 2 mm,

4.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DEL SUELO

Con el objeto de identificar los suelos a estudiar, se realizaron análisis físicos y químicos, de acuerdo a la metodología estandarizada en el Laboratorio de Agroquímica de la Universidad del Cauca ^[32].

4.3.1. Análisis Físicos

- **Humedad:** Se refiere al contenido de agua con relación al peso o volumen de la masa de suelo. Se expresa en forma gravimétrica cuando tiene relación con la masa del suelo y volumétrica cuando se relaciona con el volumen del suelo.

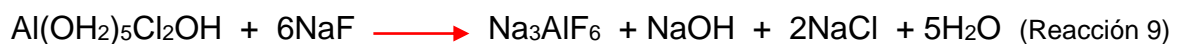
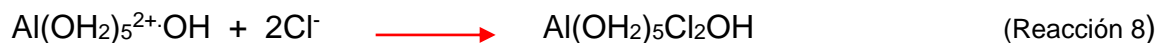
La humedad se determinó en este caso por el método gravimétrico que es la relación entre la masa de agua y la masa de los sólidos del suelo. Consiste en pesar la muestra antes y después del calentamiento a 105°C con el objeto de eliminar el agua superficial en una estufa con circulación de aire forzado.

- **Textura:** Se refiere específicamente a las proporciones de arena, limos y arcillas (partículas menores a 2 mm de diámetro), que se encuentran en una masa de suelo. la textura del suelo es una propiedad física que se emplea como un criterio importante para evaluar otras propiedades como son la capacidad de intercambio catiónico, índices de plasticidad, empleada para la clasificación del suelo entre otras.
Se determinó por el método de la pipeta el cual comprende dos pasos generales: uno correspondiente al tamizado de la fracción gruesa (utilizando una variedad de tamices), el otro corresponde a un proceso de sedimentación de la fracción fina en agua (utilizando la pipeta para la evaluación de las diferentes partículas finas).^[33]

4.3.2. Análisis Químicos

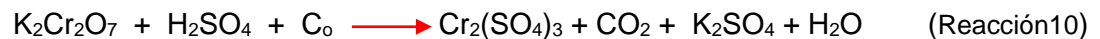
Los análisis químicos comprenden las siguientes determinaciones:

- **pH:** Se determinó mediante el método potenciométrico, en una suspensión suelo: agua, en relación 1:1 utilizando un pH – metro METROHM E-744 con electrodo combinado de vidrio.
- **Acidez intercambiable:** Se determinó mediante el método de desplazamiento, que consiste en desplazar los iones H^+ y Al^{+3} del suelo con una solución neutra de KCl. Los iones desplazados son titulables con soda en presencia de fenolftaleína. Una vez titulados estos iones quedan en forma de $Al(OH_2)_5^{2+}$ y se valorará el Al^{+3} presente en forma hidratada de acuerdo a las siguientes reacciones:



El NaOH producido se tituló con HCl y como la cantidad de NaOH depende de la cantidad de AlCl₃, el número de miliequivalentes de ácido clorhídrico empleados para neutralizar el NaOH es igual al número de miliequivalentes de Al⁺³. La acidez intercambiable menos acidez de aluminio es igual a la acidez del H⁺.

- **Materia orgánica:** Se realizó mediante el método de Walckley – Black, el cual consiste en oxidar el carbono orgánico presente en el suelo con un oxidante en medio ácido, utilizando como oxidante K₂Cr₂O₇ 1N y como medio ácido sulfúrico concentrado.



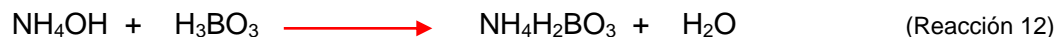
- **Determinación de nitrógeno por el método de Kjeldahl:** El método empleado es el utilizado universalmente en la determinación cuantitativa de N procedente de diversos materiales; consta de tres etapas:

1) Oxidación de la muestra: Las muestras de suelo son tratadas separadamente con H₂SO₄ y una mezcla catalizadora de CuSO₄ Selenio y K₂SO₄ para oxidar la materia orgánica y convertir el nitrógeno en sulfato ácido de amonio según la siguiente reacción:



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

2) Descomposición del sulfato ácido de amonio: El sulfato de amonio se descompone por medio de un exceso de álcali para liberar el amoníaco, el cual se recoge por destilación sobre ácido bórico. Las reacciones son las siguientes:

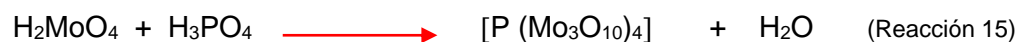


El equipo de destilación empleado fue BÜCHI K-314

3) Titulación del borato de amonio: El borato de amonio formado en el paso anterior se valora con HCl o H₂SO₄ 0.1N utilizando como indicadores una mezcla de rojo de metilo y verde de bromocresol. La reacción es la siguiente:



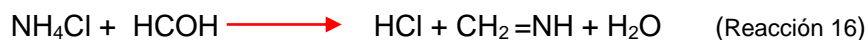
- **Determinación de fósforo disponible:** El método utilizado para esta determinación en suelos ácidos fue el Bray II, en el cual el ión fluoruro precipita el calcio soluble, extrayendo así las formas de P-Ca más solubles. Una vez extraído el fósforo, se procedió a su determinación por el método colorimétrico, el cual consistió en formar un complejo del fósforo con ácido molíbdico que absorbe a 660nm. El método cloro-molíbdico utiliza una solución de HCl-(NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O, que al reaccionar produce H₂MoO₄. Posteriormente, este ácido molíbdico reacciona con el ácido fosfórico de acuerdo a la siguiente reacción:



Este heterocompuesto incoloro por reducción con ácido ascórbico forma un compuesto de color azul que absorbe a 660 nm.

El equipo utilizado en esta determinación fue el Espectrofotómetro visible SPECTRONIC GENESYS 20.

- **Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC):** Consiste en desplazar todos los cationes del suelo y reemplazarlos por iones NH₄⁺; el suelo seco, tamizado y muy fino, se satura con NH₄⁺. Posteriormente, hay un desplazamiento de los iones NH₄⁺ adsorbidos con NaCl, al 10% obteniéndose NH₄Cl en solución, que se trata con formaldehído neutro. El HCl obtenido se titula con NaOH 0,1 N. La siguiente reacción muestra lo ocurrido:



- **Determinación de las bases Intercambiables:** Correspondientes al Calcio, Magnesio, Sodio y Potasio. Se determinan con el primer extracto del tratamiento con acetato de amonio (AcONH₄) de la determinación de CIC, la cuantificación se realizó por espectrofotometría de Absorción Atómica, en el equipo Thermo serie S4SN71203 de la unidad de análisis industriales de la Universidad del Cauca.

- **Determinación de intercambio catiónico efectiva:** Esta propiedad se determina sumando los miliequivalentes de los diferentes cationes de cambio a los de aluminio e hidrógenos presentes.

4.3.3. Fraccionamiento de la materia orgánica

Con el objeto de determinar el extracto húmico total y de valorar las sustancias húmicas, se separan los compuestos húmicos de la materia orgánica no humificada, empleando el método granulométrico de tamizaje en húmedo con mallas comprendidas entre N°. 53 y 106 μm . Para fraccionar las sustancias húmicas se empleó el método de extracción con soluciones básicas.^[14]

- **Método Granulométrico:** El cual se fundamenta en que los agregados del suelo considerados normalmente estables en agua, se disocian por tratamiento mecánico moderado, en microagregados y complejos orgánico-arcillosos, que posteriormente serán separados por granulometría. Este método garantiza una mínima desnaturalización de las estructuras de las sustancias húmicas. Consistió en utilizar la diferencia de tamaño molecular de la materia orgánica humificada y la materia orgánica fresca (no humificada). La fracción menor de 53 μ corresponde a la materia orgánica humificada y la fracción mayor de 106 μ corresponde a la materia orgánica fresca. Para separar dichas fracciones, se utilizó un tamizador automático (Retsch As200). Se realizó una modificación al método en el sentido de cambiar el método de agitación como se muestra en la figura 9.
- **Método de Extracción y Valoración de Sustancias Húmicas:** Después de la separación de la materia orgánica humificada, se procedió al fraccionamiento de las sustancias húmicas, con el propósito de evaluar el contenido de fracción fúlvica, ácidos húmicos, huminas y así evaluar el grado de humificación de la materia orgánica de los suelos. El procedimiento se relaciona en la figuras 10, 11 y 12

Figura 9. Diagrama de separación Granulométrica de la MO

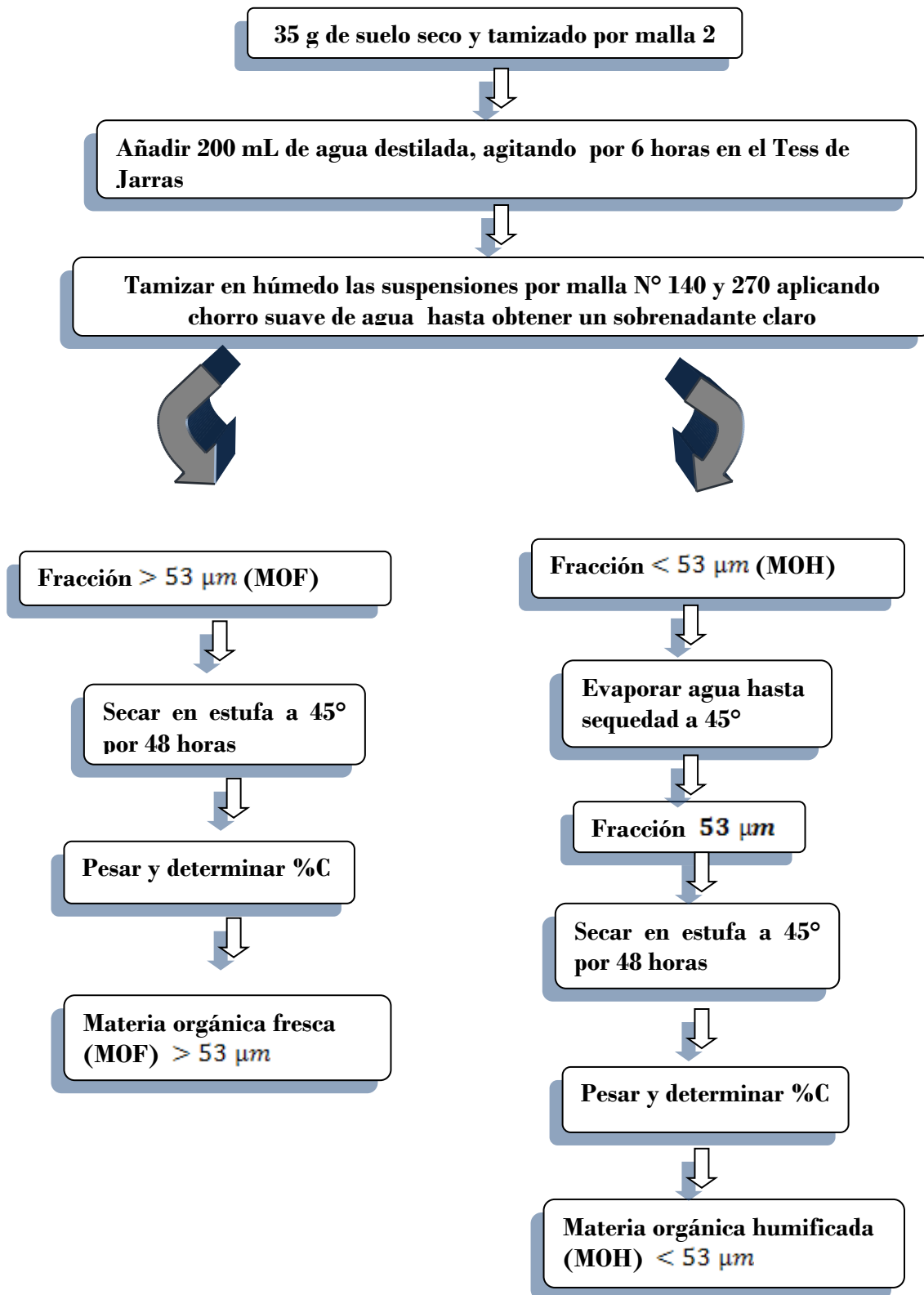
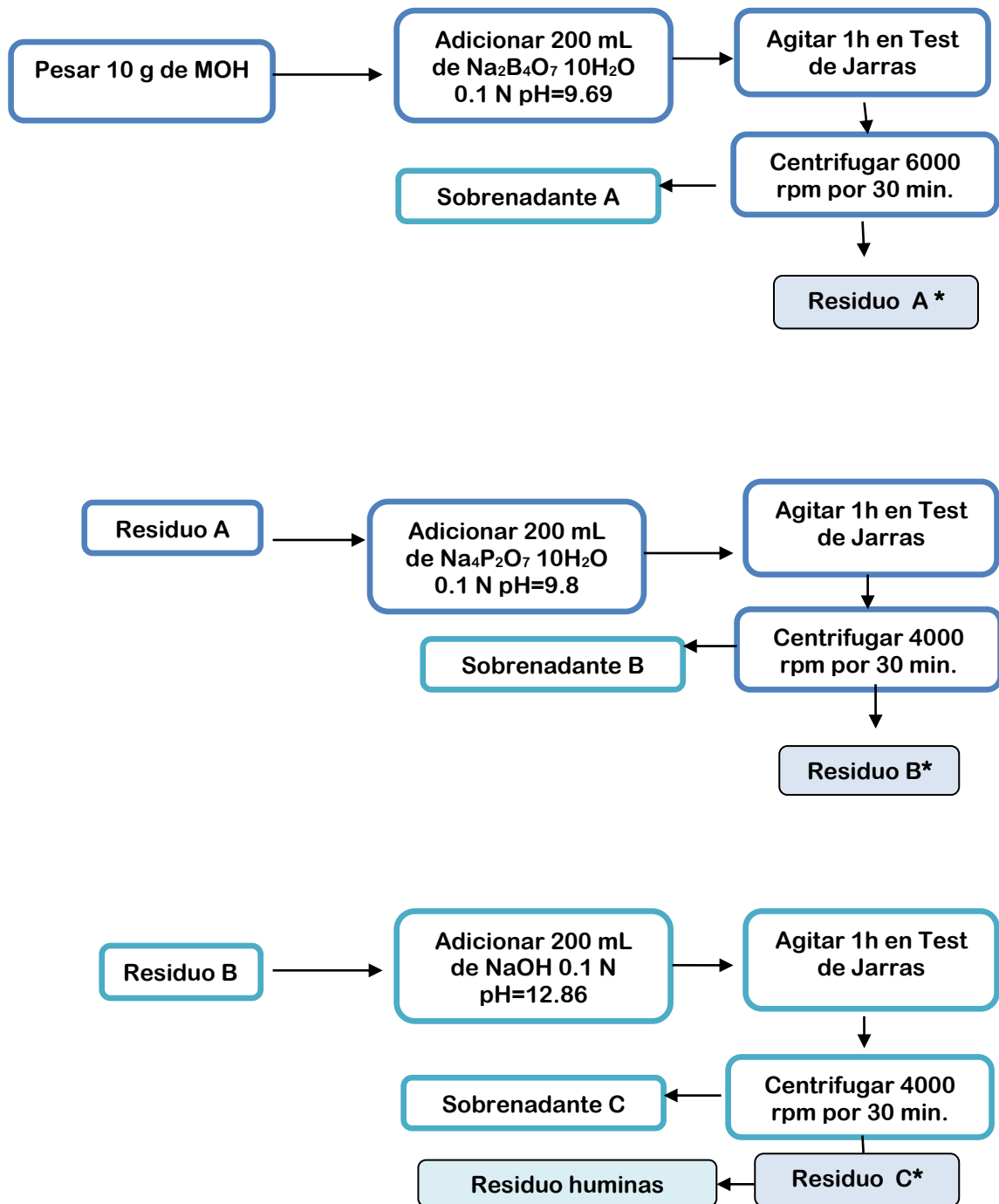


Figura 10. Extracción de las Sustancias Húmicas



*Continuar extracción hasta obtener una solución clara

Figura 11. Floculación de Arcillas

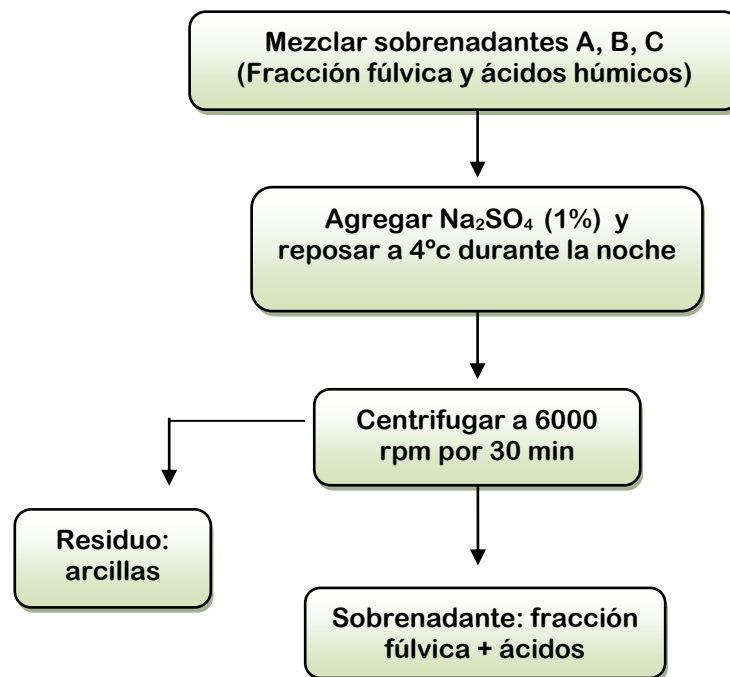
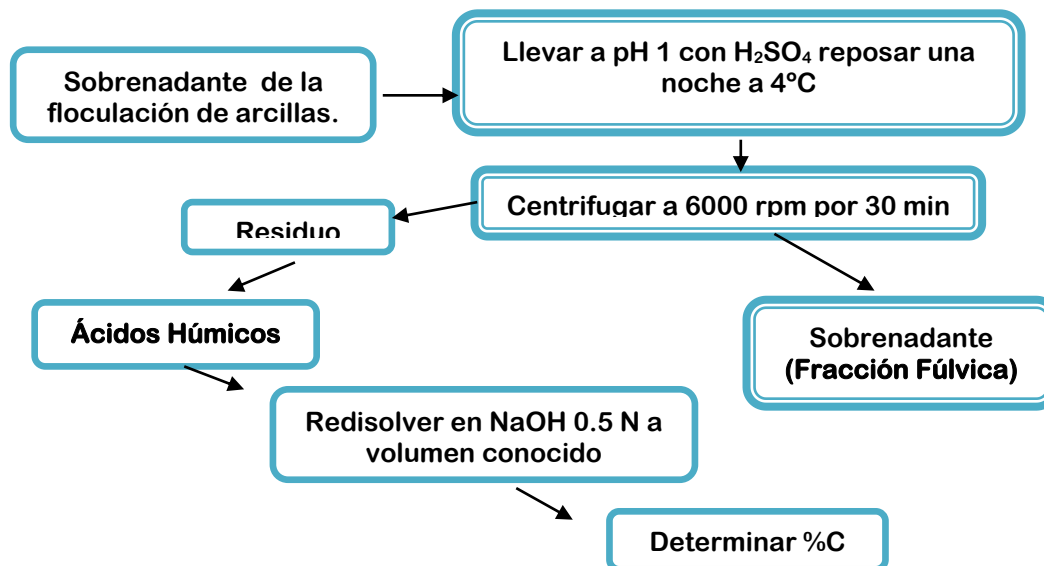


Figura 12. Separación de los Ácidos Húmicos y Fracción Fúlvica.



- **Evaluación del grado de Humificación de la Materia Orgánica de los suelos:** Para evaluar el grado de humificación se utilizaron dos parámetros: el primero es la relación de Humificación dada por:

$$HR = \frac{\%C \text{ fracción no Humificada (106}\mu\text{m)}}{\%C \text{ fracción Humificada (53}\mu\text{m)}} \quad \text{Ecuación 7}$$

El índice de humificación HR1: es la relación entre el porcentaje de carbono de los ácidos húmicos y el porcentaje de carbono de la fracción fúlvica como se muestra en la ecuación 8. [32]

$$HR1 = \frac{\%CAH}{\%CFE} \quad \text{Ecuación 8}$$

Relación E₄/E₆ mediante la disolución del material húmico en una solución 0.05N de la sal básica NaHCO₃, a la solución resultante se le mide el grado de absorción a dos longitudes de onda: 465 y 665 nm.

4.4. EVALUACIÓN DE LA RETENCIÓN DE FÓSFORO MEDIANTE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Con el propósito de evaluar la adsorción de P en los suelos y medir su máxima capacidad de adsorción, se valoran las Isotermas mediante la ecuación de Langmuir y Freundlich. [27]

El experimento se realizó con muestras de suelo cultivadas con café variedad caturra, (*Coffea arabica*). Se aplicó un diseño experimental completamente aleatorio con 360 tratamientos consistentes en: dos procedencias de suelo (Cauca y Valle), con dos clases de sombra, (guamo y plátano), con seis concentraciones de P suministrado, cinco tiempos de incubación y tres réplicas, utilizando el método en paralelo.

Para tal fin, se sigue el procedimiento detallado a continuación:

- **Preparación de suspensiones:** Se toman 1,0 g de sustancias húmicas, se suspenden en 10 mL de una solución de NaCl 0.03 M, con cantidades crecientes de fósforo, utilizando Fosfato monopotásico, KH_2PO_4 , en soluciones con concentraciones comprendidas entre 0, 5, 10, 50, 100 y 150 ppm de P.

- **Incubación de las suspensiones:** Las suspensiones se agitan mecánicamente inicialmente en forma continua durante seis horas. Se incuban a una temperatura de 25°C, durante 2, 5, 10 y 20 horas hasta alcanzar el punto de equilibrio.

- **Valoración del P retenido:** Para valorar el fósforo retenido, se tiene en cuenta la diferencia entre el contenido del fósforo que permanece en la solución una vez alcanzado el equilibrio y el contenido de fósforo suministrado, mediante el método colorimétrico, formando un complejo de fósforo con el ácido molíbdico que absorbe a 660 nm. Los tratamientos se hacen por triplicado.

- **Elaboración de Cinéticas de retención:** Con el objeto de determinar el tiempo en el que se alcanza el equilibrio de retención, se realiza inicialmente la cinética, empleando el método en paralelo. Cada 0, 2, 5, 10 y 20 horas, se determina el fósforo retenido.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 ANÁLISIS FÍSICOS Y QUÍMICOS DE LOS SUELOS

En las tablas 3, 4, 5 y 6 se presentan los resultados de los análisis físicos y químicos realizados a las muestras de suelo empleadas en esta investigación. Para la interpretación de los resultados se utiliza como patrón de referencia, los datos reportados por Silva^[34], (anexo 1).

Se definen el **suelo 1** y **suelo 3** aquellos provenientes de La zona rural del municipio de Cajibío (Departamento del Cauca), sembrados con café bajo sombra de guamo (**CGC**) y de plátano (**CPC**) respectivamente. Los **suelos 2 y 4** provienen de la Finca Bella Vista municipio Sevilla departamento del Valle del Cauca, cultivado con café bajo la sombra de guamo (**CGV**) y plátano (**CPV**) respectivamente.

Tabla 3. Análisis Físico y Químico del Suelo 1(CGC)

Suelo	Humedad Higroscópica (%)	Granulometría			Textura
		Arena %	Arcilla %	Limo %	
Andisol	16,70	35,06	12,59	52,35	Franco Limoso

Propiedades químicas										
pH	C %	MO %	N %	C/N	P (ppm)	Acidez intercambiable	Aluminio Intercambiable	Hidrógeno Intercambiable	CIC	CICE
5,04	8,64	14,89	0,87	9,93	4,15	1,34	1,02	0,32	37,30	7,13

Bases de cambio (meq/100g)						% Saturación de Bases					
Ca	Mg	Na	K	Ca/Mg	Ca+Mg / K	%SB	%Ca	%Mg	%Na	%K	%Al
3,16	0,89	0,84	0,90	3,50	4,05	81,2	44,32	12,48	11,78	12,62	14,31

5.1.1. Análisis del suelo CGV

La zona rural del municipio de Cajibío (Departamento del Cauca), se caracteriza por presentar suelos con una alta humedad. **El suelo CGV**, proveniente de este municipio, sembrado con café bajo sombra de guamo, es de color oscuro, presenta un porcentaje de humedad higroscópica de 16.70%, está dentro del rango normal (15 a 25%). Con textura Franco-Limosa, bajo contenido de arcillas (12.59%), indicando que la retención de humedad se puede atribuir al alto contenido de materia orgánica (14.89 %), detectado en este suelo.

El valor del pH, clasifica a este suelo como fuertemente ácido. Esto influye directamente en la disponibilidad de varios nutrientes para el cultivo, en este rango de pH (5 a 5.5) se ve favorecido el fenómeno de adsorción de nutrientes como son el fósforo, el boro, el azufre y molibdeno en la fase coloidal del suelo, debido a un intercambio aniónico, puesto que se forman cargas positivas en los coloides, favoreciendo así la capacidad de intercambio aniónico. La acidez fuerte proviene probablemente del alto contenido de MO, la cual por falta de un proceso adecuado de transformación genera alta carga de iones H^+ al medio. Además se puede atribuir al aluminio intercambiable y aún cuando el valor encontrado no es tóxico para las plantas, puede conducir a la insolubilización del fósforo volviéndolo indisponible para ella. ^[34]

El contenido de materia orgánica influye sobre la capacidad de intercambio catiónico, clasificado como alta (37.30 meq/100g). El valor de CIC efectiva 7.132 meq/100 g suelo superior a 4 meq/100 g (valor por debajo del cual se puede ocasionar pérdidas de cationes por lixiviación ^[34]), es favorable para este suelo, protegiéndolo de pérdidas de bases (Ca, Mg, K) por lavado en dicho material parental. El calcio se encuentra en un valor apropiado, lo mismo que su saturación, pero hay deficiencia de Mg, con baja saturación. Esta base es tan necesaria para la planta que se absorben con rapidez, provocando el descenso de este nutriente en el suelo lo cual puede deberse a la continua extracción por parte de los cultivos sin su debida reposición. El nivel de K es alto, proveniente principalmente de las arcillas presentes en este suelo. La relación Ca/Mg está en un nivel apropiado. La relación Ca+Mg/K está en desequilibrio e indica el predominio de potasio y un buen suministro de este nutriente para las plantas, impidiendo la normal absorción de calcio y magnesio.

La acidez intercambiable, Al intercambiable y su porcentaje de saturación son bajos, de tal manera que no presenta toxicidad ni para el suelo ni para las plantas. Debido que el porcentaje de saturación de Al es menor que las bases de

cambio (ver tabla 3), no afecta la retención de estas últimas. Por lo tanto la acidez se atribuye principalmente a la MO la cual puede liberar iones H^+ a la solución del suelo.

El porcentaje de nitrógeno total es alto, atribuible a la fracción orgánica, sin embargo, no se puede asegurar su alta disponibilidad para las plantas. La forma orgánica que representa casi la totalidad del nitrógeno en el suelo no puede ser utilizada por la planta mientras no se transforme previamente en nitrógeno inorgánico, mediante una serie de procesos fundamentalmente de tipo bioquímico en los cuales influyen factores tales como la temperatura, el pH y la humedad.

La alta relación C/N para este suelo indica un proceso normal de mineralización, los microorganismos estarán trabajando adecuadamente en la degradación de la materia orgánica, aunque el nitrógeno esta en un valor elevado no implica que esté disponible generando por ende una fuente de energía baja para ellos y posiblemente influirá negativamente en el proceso de humificación de la MO ocasionando así fuerte acidez al suelo con consecuencias negativas de fertilidad.

El suelo presenta un bajo contenido de fósforo disponible 4.15 ppm, atribuible a la fuerte acidez, siendo posible que esté intercambiado aniómicamente o precipitado en forma de fosfatos de Al y de Fe. Aunque el nivel de materia orgánica es alto, produce acidez favoreciendo así la retención de P en el suelo. Esta retención también se puede atribuir quizás a la presencia de alófanos en este suelo, según nos muestra sus propiedades físicas y químicas tales como: la alta retención de humedad, la fuerte acidez y probablemente a la baja densidad, formando el complejo humus-aluminio- P.

5.1.2. Análisis del Suelo CGV

Sus resultados se relacionan en la tabla 4.

El suelo **CGV** proviene de **la Finca Bella Vista municipio Sevilla** departamento del Valle del Cauca, cultivado con café bajo la sombra de guamo, presenta un color terracota.

Su textura es Franco-Arenosa, con un bajo porcentaje de arcillas, sin embargo su humedad higroscópica es de 23,51% se considera en un rango medio, atribuible al alto nivel de MO.

Tabla 4. Análisis Físico y Químico de CGV

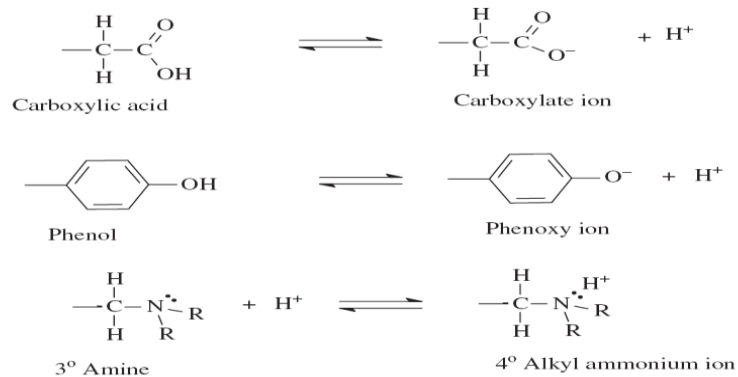
Suelo	Humedad Higroscópica (%)	Granulometría			Textura
		Arena %	Arcilla %	Limo %	
Andisol	23,51	54.84	11.23	33.93	Franco Arenoso

Propiedades químicas										
pH	C %	MO %	N %	C/N	P (ppm)	Acidez intercambiable	Aluminio Intercambiable	Hidrógeno Intercambiable	CIC	CICE
4,89	4,75	8,19	0,59	8,05	8,42	0,83	0,74	0,09	44,82	6,05

Bases de cambio (meq/100g)						% Saturación de Bases					
Ca	Mg	Na	K	Ca/Mg	Ca+Mg / K	%SB	%Ca	%Mg	%Na	%K	%Al
3,19	0,48	0,71	0,84	6,65	4,37	86,27	52,73	7,39	11,73	13,88	12,23

El valor del pH le confiere una acidez muy fuerte, aún cuando el nivel de Al intercambiable es bajo, indicando que esta acidez proviene de la MO, en donde se generan iones H⁺ por reacciones de disociación (**figura 13**). También indica quelatación del Al por parte de la MO, todas estas propiedades dan indicios de la presencia de alófanos (aluminio-silicatos no cristalinos) constituidos principalmente por Al₂O₃.Fe₂O₃.SiO₂ originado de arcillas de suelos derivados de cenizas volcánicas, los cuales además tienen capacidad de retención de fosfatos, boratos y otros aniones. Se detecta así una fuerte deficiencia de fósforo (menor de 15ppm).

Figura 13. Generación de iones H⁺ en la materia orgánica en proceso de humificación. [35]



Así mismo la MO influye considerablemente sobre el alto porcentaje de nitrógeno (0,59 %), sin embargo es de notar que la relación (C/N=8,05) es baja, indicando una fuerte mineralización, siendo inusual en un Andisol derivado de cenizas volcánicas, que por lo general presentan tasas de mineralización baja e inmovilización muy alta debido a la presencia de material alófono o aluminio. La capacidad de intercambio catiónico es elevada (44,82 meq/100g), proveniente principalmente de la materia orgánica, aporta las cargas negativas que retienen los iones permitiendo su disponibilidad para cambio, de esta forma no se pueden perder por procesos de percolación o por escorrentía, esto se puede deducir fácilmente por el alto valor de la capacidad de cambio catiónico efectiva (mayor de 4 meq/100 g).

En forma similar al suelo **CGC**, no se observa deficiencia de Calcio, su saturación es alta, pero si existe deficiencia de Magnesio, con baja saturación, posiblemente por la continua extracción por parte de los cultivos sin su reposición. Este nivel de calcio no se corresponde con la muy fuerte acidez, por lo que se podría deducir un previo encalado, sin mayor incremento en el pH debido al efecto tampón de la MO.

La relación Ca/Mg es alta producto posiblemente de un encalamiento previo con carbonato de calcio (CaCO_3) como fuente de este elemento.

El nivel de potasio mayor de 0.30 meq/100g es alto sin embargo la relación (Ca + Mg)/K está en desequilibrio, indicando el predominio del Potasio. Lo cual conduce a un consumo de lujo de este elemento reduciéndose la proporción de Mg absorbido como se muestra en la tabla 4.

Si se comparan los dos suelos, ambos cultivados con café bajo sombra con guamo, pero provenientes de regiones diferentes, se observa una gran similitud en sus propiedades físicas y químicas, los dos pertenecen a la categoría de francos, con bajo contenido de arcillas; tienen altos niveles de humedad, de N, alta CIC y CIC efectiva alta saturación de Bases, fuerte acidez y fuerte deficiencia en fósforo, Bajo aluminio intercambiable, propiedades derivadas del alto contenido de MO, además presentan alto niveles de potasio, y son normales en calcio, pero deficientes en magnesio. La diferencia radica en que el **suelo CGV** presenta una acidez muy fuerte y una saturación de Ca más alta debido a un posible encalamiento.

5.1.3. Análisis del Suelo CPC

Los resultados se presentan en la tabla 5

Tabla 5. Análisis Físico y Químico del Suelo CPC

SUELO	% HUMEDAD	GRANULOMETRÍA			TEXTURA
		% Arena	% arcilla	% Limo	
Andisol	16.53	33.84	15.24	50.62	Franco-limoso

PROPIEDADES QUÍMICAS									
pH	%C _{org}	%MO	%N	P(ppm)	C/N	Acidez intercambiable (meq/100 g suelo)	Al ³⁺ intercambiable (meq/100 g suelo)	H ⁺ intercambiable (meq/100 g suelo)	CIC
5.53	10.72	18.48	1.16	34.04	9.24	0.546	0.370	0.218	42.14

BASES DE CAMBIO (meq/100 g suelo)						% Saturación					
Ca	Mg	Na	K	Ca/Mg	CIE	%saturación bases	%Ca	%Mg	%Na	%K	%Al
6.55	0.79	0.49	0.67	8.29	9.04	94.02	72.46	8.74	5.42	7.41	4.09

El suelo **CPC**, proveniente de la zona rural del **municipio de Cajibío, Departamento del Cauca**, cultivado con café bajo la sombra de plátano, de color oscuro(negro), se clasifica como un suelo Franco- limoso, con predominio de limos, cuyo tamaño está entre 0.03 – 0.002 mm, confiriendo a este suelo cierta plasticidad y propiedades adsorbentes debido a las partículas de arcilla que suelen llevar adheridas en esta fracción de limos y junto a los porcentajes de arenas, arcillas y materia orgánica la fertilidad de este suelo puede considerarse como aceptable.

Presenta una acidez media pH= 5.53 no normal en este tipo de suelos, este cultivo está bajo la influencia del riego con bioabonos provenientes de un biodigestor presente en dicha zona, cuyos efluentes presentan valores de pH neutros y contenidos altos de todos los nutrientes. El contenido de Ca es alto, lo mismo que su alta saturación, una deficiencia severa de Mg manifestada en su baja saturación y por lo tanto una alta relación Ca/Mg (8.29). El bajo contenido de

Al y su baja saturación se atribuye a la acidez media y alto Ca el cual precipita este elemento.

Se detecta un nivel muy alto de MO suponiendo una interacción entre alófanos y moléculas orgánicas del suelo, dificultando su descomposición por los microorganismos, aunque la relación C/N sugiere un grado normal de su mineralización. La alta CIC se atribuye a este alto contenido de MO.

El porcentaje de nitrógeno total presente en el suelo es de 1.16%, proviene del alto nivel de MO. No se puede asegurar su alta disponibilidad para la absorción por las plantas, debido a que ese valor incluye tanto el nitrógeno en forma orgánica como inorgánica. En donde su forma orgánica representa casi la totalidad del nitrógeno en el suelo y no puede ser utilizada por la planta mientras no se transforme previamente en nitrógeno inorgánico, mediante procesos de mineralización de la materia orgánica.

Puede decirse que la cantidad de nitrógeno disponible para la planta en el suelo analizado es baja, ya que este presenta un pH de 5,53, en el que el proceso de nitrificación se ve disminuido debido a que este tiene lugar con gran intensidad a intervalos de pH comprendidos entre 6,5-8.^[24] efectivamente en suelos de esta textura, la capacidad de mineralización de nitrógeno es del 5%^[1] anualmente, lo cual en este caso corresponde a 0.058%.

Este suelo es regado continuamente con un bioabono producido en la misma finca, elevando los porcentajes de materia orgánica, nitrógeno y fósforo (34.04 ppm) en comparación a suelos aledaños, ya que estos presentan niveles muy bajos de fósforo (<8 ppm).^[17, 25,26]

5.1.4. Análisis del Suelo CPV

Sus resultados se presentan en la tabla 6

El **suelo CPV** proveniente del municipio de **Sevilla Valle del Cauca**, Cultivado con café bajo la sombra de plátano, es de color pardo, presenta un porcentaje de humedad 16.92% considerada como media, propia de la región templada a la cual pertenece.

Tabla 6. Análisis Físico y Químico del Suelo CPV

SUELO	% HUMEDAD	GRANULOMETRIA			TEXTURA
		% Arena	% arcilla	% Limo	
Andisol	16.92	42.97	12.33	44.70	Franco

PROPIEDADES QUIMICAS									
pH	%C _{org}	%MO	%N	P(ppm)	C/N	Acidez intercambiable (meq/100 g suelo)	Al ³⁺ intercambiable (meq/100 g suelo)	H ⁺ intercambiable (meq/100 g suelo)	CIC
5.51	7.20	12.41	0.533	5.78	13.50	0.25	0.15	0.10	44.58

BASES DE CAMBIO (meq/100 g suelo)											
Ca	Mg	Na	K	Ca/Mg	CIE	% Saturación					
						%saturación bases	%Ca	%Mg	%Na	%K	%Al
5.55	1.16	0.62	1.29	4.78	8.87	97.18	62.57	13.08	7.00	15.54	1.69

Presenta una textura franca, con un bajo contenido de arcillas, esta mezcla de proporciones con lleva a una buena aireación y drenaje del suelo, baja compactación y no habría excesiva permeabilidad. A pesar del contenido de arenas no se presenta lavado de nutrientes ya que la cantidad de materia orgánica junto con la proporción de arcilla en este suelo minimiza este efecto.

El pH 5.51 clasifica este suelo como medianamente ácido, indicando un posible enclamiento como se deduce del nivel de Ca encontrado, siendo normal, sin embargo se presenta deficiencia de Mg. Se aprecia bajo nivel de Al e igualmente baja saturación propios de este valor de pH, lo cual no representa toxicidad para el suelo ni plantas y como el porcentaje de saturación de aluminio es menor que el de las bases de cambio no se afecta la retención de estos últimos. La mediana acidez sería atribuida al alto contenido de materia orgánica en donde los grupos carboxílicos y fenólicos pueden disociarse y liberar iones H⁺.

La capacidad de intercambio catiónico es alta proveniente de la MO y representa la cantidad de cationes que pueden ser retenidos en su superficie. El valor de la CIC efectiva (8.87 meq/ 100 g suelo) es superior a 4 meq/100 g indica que no se produce un lavado de nutrientes como Ca, o K de ahí que estos elementos se

encuentren dentro de los niveles normal y un alto respectivamente. Un porcentaje de saturación de base (97.18%) señala que la proporción de sitios de intercambio catiónico ocupados por bases está dentro de un término alto, en donde un 62.57% Ca es adsorbido por las micelas de arcilla y humus con mayor fuerza que los demás cationes básicos.

A pesar de ser un suelo con condiciones óptimas de fertilidad la cantidad de fósforo disponible es baja (5.78 ppm), indicando la retención de una proporción de este elemento por compuestos de hierro, manganeso o aluminio en forma de fosfatos.

El contenido alto de nitrógeno es atribuido a los niveles de materia orgánica aunque no se puede asegurar si está totalmente disponible para las plantas ya que puede estar en forma orgánica e inorgánica.

La relación C/N indica un grado normal de mineralización de la materia orgánica. En Los climas cálidos se acelera la descomposición de la MO al aumentar la actividad microbiana.^[34]

Teniendo en cuenta la proporción de limos en los suelos bajo el sombrío de plátano puede afirmarse que el aumento de material fino se asocia al incremento en la materia orgánica debido a la mayor protección y a la descomposición que ejerce la parte mineral.

Si se comparan los dos suelos **CPC** y **CPV**, se observan propiedades muy similares, ambos pertenecen a la categoría de suelos francos, presentan similar retención de agua, son bajos en contenido de arcilla, altos en contenidos de MO, CIC, CIC efectiva N, K, saturación de bases, alta saturación de Ca y K. Ambos tienen acidez media, muy bajos niveles de Al intercambiable, presentan deficiencia de Mg y baja saturación de Mg, contenidos de Na normales. Su diferencia radica en que el Suelo **CPC** presenta altos contenidos de Ca y P pero producto del regadío con bioabono proveniente de un biodigestor.

Del anterior análisis se puede deducir que posiblemente el tipo de sombra influye en las propiedades químicas de los suelos cultivados con cafeto. En el suelo del Cauca, se detecta una fuerte influencia del abonamiento con bioabonos cuando el sombrío es de plátano, lo cual influye en los contenidos de P y Ca afectando posiblemente la actividad enzimática de los microorganismos principalmente en enzimas como las fosfatasas.

5.2 FRACCIONAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE LA MO DE LOS CUATRO SUELOS

El fraccionamiento de la materia orgánica del suelo se realizó, con el objeto de separar las sustancias húmicas (SH) de la materia orgánica fresca (MOF) o no humificada. Las sustancias húmicas son sustancias que han sido alteradas por acción química o biológica, representan la fracción más activa de la materia orgánica, porque participan en un gran número de reacciones con otras moléculas como: coloides minerales e iones inorgánicos, que son capaces de retener reversiblemente tanto moléculas de agua como otros iones.

5.2.1 Evaluación del grado de Humificación de la Materia Orgánica de los suelos

Para evaluar el grado de humificación inicialmente es necesario separar las fracciones de materia orgánica humificada (MOH) y materia orgánica fresca (MOF). Los resultados de la obtención de las fracciones de MOH se presentan en la tabla 7 y el porcentaje corresponde a la fracción menor de 53 μ m

Tabla 7. Porcentaje de fracción de MOH obtenida por separación granulométrica

Muestra de Suelo	MOF %	MOH %
CGC	14,89	69.50
CGV	8,19	36.30
CPC	18.48	71.75
CPV	12.41	51.97

En esta tabla se ratifica como los suelos del Cauca presentan mayor contenido de MO y que no toda la materia orgánica está humificada. En general se detecta una gran cantidad de fracción de MOH (>50%) unida a la fracción mineral, respecto a la no humificada, siendo superior para los suelos del Cauca. Además si se comparan los dos tipos de sombrío se puede apreciar que en el Cauca no hay una diferencia apreciable en cuanto al contenido de esta fracción, pero en el Valle es superior el contenido de la fracción de MOH en el sombrío de plátano.

La tabla 8 presentan los porcentajes de carbono orgánico (CO) y MO correspondientes a las fracciones de MOF y MOH. Se aprecia en general que los suelos del Cauca presentan mayor porcentaje de carbono y MOH siendo superior en los suelos con sombrío de plátano. Similarmente en el Valle, aún cuando el porcentaje de carbono presente en su MOH es inferior que en el Cauca, los suelos del sombrío con plátano presentan valores ligeramente superiores a los del sombrío con guamo. Esta observación permitiría inferir que el sombrío influiría en el proceso de humificación por efecto sobre la actividad microbiana, mejorando las condiciones de reacción del suelo, posiblemente porque en estos suelos se efectúa un proceso de enclavamiento que permiten llevar el pH hasta una acidez media más apropiada para dicha actividad. En cuanto a la fracción de MOF, se observa el mismo comportamiento

Tabla 8. Contenido de COy MO en las diferentes fracciones

Sistema	MOF		MOH	
	C %	MO %	C %	MO %
CGC	4.03	6.95	9.29	16.70
CGV	2.28	3.93	6.50	11.21
CPC	10.72	18.48	12.08	20.82
CPV	7.20	12.41	7.72	13.31

Comparando los valores de materia orgánica en ambas fracciones (tabla 8), su incremento en la fracción de MOH es atribuido a un mayor contenido de carbono fácilmente oxidable presente en las sustancias húmicas: ácidos fúlvicos, húmicos y huminas en esta fracción.

En la tabla 9 se relacionan los análisis químicos de la MOH en los dos tipos de suelos

Se observa en general una disminución en el valor de pH en las sustancias húmicas con respecto al valor de los suelos, debido a que en el proceso de formación de las SH se polimerizan compuestos fenólicos y se oxidan las cadenas laterales hasta grupos carboxílicos (COOH) principalmente, grupos fenólicos (Phe-OH) y alquil-alcoholes (ROH), todos estos grupos producen acidez, sin embargo en el suelo están neutralizados por cationes de cambio

Tabla 9. Propiedades químicas de la materia orgánica humificada

Suelo (Código)	pH suelo	pH SH	MO %	C %	Fósforo Disponible (ppm)	N %	C/N
CGC	5.04	4.91	16.70	9.29	10.64	1.45	6.41
CGV	4.89	4.66	11.21	6.50	18.81	1.34	4.85
CPC	5.53	5.14	20.82	12.08	76.19	1.58	7.65
CPV	5.51	5.74	13.31	7.72	15.24	1.39	5.56

Además en general se detecta un incremento en los otros parámetros analizados, con excepción de la relación C/N la cual disminuye debido al incremento predominante del nitrógeno con respecto al carbono, también se puede inferir el aumento de este parámetro en el suelo sea producto por la descomposición constante de la hojarasca de los cultivos. El valor encontrado para fósforo en la materia orgánica humificada es superior al encontrado en el suelo, el incremento está comprendido entre un 124 y 164% siendo mayor a menor contenido de P del suelo, explicable probablemente por el incremento en la CIC de esta última, impidiendo así la retención por intercambio aniónico. El valor tan alto encontrado para las SH provenientes del suelo **CPC** se atribuye como se explicó anteriormente a una previa fertilización en este suelo.

La tabla 10 contiene los resultados de carbono orgánico en la fracción retenida por malla 106 μm y la fracción menor a 53 μm ; la primera proviene de la materia orgánica fresca y la segunda de la materia orgánica humificada, como se puede notar los valores obtenidos para la relación de humificación (%C fracción MOF / %C Fracción MOH) menores a 1, señalan que en dichos suelos predomina el carbono de material humificado sobre el de materia orgánica fresca.

Los suelos del Cauca tienen mayor relación de humificación que los del Valle predominando en ellos los compuestos de carácter aromático. En ambos suelos la relación de humificación es superior en el proveniente de sombrío de plátano, como se explicó anteriormente, estos últimos suelos presentan una acidez media, mejorando así las condiciones para un buen desempeño de los microorganismos y por lo tanto mayor actividad biológica y así mayor proceso de transformación. La mayor relación de humificación en el suelo **CPC**, se puede atribuir al efecto de los bioabonos aplicados con contenidos de nutrientes necesarios para el mejor desempeño de los microorganismos.

Tabla 10. Porcentaje de CO correspondiente a la MOF y a la MOH e índice de humificación (HR)

Muestra	Fracción >106 µm	Fracción <53 µm	HR
	CO %	CO %	
CGC	4.03	9.29	0.43
CGV	2.28	6.50	0.35
CPC	7.51	12.07	0.62
CPV	2.93	7.72	0.38

Una vez separada la **MOH** de la **MOF**, para continuar con la evaluación del grado de humificación se realiza inicialmente una extracción sucesiva mediante el uso de tres soluciones diferentes de carácter básico con el objeto de separar la fracción fúlvica (FF), la fracción de ácidos húmicos (AH) y las huminas (H), con base a diferencias de solubilidad. Las soluciones son: una solución de tetraborato de sodio 0.1N, para romper enlaces electrostáticos por simple intercambio iónico; una solución de pirofosfato de sodio 0.1N, para romper enlaces de coordinación, específicamente uniones entre la MO y las arcillas con lo que se afectan los complejos inmóviles y una solución de hidróxido de sodio 0.1N, la cual destruye casi todos los enlaces órgano-minerales. Es de resaltar que se mezclaron todas las fracciones obtenidas en la extracción secuencial, para obtener una sola unidad de cada una de ellas.

En las diferentes sustancias húmicas obtenidas y sin purificar se cuantificó la proporción de carbono orgánico para así determinar el grado de humificación mediante los índices HR1 y la relación E₄/E₆ disolviendo el material húmico en una solución de NaHCO₃, midiendo el grado de absorción a dos longitudes de onda 465 y 665 nm, los resultados se relacionan en la tabla 11, 12 y figura 14.

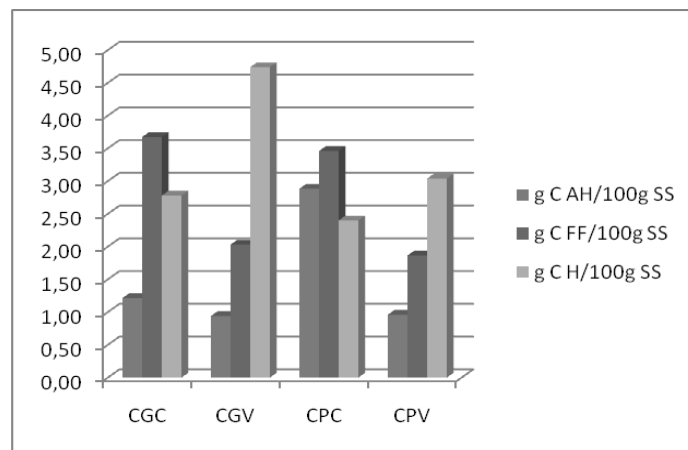
En la tabla 11 y figura 14 se observa en general el predominio de fracción fúlvica con respecto a los ácidos húmicos en todos los suelos, al igual que en un Andisol tipo Acrudoxic fulvudand, de la región cafetera Colombiana, donde predominan los ácidos Fúlvicos. ^[37]

Tabla 11. Propiedades de ácidos húmicos, fracción fúlvica y huminas (sin purificar)

Sistema	Carbono SH %			Materia orgánica SH %		
	AH	FF	H	AH	FF	H
CGC	1.22	3.67	2.78	2.10	6.33	4.79
CGV	0.94	2.03	4.74	1.62	3.50	8.17
CPC	2.88	3.46	2.40	4.97	5.97	4.14
CPV	0.96	1.87	3.04	1.66	3.22	5.24

*AH: ácidos húmicos, FF: fracción fúlvica, H: huminas.

Figura 14. Porcentaje de carbono en ácidos húmicos, fracción fúlvica y huminas.



Si se comparan los suelos pertenecientes al Departamento del Cauca con los del Valle del Cauca los mayores porcentajes de carbono orgánico en FF y AH se encuentran en la primera región, debido probablemente al mayor contenido de materia orgánica en dichos suelos y a una mayor actividad biológica permitiendo una mayor transformación de su MO como se demostró anteriormente con sus mayores relaciones de humificación. Mientras que en los suelos del Valle predominan los porcentajes de carbono orgánico correspondiente a las huminas evidenciando un menor desarrollo de estos suelos. Los mayores porcentajes de carbono en ácidos húmicos en el cultivo de cafeto bajo la sombra de plátano en el Cauca son atribuidos al abonamiento constante con un bioabono producido por el agricultor, en donde tratamientos con abonos orgánicos elevan el contenido de carbono en las sustancias húmicas. [6]

Las sustancias húmicas usualmente están acompañadas en la extracción, de componentes minerales como lo son los óxidos, sales y arcillas además de compuestos orgánicos como proteínas, y carbohidratos, los cuales se encuentran unidos a las sustancias húmicas por enlaces covalentes, contribuyendo por tanto a una posible sobrevaloración en los contenidos de carbono.

Tabla 12. Relación E₄/E₆ e índice de humificación (HR1)

Suelo	Sistema	HR1 (CAH/CFF)	E ₄ /E ₆	
			AH	FF
1	CGC	0.33	3,0	4,8
2	CGV	0.46	4,0	4,6
3	CPC	0.83	2,6	5,9
4	CPV	0.51	1,0	4,4

Los valores de Índice de humificación para todos los suelos son inferiores a 1 indicando nuevamente el predominio de sustancias fúlvicas con respecto al de ácidos húmicos de tal manera que se aprecia un bajo grado de humificación en todos los sistemas. Los valores menores a 1 en dicha relación indican un “menor desarrollo de la estructura molecular de los compuestos húmicos afectados por el manejo que se le da a dichos cultivos”, es de suponer una acelerada actividad biológica por parte de los microorganismos del suelo. [6]

Los índices de humificación de la MO proveniente de suelos cultivados con café bajo sombra de plátano son superiores a los de café con sombra de guamo, indicando nuevamente el efecto del tipo de sombrero sobre el mejoramiento de las propiedades de la MO del suelo.

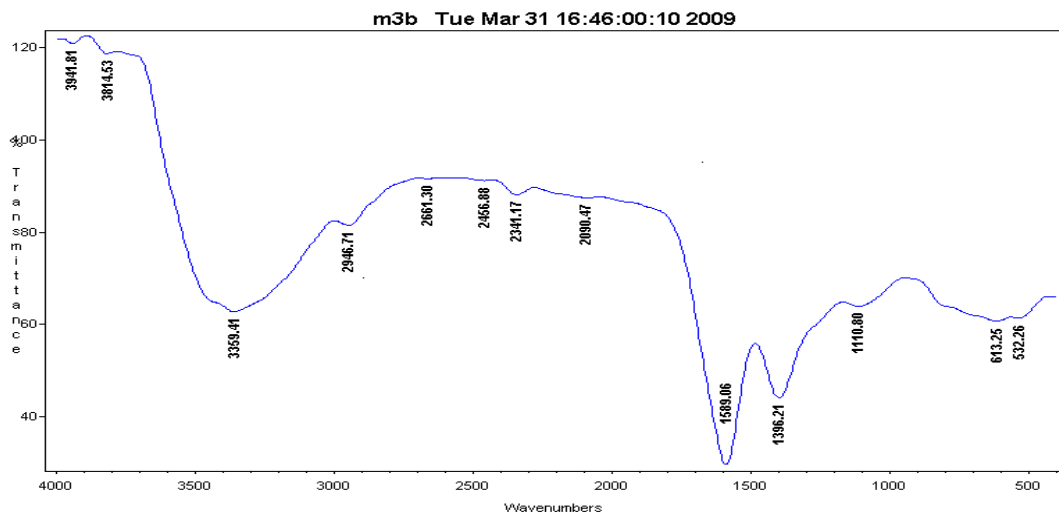
Aún cuando el contenido de carbono en la fracción fúlvica del suelo **CGC** es mayor al del suelo **CGV**, el grado de humificación del primero es mayor, por lo tanto en él existe la posibilidad de una mayor quelatación de aluminio, impidiendo su fácil liberación a la solución y por esto se detecta en ese suelo menor contenido de Al intercambiable

La relación E₄/E₆ hallada mediante espectroscopía ultravioleta-visible (tabla 12) permite corroborar que a mayor valor en esta relación hay menor número de núcleos aromáticos por lo tanto se incrementa la cantidad de cadenas laterales, implicando menor grado de condensación y una menor evolución. Mientras que

valores menores en esta relación sugiere un grado mayor de aromaticidad en su estructura molecular existiendo material húmico más estable con un grado mayor de humificación, por lo tanto este suelo puede considerarse como joven [17,19] igualmente los ácidos húmicos evidencian valores menores a 5 por lo que “se prueba la existencia de una fracción mayor de tamaños moleculares grandes” [38] esto se evidencia en la tabla 12 en donde se aprecia que los AH provenientes de todos los suelos presentan una relación E4/E6 menor a 5. Igualmente se reporta que los AF presentan valores superiores a 4 como se encontró en este trabajo para todos los suelos analizados. En la FF el mayor valor corresponde al suelo del Cauca con sombrero de plátano implicando un mayor contenido de estructuras alifáticas.

- **Espectroscopia IR:** En las figuras 15-22 se muestran los espectros infrarrojos tomados para los ácidos húmicos y las fracciones fúlvicas de cada uno de los suelos, en donde las bandas encontradas no pertenecen a una sola sustancia, por el contrario se evidencia un aglutinamiento de moléculas, ya que estos ácidos no son compuestos químicamente puros, esta técnica es empleada para observar bandas características del grado de condensación y polimerización de cada una de las fracciones fúlvicas y ácidos húmicos extraídos en este trabajo.

Figura15. IR Ácido húmico CGC



Las principales bandas de adsorción para los AH de CGC son:

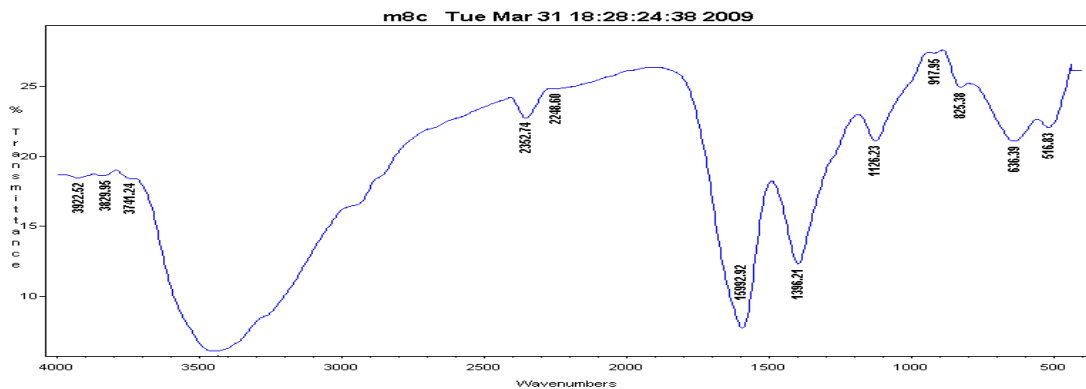
3500 -3100cm⁻¹ banda de absorción ancha y fuerte que hace referencia a la tensión de grupos OH alcohólicos con posibles enlaces de hidrógeno

intermolecular correspondiente a un sistema polimérico (vibración de estiramiento del H), puede aparecer en esta región una banda de N-H libre asociada por los enlaces de hidrógeno, generalmente solapada por la tensión de los grupos OH y su correspondiente vibración del grupo funcional -COOH , 2946.71 cm^{-1} , grupos alifáticos.

1589.06 cm^{-1} tensión de C=C de sistemas aromáticos conjugados en intensidades diferentes o estiramientos asimétricos de grupos carboxílicos y estiramiento aromático C=C, posibles aminas y amidas. 1396.21 cm^{-1} banda medianamente fuerte posiblemente corresponde a flexiones de los O-H fenólicos presentes. 1110.80 cm^{-1} , se asigna al estiramiento C-O de polisacáridos o uniones de componentes polisacáridos y/o impurezas de silicatos Si-O. Como se muestra una leve fuerza e intensidad es posible que dichas impurezas se encuentren en mínimas cantidades.

Las bandas superiores a los 3600 cm^{-1} señalan aún la presencia de arcillas; las bandas que aparecen alrededor de los 600 cm^{-1} son asociados a las impurezas de minerales desconocidos como óxidos o silicatos.

Figura 16. IR Ácido Húmico CGV



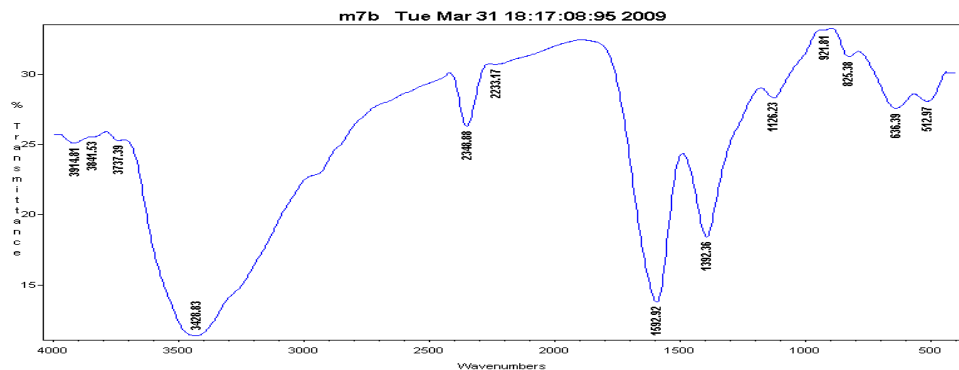
Las bandas observadas en este espectro son muy similares a las del anterior. Sin embargo, para el espectro correspondiente al AH extraído del suelo cultivado con cafeto bajo la sombra de Guamo del Valle del Cauca, se obtuvieron bandas más definidas en la región de 500 a 1000 cm^{-1} . Destacándose leves desplazamientos de bandas como la de 1126.23 cm^{-1} correspondientes al estiramiento C-O de polisacáridos o uniones de componentes polisacáridos y/o impurezas de silicatos Si-O.

La banda entre **3550-3200 cm⁻¹** es más fuerte que en el caso anterior, mostrando posiblemente una mayor presencia de grupos OH alcohólicos con enlaces de hidrógeno intermolecular indicando posiblemente menor aromaticidad por lo tanto menor humificación como se reportó anteriormente para este suelo. También cabe la posibilidad de la presencia de N-H libre asociada por los enlaces de hidrógeno, que generalmente es solapada por la tensión de los grupos OH y su correspondiente vibración del grupo funcional –COOH.

La banda de **2352.74 cm⁻¹** probablemente a KBr, **1599.82 cm⁻¹** es generalmente atribuida a la vibración del C=C aromático; **1396.21 cm⁻¹** banda debida al estiramiento simétrico del grupo COO⁻, **1126.23 cm⁻¹** tensión del C-O y deformación O-H del –COOH y/o a las vibraciones de los enlaces O-Si-O, banda débil a **917.45 cm⁻¹** flexión del C-H aromático fuera del plano, y flexión del C-H aromáticos fuera del plano a **825.38 cm⁻¹**.

Las bandas a **636.39 cm⁻¹** y menores corresponden a impurezas de silicatos y óxidos los cuales hacen parte de la huella digital de cada compuesto o material.

Figura 17. IR Fracción Fúlvica CGC



Para la figura 17 se distinguen las siguientes bandas: **3914.81 - 3737.39 cm⁻¹** se deben a la presencia de vestigios de arcillas. **3428.83 cm⁻¹** vibración de tensión de O-H en fenoles y cadenas alifáticas. **2920 cm⁻¹** Tensión asimétrica de C-H en -CH₃ y -CH₂.

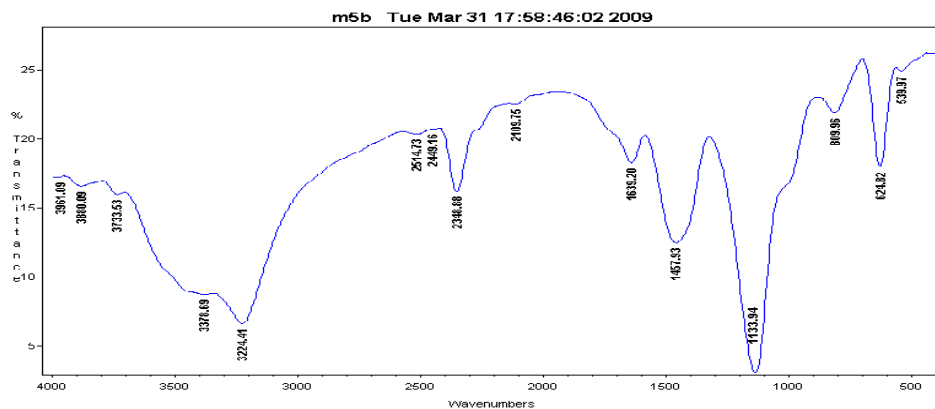
2352.74 cm⁻¹ probablemente por el KBr. **1592.92 cm⁻¹** banda fuerte que puede ser producto de la tensión C=C en anillos aromáticos, tensión asimétrica del -COO⁻, C=O o tensión C=C conjugados con grupos carbonilo u otros dobles

enlaces; **1392.36 cm⁻¹** Flexión del O-H de alcoholes, ácidos carboxílicos y fenoles, o las deformaciones C-H de grupos -CH₂ y -CH₃.

En **1126.23 - 921.81 cm⁻¹** vibraciones valenciales de grupos Si-O de minerales.

Banda **825.38 cm⁻¹** corresponderían a vibraciones del enlace Si-O asociadas a compuestos como: óxidos de silicio amorfo, caolinita o montmorillonita. Por último, señales a **630-620 cm⁻¹** se asocian a vibraciones de los enlaces Al-O-Si de la montmorillonita.

Figura 18. IR Fracción Fúlvica CGV



En la figura 18 son encontradas grandes variaciones con respecto a la fracción fúlvica del suelo Caucaño, se puede apreciar una disminución en la banda de **1457.20 cm⁻¹** correspondiente a flexión del O-H de alcoholes, ácidos carboxílicos y fenoles, o las deformaciones C-H de grupos -CH₂ y -CH₃ sugiriendo, posiblemente un menor carácter aromático.

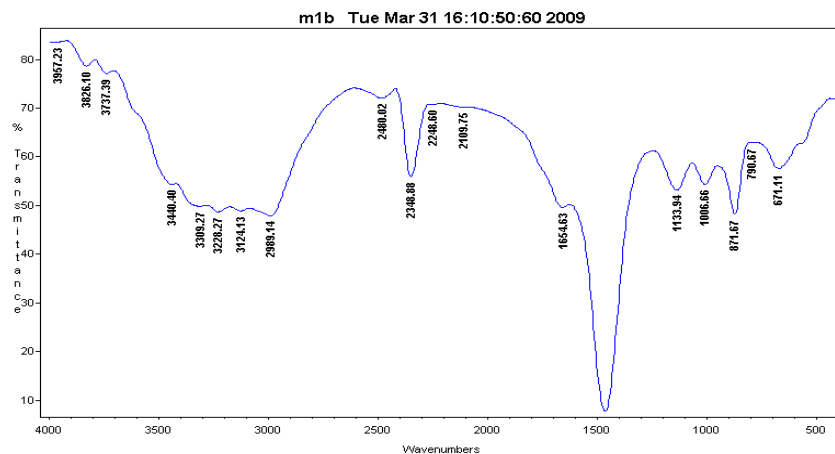
En **1133.94 cm⁻¹** una banda fuerte perteneciente a vibraciones de los enlaces O-Si-O y/o tensión del C-O y deformación O-H del -COOH. Banda **624.82 cm⁻¹** banda medianamente fuerte asociada a vibraciones de los enlaces Al-O-Si de la montmorillonita.

Con respecto a las demás bandas se encuentran similitudes en: una intensa banda alrededor de **3 378.69 cm⁻¹** asociada al estiramiento de radicales OH presentes en grupos funcionales hidroxilados. La banda **3224.41 cm⁻¹** posiblemente solapada, debida al estiramiento del enlace C - H en cadenas

alifáticas. Un pico mediano alrededor de **1457.93 cm⁻¹**, el cual es generalmente atribuido a la vibración del C = C aromático.

El espectro infrarrojo muestra una banda de absorción en la región **3500- 3200 cm⁻¹** referente a una tensión de grupos OH alcohólicos con enlace probablemente de hidrógeno intermolecular de un sistema polimérico, también puede aparecer en esta región el N-H asociado por enlaces de hidrógeno la cual generalmente se solapa con la tensión de los OH. (Figura 19)

Figura 19. IR Ácido Húmico CPC

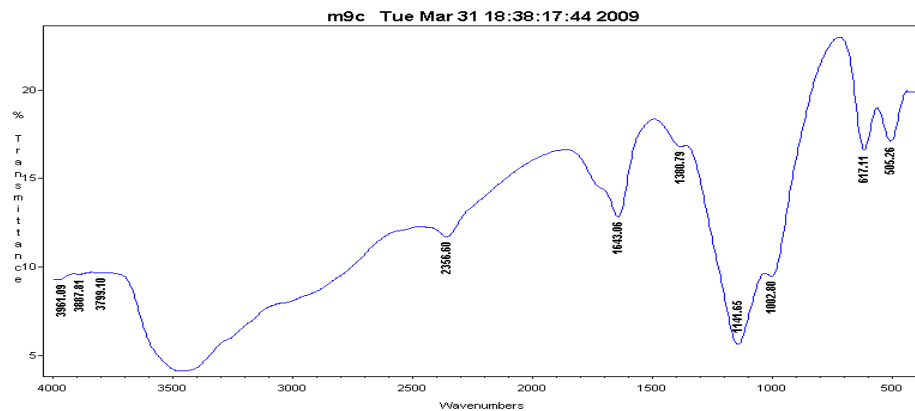


En **2989 cm⁻¹** se encuentra solapada una banda de intensidad débil, la cual sugiere una tensión asimétrica de C-H saturado mostrando estructuras alifáticas como CH₂. Banda débil a **1654 cm⁻¹** de una tensión C=C perteneciente a un sistema aromático conjugado o a un estiramiento asimétrico de grupos carboxílicos ionizados. En la región entre **1500- 1450 cm⁻¹** se observa un pico fuerte bien definido atribuido a la deformación de grupos alifáticos C-H y grupos O-H o al estiramiento de O-H fenólicos.

El espectro infrarrojo de ácidos húmicos del sistema **CPV** (figura 20) muestra una banda ancha y bien definida sobre **3600 -3300 cm⁻¹** generalmente atribuida a estiramientos O-H, en **2356 cm⁻¹** tensión entre C=N; en **1643 cm⁻¹** se genera una banda la cual puede representar tensión C=C en anillos aromáticos, tensión asimétrica del COO-, C=O o tensión de enlaces C=C conjugados con grupos carbonilos u otros dobles enlaces.

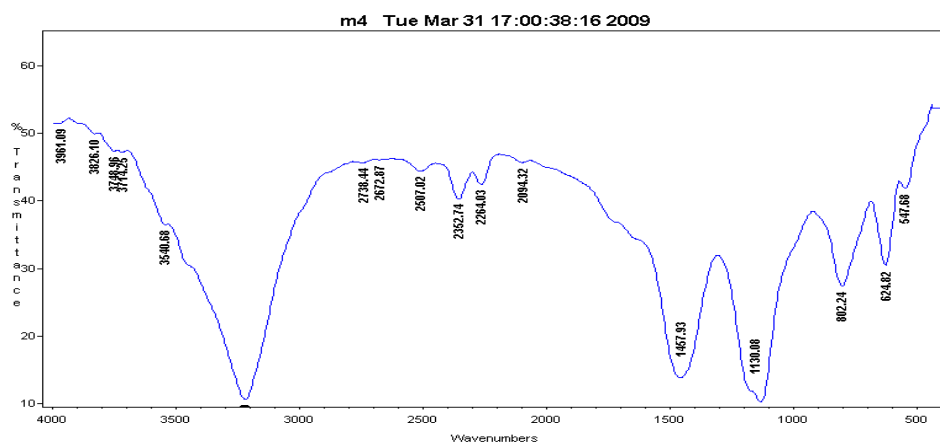
Pico en 1141.6 cm^{-1} puede ser atribuido a estiramientos de C-O en ésteres o polisacáridos y la banda aparentemente solapada en 1002.8 cm^{-1} correspondería a las vibraciones valenciales de grupos Si-O de minerales (figura 20).

Figura 20. IR Ácido Húmico CPV



Se aprecia en las figuras 19 y 20 bandas superiores a los 3600 cm^{-1} las cuales indican la presencia de arcillas; las bandas que aparecen alrededor de los 600 cm^{-1} son asociados a las impurezas de minerales desconocidos como óxidos o silicatos.

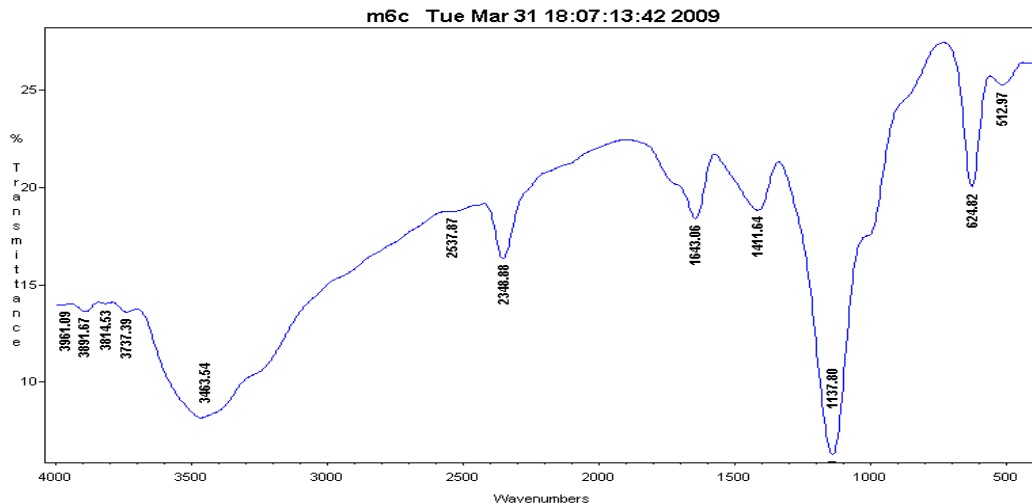
Figura 21. IR Fracción Fúlvica CPC



La figura 21 presenta una banda fuerte en 3200 cm^{-1} asociada con estiramientos de OH de varios grupos funcionales hidroxilados; pequeños picos de intensidad

variable en el rango **2400-2100 cm⁻¹** sugieren tensión de enlaces dobles asignados a C=C o C=N; en **1475 cm⁻¹** banda bien definida correspondiente a la deformación de grupos alifáticos C-H y grupos O-H o al estiramiento de O-H de grupos fenólicos; 1800 cm⁻¹ deformación C-H correspondiente a CH₂

Figura 22. IR Fracción Fúlvica CPV



El espectro infrarrojo de la fracción fúlvica correspondiente al cafeto bajo sombrío de plátano en el Valle del Cauca presenta una banda ancha en **3463.5 cm⁻¹** perteneciente a una vibración de tensión de O-H de fenoles y cadenas alifáticas. Posibles flexiones del O-H de alcoholes, ácidos carboxílicos o deformaciones C-H de grupos CH₂ y CH₃ representado en una banda en **1411 cm⁻¹** y la banda bien definida en **1137.8 cm⁻¹** a estiramiento de enlaces Si-O de impurezas de silicatos.

Los espectros infrarrojos correspondientes a los Ácidos Húmicos extraídos del Cauca (Sombrío Guamo y Plátano) conservan similitud en algunas de sus bandas, sin embargo en la región de **1300 - 1700 cm⁻¹** se observa la mayor diferencia, los AH del suelo con guamo presenta una mayor banda correspondiente a vibraciones de tensión C=C, indicando un posible alto grado de polimerización para estos ácidos.

Comparando los IR de AH en el Valle del Cauca (sombra Guamo y Plátano), se observan semejanzas, sin embargo para el cultivo bajo la sombra de Plátano se destaca un banda amplia a **1146 cm⁻¹**, la cual corresponde a estiramientos de C-O en ésteres o polisacáridos, deformación O-H del -COOH, como también vibraciones de los enlaces O-Si-O y/o tensión del C-O, contrario a lo mostrado

con la sombra de Guamo, donde una banda fuerte en **1592 cm⁻¹** sugiere tensión de C=C en un sistema aromático conjugado o a estiramiento asimétrico de grupos carboxílicos ionizados.

Respecto a las fracciones fúlvicas extraídas de la materia orgánica humificada para los suelos del Cauca, puede diferirse la presencia tanto de bandas aromáticas como alifáticas siendo desplazadas a valores más bajos, se nota un cambio en la banda a **3400 cm⁻¹** para el espectro IR en las fracciones fúlvicas de Café bajo sombra de guamo perteneciente a vibración de tensión de O-H en fenoles y cadenas alifáticas más pronunciadas con respecto a la banda en el Café Plátano. Los suelos del Valle del Cauca presentan el mismo comportamiento, sin embargo las bandas para el cultivo de plátano en **1457 y 1130 cm⁻¹** son más definidas en comparación con las del sombrío bajo guamo. En todas las fracciones fúlvicas se nota la ausencia de una señal a **1720 cm⁻¹** típica para estiramientos C=O de grupos carboxílicos y carbonilos presente en este tipo de compuestos.

Los espectros presentan en general bandas anchas, donde se observan señales comunes de IR para las muestras de ácidos húmicos y fracción fúlvica en los diferentes suelos, en donde las distintas sustancias húmicas comparten grupos estructurales incluyendo: OH fenólicos y alifáticos, carbonilo y carboxilo correspondiente a la señal más ancha de los espectros alrededor de **3400 cm⁻¹**, además posible aromaticidad y uniones covalentes en unidades alifáticas, los cuales concuerdan con los espectros infrarrojos presentados por trabajos anteriores ácidos húmicos Caucaños. ^[17, 19] Es de aclarar que bandas entre **2900 a 2926 y 2850 a 2855 cm⁻¹** son característicos para vibraciones de estiramiento para grupos alifáticos C-H, no se aprecian claramente por posibles solapamientos por grupos OH.

5.3 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE RETENCIÓN DEL FÓSFORO POR PARTE DE LAS SUSTANCIAS HÚMICAS MEDIANTE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Con el propósito de evaluar la adsorción de P en las sustancias húmicas correspondientes a cada suelo, se efectuó la extracción de estas sustancias húmicas y se evaluó en ellas posteriormente su máxima capacidad de adsorción, mediante el empleo de Isotermas de adsorción aplicando las ecuaciones 1 a 3 correspondientes a Langmuir y Freundlich.

5.3.1. Cinética de retención de fósforo en los suelos

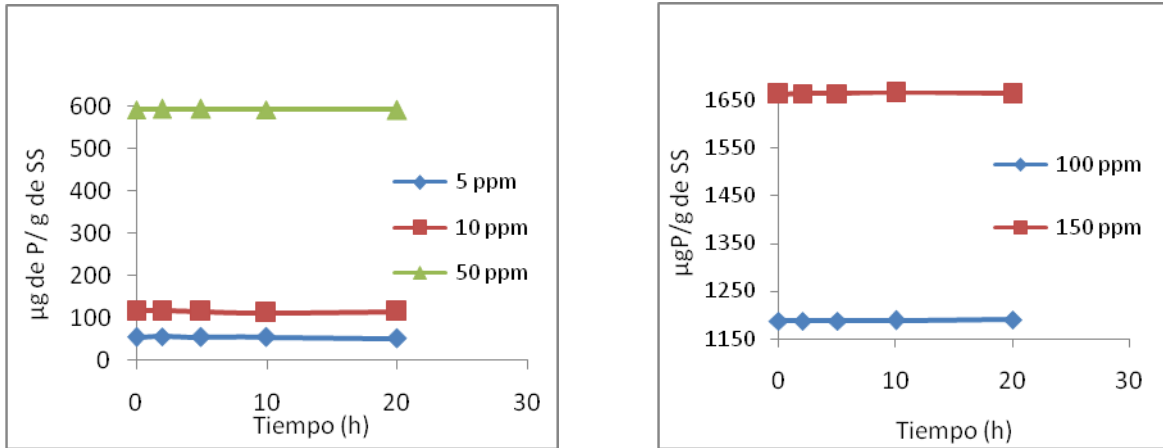
Para obtener las isotermas, es necesario elaborar inicialmente cinéticas de adsorción, con el propósito de establecer el tiempo de equilibrio, incubando los suelos con soluciones de determinada concentración de fósforo.

Las soluciones suministradas se determinaron teniendo en cuenta la eficiencia o la aprovechabilidad del P cuando llega al suelo, la dosis aplicable por la mayoría de agricultores de la región y para tal fin se suministran concentraciones de: 5, 10, 50, 100, y 150 ppm. Los resultados de estas cinéticas se relacionan en las tablas 13 - 14 y las figuras 23 a 24. Para una mayor comprensión de las gráficas se optó por agrupar las concentraciones más bajas (5 a 50 ppm) en una sola figura, y en otra las concentraciones restantes, para los suelos 1 y 2. Las cinéticas de los suelos 3 y 4 se relacionan en las tablas 18 a 19, y las figuras 26 a 39.

Tabla 13. Fósforo adsorbido en material humificado proveniente del suelo CGC

Fósforo suministrado (ppm)	Fósforo suministrado ($\mu\text{g/g}$ de suelo seco)	Fósforo adsorbido ($\mu\text{g/g}$ de suelo seco)				
		Tiempo de incubación				
		0 h	2 h	5 h	10 h	20 h
5	59.69	54,17	55,22	54,25	54,17	51,34
10	119.62	115.31	115,23	114,50	111.90	113,77
50	598.30	592.53	593,26	593,01	592,69	591,72
100	1194.95	1187,65	1187,89	1187,49	1188.46	1190,40
150	1672.43	1661.54	1663.35	1663.12	1665.08	1662.44

Figura 23. Cinética retención de Fósforo en material humificado proveniente del CGC



En el Suelo **CGC** (tabla 13 y figura 23) se observa desde el tiempo cero de incubación que el fósforo suministrado en forma de KH_2PO_4 es fuertemente retenido para la mayoría de las dosis aplicadas, sin observarse cambios apreciables en función del tiempo de análisis. No obstante para la última dosis (150 ppm) el suelo presenta una ligera desorción de P a las 20 horas. Esto indicaría que ocurre una liberación de fósforo a la solución del suelo después de una máxima retención, revelando grupos fosfato retenido en los sitios de intercambio aniónico, estos lugares son saturados impidiendo así la retención de nuevos grupos por procesos de repulsión, pasando de esta manera a la solución del suelo. Además esta interacción afecta también las fuerzas de adsorción más débiles, por lo cual se desplaza el equilibrio hacia la solución del suelo. Hay demasiados iones H_2PO_4^- saturando los coloides y a su vez generándose una competencia con iones Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , por su exceso, pero al final se obtiene el equilibrio de adsorción.

Sin embargo, la estadística revela que no hay diferencia significativa en la cantidad de P adsorbido en función del tiempo para las diferentes dosis aplicadas (ANOVA de un factor y prueba de comparación múltiple Tukey, anexo 3, sig=1) indicando de esta manera que el equilibrio de adsorción ha sido alcanzado en el tiempo de estudio.

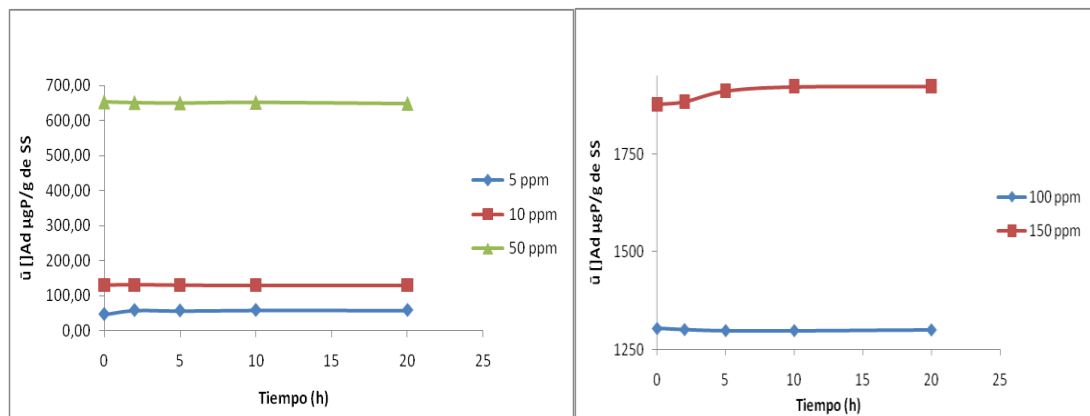
Con base en las consideraciones anteriores se seleccionó el tiempo de 20 horas para realizar la respectiva isoterma en este suelo.

En la tabla 14 y figura 24 se presentan los resultados de la adsorción de P por parte de las SH provenientes del suelo CGV.

Tabla 14. Fósforo adsorbido en material humificado proveniente del suelo CGV

Fósforo suministrado (ppm)	Fósforo suministrado ($\mu\text{g/g}$ de suelo seco)	Fósforo adsorbido ($\mu\text{g/g}$ de suelo seco)				
		0 h	2 h	5 h	10 h	20 h
5	65.03	47.40	58.62	57.57	59.02	58.89
10	130.26	130.41	130.78	130.35	130.04	130.09
50	651.04	653.06	651.24	650.27	651.76	648.88
100	1300.14	1303.65	1300.73	1298.21	1298.09	1300.03
150	1938.10	1876.07	1883.03	1910.99	1922.02	1922.81

Figura 24. Cinética retención de Fósforo en material humificado proveniente del suelo CGV



Para el suelo CGV el comportamiento es muy similar al suelo 1 CGC, hay una fuerte adsorción de P en todas las dosis suministradas, sin observar cambios apreciables en función del tiempo.

La diferencia entre los dos suelos radica en la cinética a 150 ppm, ya que en el suelo CGV no se aprecia desorción al tiempo de 20 horas indicando presencia de mayores sitios de retención de P por lo tanto menor grado de humificación como se evidenció anteriormente.

Sin embargo, lo mismo que en el caso del suelo CGC, el análisis estadístico ANOVA de un Factor y Prueba de comparación múltiple de Tukey muestran que no hay diferencia significativa entre los datos de adsorción de P en función del tiempo (Sig 1, anexo 3)

En la tabla 15 y figura 25 se reportan los valores del fósforo adsorbido y su correspondiente porcentaje de retención, en las concentraciones de equilibrio obtenidas a partir de las cinéticas.

Tabla 15. Fósforo adsorbido y porcentaje de retención, para las concentraciones en equilibrio de los suelos CGC y CGV

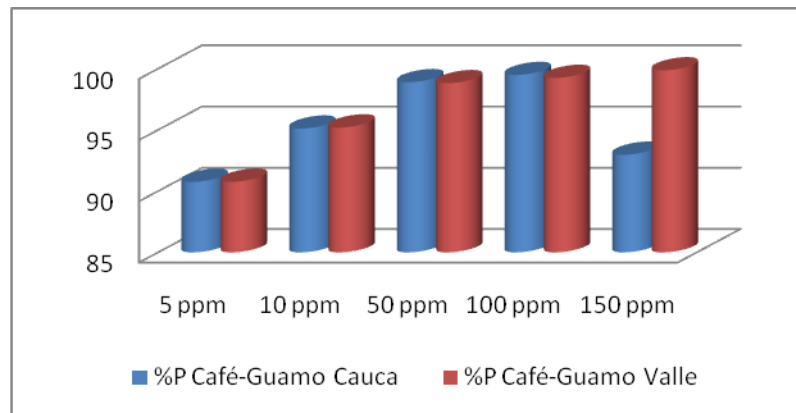
Fósforo suministrado (ppm)	CGC		CGV	
	Fósforo adsorbido (µg P/g suelo)	Retención de Fósforo %	Fósforo adsorbido (µg P/g suelo)	Retención de Fósforo %
5	54.17	90.76	59.02	90,77
10	113.77	95.11	123.84	95,20
50	591.72	98.90	664.10	98.82
100	1187.49	99.49	1290.30	99,25
150	1665.16	92.97	1922.81	99,87

En la figura 25 y tabla 15 se puede apreciar que en todo el rango de dosis suministradas hasta 100 ppm la retención de P en los dos suelos es superior al 90% incrementando a medida que se aumenta la dosis. En el caso de la dosis de 150 ppm se presenta un ligero aumento en la retención del P por parte de las sustancias húmicas provenientes del suelo CGV, mientras que el suelo CGC se observa una ligera disminución. Esto indicaría una desventaja en el suelo CGV cuando se agregan fertilizantes de alta solubilidad.

Si se tiene en cuenta el grado de humificación se deduce que el suelo CGC presenta menor índice de humificación que el suelo CGV, pero los AH del CGC son más condensados que los del CGV, por lo tanto, tendrán menos cadenas

alifáticas y de esta manera menos posibilidad de cargas positivas superficiales y así menor capacidad de retención por intercambio aniónico.

Figura 25. Porcentaje de retención de fósforo en el equilibrio de las SH provenientes de los suelos CGC y CGV

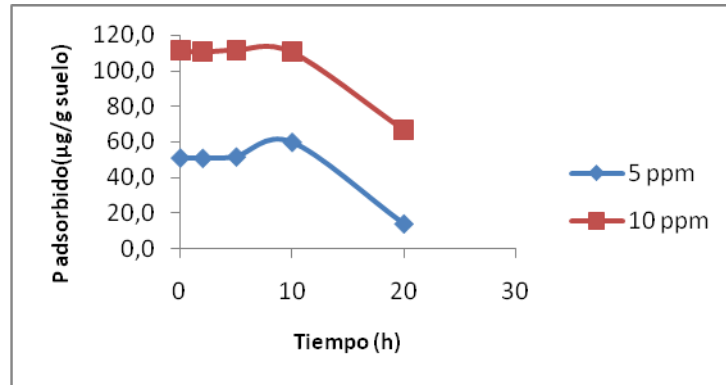


En la tabla 16 y 17 se relacionan los valores de fósforo adsorbido en función del tiempo, en las sustancias húmicas provenientes de los suelos 3CPC y 4 CPV respectivamente.

Tabla 16. Fósforo adsorbido en material humificado proveniente del suelo CPC

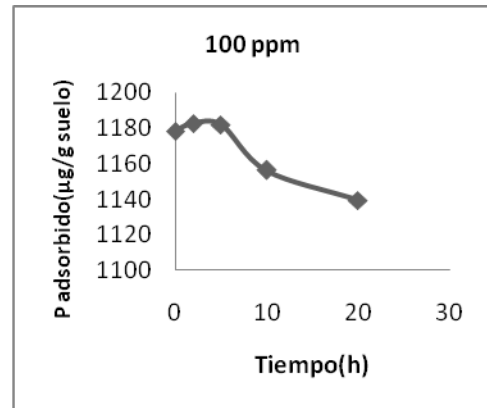
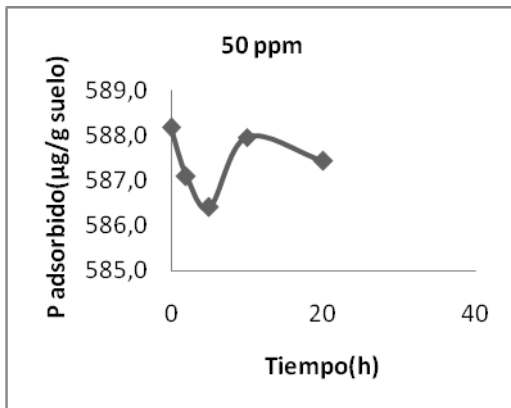
Fósforo suministrado (ppm)	Fósforo suministrado ($\mu\text{g/g}$ de suelo seco)	Fósforo adsorbido ($\mu\text{g/g}$ de suelo seco)				
		0 h	2 h	5 h	10 h	20 h
5	59.63	51.05	50.85	51.64	59.89	13.70
10	119.29	110.98	110.27	111.23	110.19	66.51
50	596.16	588.17	587.10	586.41	587.96	535.26
100	1193.58	1178.56	1182.79	1181.90	1156.27	1139.35
150	1790.45	1765.70	1766.94	1770.12	1773.37	1779.36

Figura 26. Cinética retención de Fósforo en material humificado proveniente del suelo CPC, fortificado con 5 y 10 ppm de P



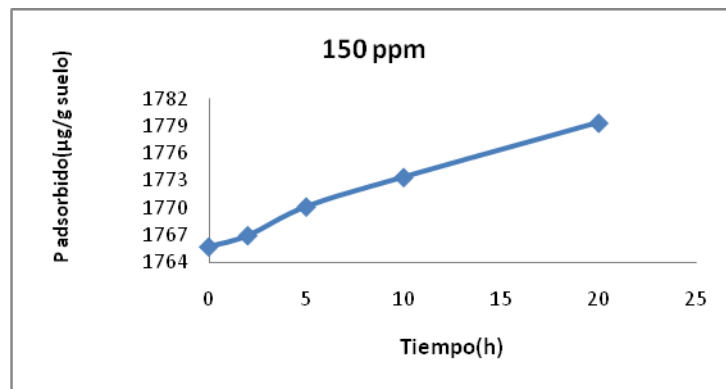
El dopaje de las sustancias húmicas del suelo CPC con 5 ppm y 10 ppm de fósforo los grupos fosfatos son adsorbidos en la superficie de las partículas del suelo, alcanzando un máximo porcentaje de adsorción entre 5 horas y 10 h de incubación, los sitios de adsorción han sido ocupados casi en su totalidad, el ion fosfato afecta la actividad superficial de las arcillas incrementándose continuamente las cargas negativas, por eso en las horas siguientes el fósforo empieza a ser desorbido hacia la solución del suelo con el fin de mantener un equilibrio entre las cargas generadas en los bordes de las micelas y la solución del suelo (figura 26).

Figura 27. Cinética retención de fósforo en material humificado proveniente del suelo CPC. Fortificado con 50 y 100 ppm de P



Al disminuir los sitios de adsorción la cantidad de fósforo suministrada (50 ppm) es retenida en menor proporción hasta alcanzar un máximo en 10 horas (figura 27), en este punto las monocapas formadas por los iones fosfato sobre el adsorbente no son capaces de retener a sus semejantes, en consecuencia la solución comienza a equilibrarse (aproximadamente entre 15 y 20 horas). Al duplicar la concentración a 100 ppm se da una aparente mayor adsorción en 5h seguidas de una pequeña liberación del ión a la solución aumentando las cargas negativas en la superficie del coloide, hasta alcanzar un equilibrio.

Figura 28. Cinética retención de fósforo en material humificado proveniente del suelo CPC. Fortificado con 150 ppm de P



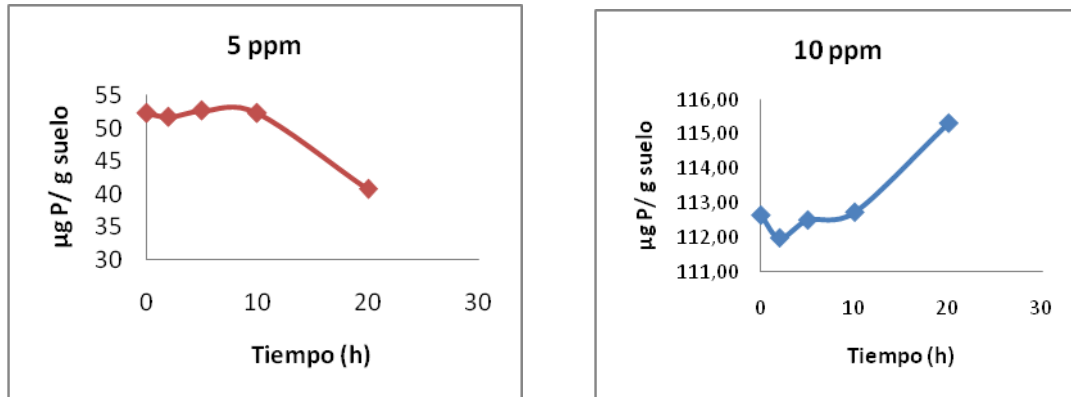
En esta figura se evidencia la continua y constante adsorción de fósforo por parte de las sustancias húmicas del suelo CPC a una concentración alta, se generan continuamente sitios aptos para la adsorción del fósforo, no se aprecia un tiempo de equilibrio.

El análisis estadístico sin embargo muestra que no hay diferencia significativa en la adsorción de P en función del tiempo para estos dos tipos de suelo (ANOVA y TUKEY Sig 1 Anexo 3 tabla 14)

Tabla 17. Fósforo adsorbido en material humificado proveniente del suelo CPV

Fósforo suministrado (ppm)	Fósforo suministrado ($\mu\text{g/g}$ de suelo seco)	Fósforo adsorbido ($\mu\text{g/g}$ de suelo seco)				
		0 h	2 h	5 h	10 h	20 h
5	59.99	52.33	51.66	52.63	52.33	40.74
10	119.93	112.64	111.98	112.50	112.73	115.32
50	599.27	592.28	591.10	590.05	591.46	592.80
100	1197.89	1185.57	1185.28	1185.19	1189.72	1191.43
150	1797.38	1774.38	1769.11	1778.23	1782.76	1789.06

Figura 29. Cinética retención de fósforo en material humificado proveniente del suelo CPV. Fortificado con 5 y 10 ppm de P



Cuando las SH provenientes del suelo CPV son fortificadas con 5 ppm de KH_2PO_4 se observa una gran retención de fósforo hasta 10 horas, seguidas de una abrupta liberación de este elemento a la solución del suelo, en donde los grupos fosfato retenidos en los sitios de intercambio aniónico saturan dichos sitios impidiendo así la retención de nuevos grupos. Al duplicar la concentración de KH_2PO_4 (10 ppm) el comportamiento de la curva también indica una gran retención de P y al contrario del caso anterior, se incrementa la retención al pasar de 10 a 20 horas de incubación. Igual comportamiento se detecta en la curva cuando la concentración suministrada es de 50 ppm (figura 30). En estas dos

últimas cinéticas no se logra alcanzar el equilibrio en la solución hasta un tiempo de 20 horas.

Figura 30. Cinética retención de Fósforo en material humificado proveniente del suelo CPV. Fortificado con 50ppm de P

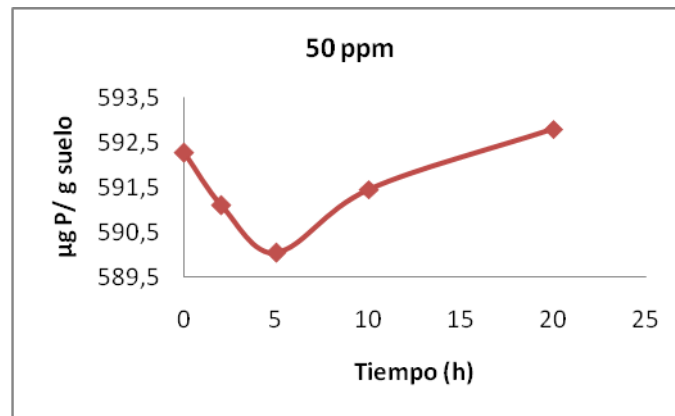
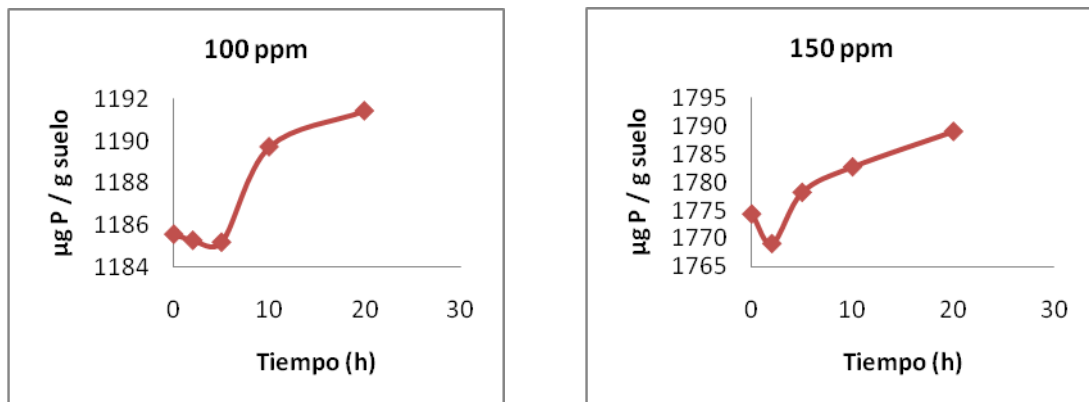


Figura 31. Cinética retención de Fósforo en material humificado proveniente del suelo CPV. Fortificado con 100 y 150ppm de P



Las cinéticas presentadas en la figura 31 (100 ppm y 150 ppm) desarrollan un carácter asintótico en la curva, en ellas se evidencia el aumento en la adsorción del ion fosfato en función del tiempo, de ahí que se pueda tomar como máximo punto de adsorción el identificado a 20 horas, aunque teniendo en cuenta el comportamiento de las curvas anteriores puede afirmarse que al seguir incrementando el tiempo de incubación, esta solución alcanzaría su equilibrio.

En la tabla 18 y figura 32 se reportan los valores del fósforo adsorbido y su correspondiente porcentaje de retención, en las concentraciones de equilibrio obtenidas a partir de las cinéticas.

Generalizando, el comportamiento en las curvas para las cinéticas de retención en los suelos de tipo Andisol, concuerdan con los resultados reportados en trabajos anteriores, en donde la adsorción de PO_4^{2-} puede depender de la concentración de alófanos en el suelo. [26]

El análisis estadístico sin embargo muestra que no hay diferencia significativa en la adsorción de P en función del tiempo para estos dos tipos de suelo (ANOVA Y TUKEY Sig 1 Anexo 3 tabla 16)

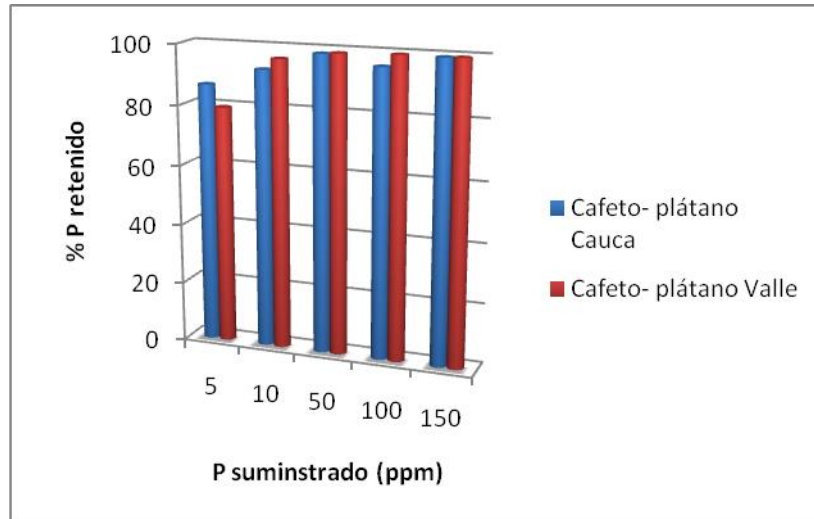
Tabla 18. Fósforo adsorbido y porcentaje de retención de fósforo, para la concentración en equilibrio de los suelos CPC y CPV

Fósforo suministrado (ppm)	Café-plátano Cauca (Suelo 3)		Café-plátano Valle del Cauca (suelo 4)	
	Fósforo adsorbido ($\mu\text{g P/g}$ suelo)	% Retención de Fósforo	Fósforo adsorbido ($\mu\text{g P/g}$ suelo)	% Retención de Fósforo
5	52.09	86.60	47.61	79.36
10	110.42	92.45	115.32	96.16
50	587.43	98.54	592.8	98.92
100	1139.35	95.46	1191.43	99.46
150	1779.36	99.38	1789.06	99.54

Al comparar los porcentajes de adsorción de las sustancias húmicas pertenecientes a los suelos cultivados con cafeto bajo sombrío plátano se aprecian porcentajes de adsorción cercanos entre ellos, sin embargo, en suelo CPC la adsorción es ligeramente inferior a la del suelo CPV a medida que aumenta la dosis de P suministrada

Este comportamiento en las sustancias húmicas del suelo **CPC** puede ser atribuido al tratamiento dado al suelo con un bioabono, el cual estimula el incremento de la actividad microbiana en la superficie (profundidad 0-10 cm), aumentando la cantidad de ácidos orgánicos y la competencia por complejar iones como Al.

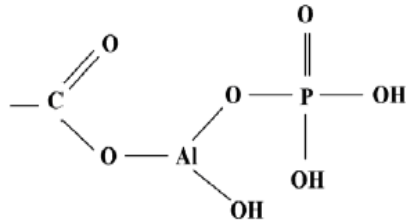
Figura 32. Retención de fósforo en el equilibrio. Sustancias húmicas de los suelos CPC y CPV



Considerando los cuatro suelos estudiados se puede inferir la influencia del sombrío sobre la retención de P por parte de las SH, ya que cuando la sombra es guamo la adsorción ocurre prácticamente desde el tiempo inicial, sin existir apreciable liberación en el tiempo de estudio, mientras que cuando el sombrío es de plátano, se aprecia liberación de P entre 10 y 20 horas en todas las dosis suministradas, para el suelo del Cauca y a dosis pequeñas para el suelo del Valle, esto se puede correlacionar con el grado de humificación que es superior con este sistema de sombrío.

En general se considera que la fijación del fósforo en Andisoles ocurre solamente en las superficies activas del alófono. Los mecanismos de fijación de fósforo en el alófono incluyen procesos como quimiadsorción, desplazamiento de silicio estructural y precipitación. Sin embargo, se ha reconocido la importancia de los complejos humus-Al en este proceso. La fracción humus en Andisoles forma fácilmente complejos con metales como el aluminio ^[39]. El carbono atrapado en estos complejos es inactivo y deja de ser parte del carbono activo de la fracción orgánica como se muestra en la figura 33. Por otro lado, los grupos hidroxilo combinados con él aluminio acomplejado entran en reacciones de intercambio de ligandos con HPO_4^{2-} y H_2PO_4^- ^[40].

Figura 33. Representación esquemática de la fijación de fósforo en los complejos humus-Al



5.3.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE FÓSFORO EN LOS SUELOS.

Dada la gran importancia de los fenómenos de adsorción, se realizan las figuras correspondientes a las tendencias de adsorción para cada una de las sustancias húmicas provenientes de los suelos **CGC** y **CGV** (figuras 34 y 35) suelos **CPC** y **CPV** (figuras 36 y 37), los valores se relacionan en las tablas 19 a 22 respectivamente.

Posteriormente se aplican tratamientos matemáticos con el fin de obtener las isotermas en cada una de las sustancias húmicas extraídas de cada suelo, con el propósito de determinar la máxima capacidad de adsorción, así como su máxima energía de retención.

Tabla 19. Valores para el Fenómeno de adsorción e Isotherma de Langmuir, para las sustancias húmicas del suelo CGC

Fósforo suministrado (µg/g suelo)	C (µg P /mL)	X (µg P /g suelo)	C/X (g suelo /mL sln)
59.69	0.46	54.17	0.0085
119.62	0.49	113.77	0.0043
598.30	0.55	591.72	0.00093
1194.95	0.62	1187.49	0.00052
1672.43	0.65	1665.16	0.00039

Figura 34. Tendencia de Adsorción para las sustancias húmicas del suelo CGC

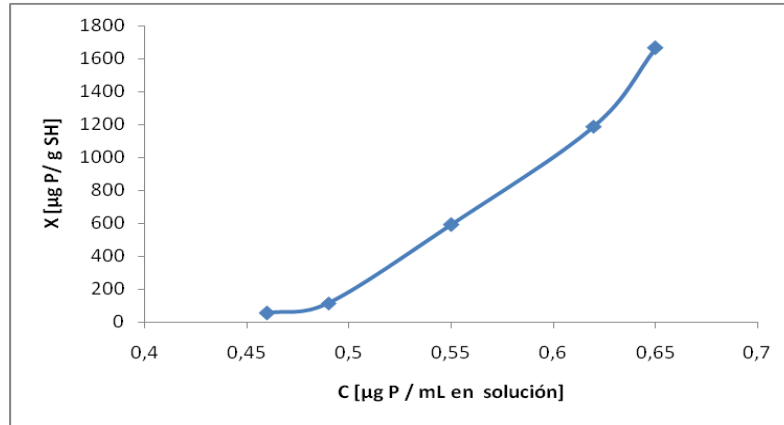


Tabla 20. Valores para el Fenómeno de Adsorción e Isoterma de Langmuir para las sustancias húmicas provenientes del suelo CGV

Fósforo suministrado (µg/g suelo)	C (µg P /mL)	X (µg P /g suelo)	C/X (g suelo /mL sln)
65.03	0.46	59.02	0.00779
130.26	0.49	123.84	0.00396
651.04	0.53	664.10	0.00082
1300.14	0.76	1290.30	0.00059
1938.10	1.24	1922.81	0.00064

En las figuras 34-35 se representan los fenómenos de adsorción para las sustancias húmicas provenientes de los suelos **CGC** y **CGV** respectivamente. La primera presenta una tendencia del tipo III, en donde la formación de una curva convexa sugiere una relación directa entre la cantidad de fósforo aplicado y la retención por parte de las sustancias húmicas del suelo, implicando una mayor fuerza de retención del ión fosfato hacia sus semejantes ^[1]. En la figura 35 la tendencia es del tipo I, la forma cóncava adoptada por la curva señala la ocupación de los sitios de adsorción, en donde el ión fosfato difícilmente puede seguir siendo adsorbido por la superficie de las sustancias húmicas.

Figura 35. Tendencia de Adsorción para las sustancias húmicas provenientes del suelo CGV

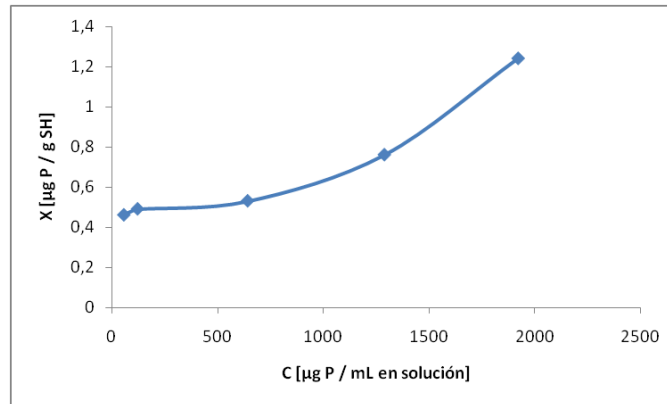
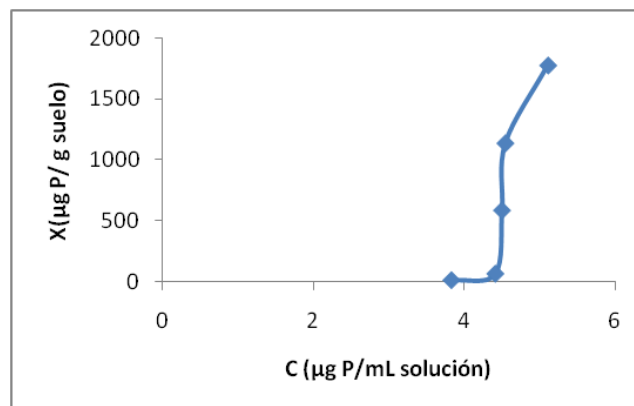


Tabla 21. Valores para el Fenómeno de Adsorción e Isotherma de Langmuir para las sustancias húmicas del suelo CPC

P suministrado (µg /g suelo)	C (µg P /mL)	X (µg P /g suelo)	C/X (g suelo /mL sln)
52.09	3.83	13.7	0.280
110.42	4.41	66.51	0.066
587.43	4.50	587.43	0.008
1139.35	4.54	1139.35	0.004
1779.36	5.11	1779.36	0.003

Figura 36. Tendencia de Adsorción para las sustancias húmicas del suelo CPC

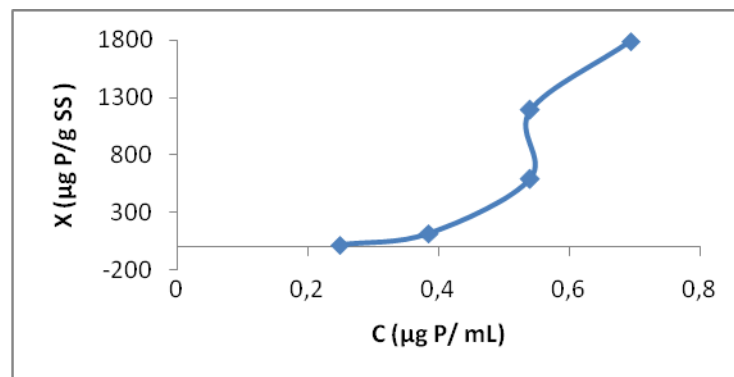


La tendencia de adsorción en las sustancias húmicas provenientes del suelo **CPC** demuestra una velocidad de adsorción rápida y constante de ahí la inclinación de la curva, ajustándose posiblemente al tipo V ^[1]. Por lo tanto no se identifica fácilmente un máximo de adsorción.

Tabla 22. Valores para el Fenómeno de Adsorción para las sustancias húmicas provenientes del suelo CPV

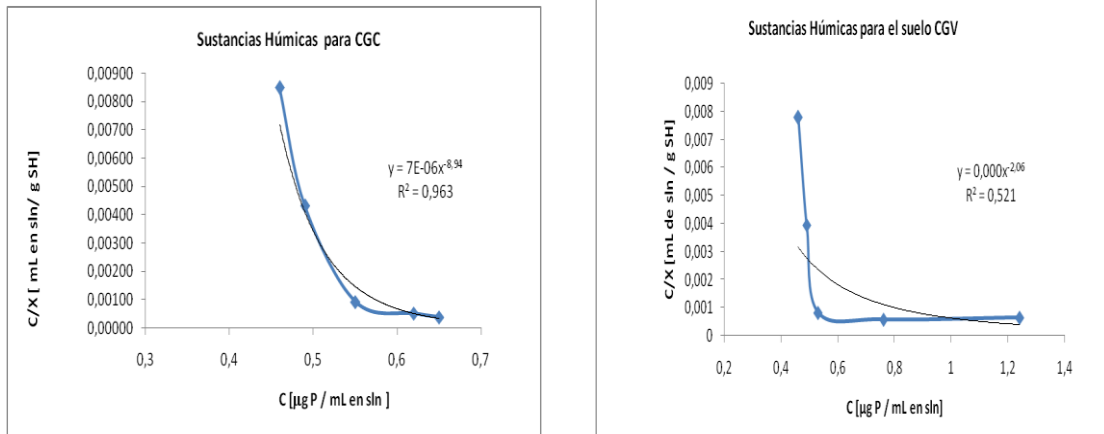
P suministrado ($\mu\text{g/g}$ suelo)	C ($\mu\text{g P/mL}$)	X ($\mu\text{g P/g}$ suelo)
47.64	0.248	15.79
115.32	0.385	115.32
592.8	0.540	592.80
1191.43	0.540	1191.43
1789.06	0.694	1789.06

Figura 37. Tendencia de Adsorción para las sustancias húmicas provenientes del suelo CPV



La curva generada muestra un proceso de adsorción, en donde la creación de nuevos sitios se evidencia por la formación de dos regiones a lo largo de la curva, en la primera parte aumenta la velocidad de adsorción de ahí su forma convexa para luego pasar a una curva cóncava al máximo. ^[1] En esta tendencia de adsorción, no se aprecia un equilibrio, la superficie de adsorción en las sustancias húmicas no es homogénea (figura 37).

Figura 38. Isoterma de Langmuir para las sustancias húmicas de los suelos CGC Y CGV



Claramente se observa en la figura 38 que los datos de adsorción de fósforo por parte de las SH provenientes de los suelos (CGC y CGV) no se ajustan al modelo tradicional lineal de la isoterma de Langmuir, puesto que presentan una forma potencial con un alta correlación $R^2 = 0.963$ para el primero de ellos y baja para el segundo con $R^2 = 0.521$. Es posible que el equilibrio de adsorción no haya sido alcanzado en el tiempo establecido en este experimento, sin embargo en dicho tiempo la adsorción observada es superior al 90%.

Si se tiene en cuenta otro método de linealización como el de Scatchard, cuya ecuación corresponde a $x/c = bK - xK$, los resultados de la adsorción de este suelo se ajusta al modelo lineal como se observa en la figura 39. De allí se obtienen los valores de K (constante de adsorción-desorción) de 1.5187 y b (máxima capacidad de adsorción como 54.90 para las sustancias húmicas del suelo **CGC**.

Para las SH del suelo **CGV** no se observa una tendencia lineal por el contrario su forma se ajusta a una curva polinómica como se evidencia en la figura 40 indicando que el suelo no ha alcanzado el tiempo de equilibrio, por lo tanto se hace necesario un posterior análisis con un tiempo más prolongado para determinar así los valores de las constantes K y b , para estas sustancias húmicas.

Figura 39. Isoterma de Langmuir linealizada para las sustancias húmicas del suelo CGC método Scatchard

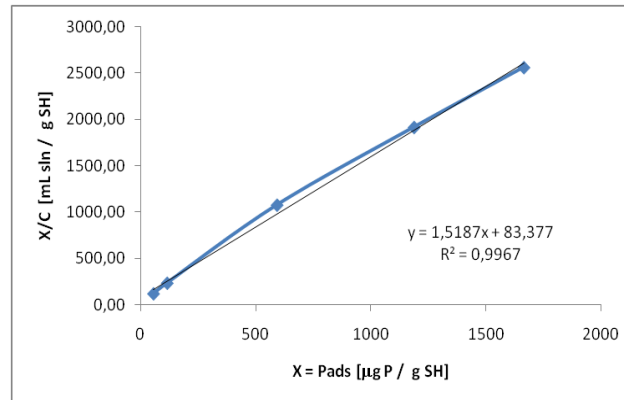
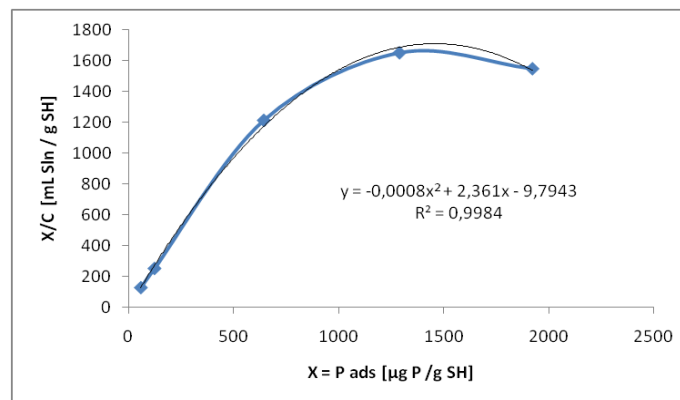


Figura 40. Isoterma de Langmuir linealizada para el segundo suelo (CGV), método Scatchard



En este trabajo se decidió realizar una modificación a la ecuación de Freundlich (ecuación 6) con el fin de determinar si el fenómeno de adsorción se ajusta a este tipo de isoterma para los suelos **CGC** y **CGV** (anexo tablas 7 y 8)

Como se puede notar el valor de la afinidad **k** para el sistema **CGC** (tabla 23 y figura 41), es realmente grande mostrando con este valor la relación existente entre la capacidad de adsorción del fósforo por parte de las sustancias húmicas presente en dicho suelo. El valor de **n** se relaciona con la fuerza en que las sustancias húmicas adsorben al fósforo y con la distribución de los sistemas

energéticos del adsorbente indicando así que con poca energía se alcanza la capacidad de adsorción.

En las sustancias húmicas del suelo **CGV** no muestran una tendencia lineal satisfactoria, comprobando una vez más como estas no han alcanzado el punto de equilibrio con lo cual la adsorción no se hace homogénea, por ende los valores encontrados serían aproximaciones no reales para las constantes de máxima capacidad de adsorción y energía de retención. De esta manera se aprecia que para las SH del suelo **CGV** los fenómenos de adsorción no se ajustan a ninguno de los modelos matemáticos empleados.

Figura 41. Isoterma de Freundlich modificada para el suelo CGC y CGV

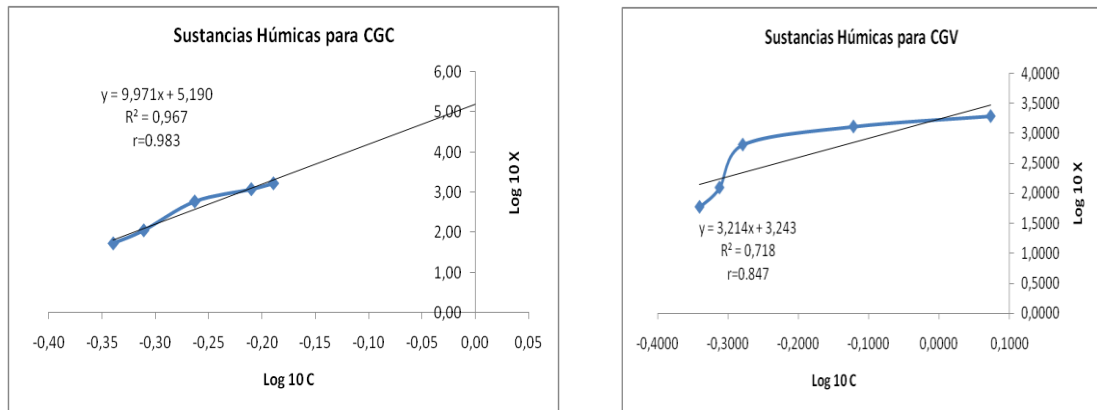


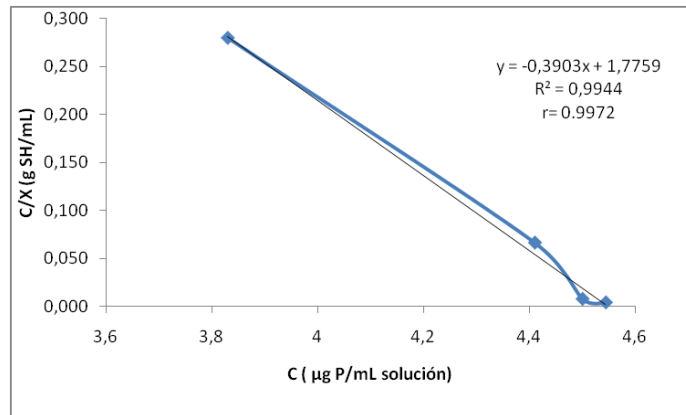
Tabla 23. Valores n, K y r para Freundlich modificada en los suelos CGC y CGV

Suelo	n	K	r
CGC	0.1003	154881.66	0.983
CGV	0.3111	1749.85	0.847

El fenómeno de adsorción de las SH provenientes del suelo **CPC** se ajusta a la forma de la ecuación linealizada de Langmuir pero no convencionalmente, puesto que se obtiene una pendiente negativa, indicando que a medida que aumenta la concentración de P en la solución de equilibrio aumenta también la adsorción del mismo. El significado de esta forma puede interpretarse de tal manera que las SH de este suelo adsorben el P con una energía baja y por esto lo van liberando a la solución del suelo, es decir hay un permanente equilibrio entre el proceso de adsorción –desorción, factor favorable para la nutrición de las plantas y evitar

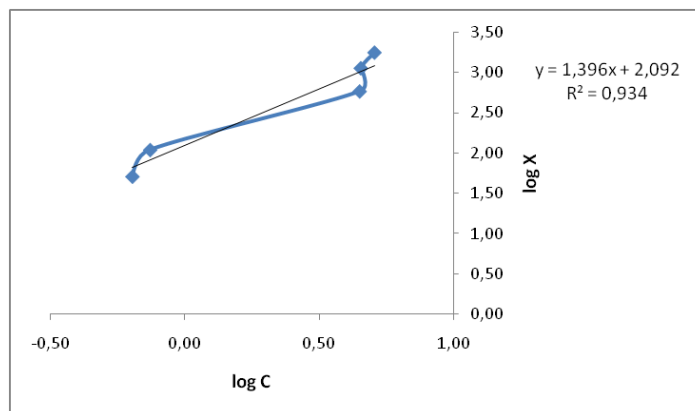
problemas de contaminación por procesos de lixiviación con la consecuente eutrofización. (Figura 42)

Figura 42. Isoterma de Langmuir linealizada para las sustancias húmicas del suelo CPC



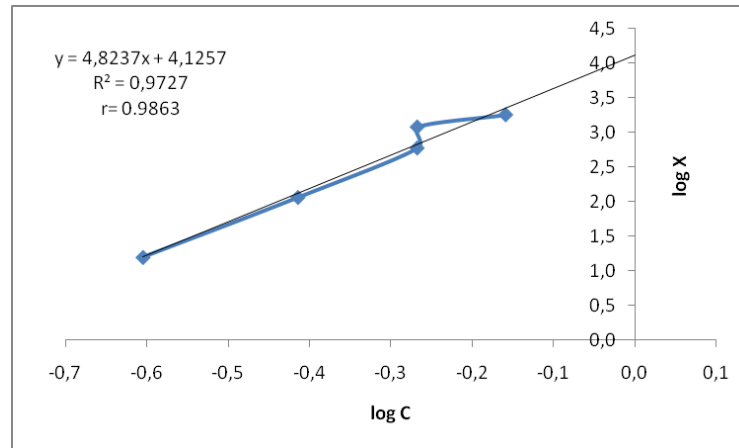
De la ecuación de la gráfica se deduce que el valor de K es $-0.217\text{mL}/\mu\text{g P}$ corresponde a la energía de adsorción, mostrando que este proceso es exotérmico que como se manifestó anteriormente es un valor bajo. El valor de $b = -2.562\text{ mg P/ kg de suelo}$, es la máxima capacidad de adsorción indicando que prevalece el fenómeno de desorción.

Figura 43. Isoterma de Freundlich para el suelo CPC



Al aplicar la ecuación de Freundlich en estas mismas sustancias húmicas, las constantes obtenidas son: su energía de adsorción $b = 0.716$ mL/ g suelo, y su capacidad de adsorción $a = 123.6$ mg P/kg suelo, mostrando el aumento en la adsorción al incrementarse el P en solución, de ahí el resultado de a .

Figura 44. Isoterma de Freundlich para el suelo CPV



En la figura 44 se deduce que prácticamente todo el fósforo en solución está siendo adsorbido sin presentar aparentemente un máximo de adsorción, hay un paso constante de iones fosfato de la solución del suelo hacia la superficie del material humificado, existiendo sitios de adsorción disponibles. Aplicando la ecuación 5 se deduce la capacidad de adsorción ($a = 13356.73$ mg P/ Kg suelo) y la energía de adsorción ($b = 0.207$ mL/g suelo), en donde el valor de b indica que se no se necesita una alta energía para alcanzar una alta adsorción de fósforo en estas sustancias húmicas, b se encuentra dentro del rango reportado en la literatura, el cual va de 0.1 a 1.0 para esta constante. ^[1]

Teniendo en cuenta el análisis anterior se puede deducir: la MOH en los suelos se incrementa a medida que aumenta el contenido de MO en ellos. En general la retención de P es alta en las SH provenientes de todos los suelos. La mayor retención de P se detecta en las SH provenientes del suelo CGC, la cual presenta menor índice de humificación, con una máxima capacidad de retención mayor a las otras SH. Sin embargo no se puede establecer una correlación directa entre el grado de humificación y la mayor capacidad de retención de P, puesto que aparentemente no hay diferencia apreciable en el grado de retención de P. También se podría afirmar que al menos en el tiempo de estudio el sombrío no tendría influencia en la retención de P, pero sí la tiene en el grado de humificación

y por lo tanto en la fertilidad del suelo y en otras propiedades físicas y químicas del suelo y por lo tanto en la liberación de P a la solución del suelo.

Se deduce además que si bien es cierto la retención es alta en todos los sistemas, no se llega a un equilibrio, puesto que se observa un continuo proceso de retención y liberación de P a la solución del suelo, aspecto muy favorable para su fertilidad, porque cuando un fertilizante soluble de P llegue al suelo, inicialmente será retenido, pero a medida que transcurre el tiempo éste va siendo liberado a la solución quedando disponible para la planta e impidiendo de esta manera pérdida por lixiviación o escorrentía y así evitando contaminación a las diferentes fases ambientales.

6. CONCLUSIONES

- Los análisis físicos y químicos de los suelos estudiados evidencian acidez comprendida entre muy fuerte, fuerte y mediana, con baja disponibilidad de P, bajo contenido de Al, alta CIC, altos contenido de: MO, N y K, deficiencias fuertes de P y de Mg, bajos niveles de Aluminio intercambiable. Alto contenido de Sustancias húmicas, predominio de ácidos fúlvicos sobre ácidos húmicos. En los suelos del Valle predominan las huminas indicando un menor grado de desarrollo con respecto a los del Cauca.
- El empleo constante de un bioabono, en el sistema cafeto bajo sombra de plátano en el departamento del Cauca aumenta considerablemente los contenidos de la mayoría de elementos, así como el mejoramiento de todas las propiedades del suelo, en el proceso de humificación y en la liberación de P retenido a la solución del suelo.
- Los ácidos húmicos de los cuatro suelos presentan una relación E4/E6 menor a 5 indicando un grado mayor de aromaticidad en su estructura molecular, mientras que en la Fracción fúlvica estos valores son superiores a 4. En esta última fracción el mayor valor corresponde al suelo del Cauca con sombrero de plátano implicando un mayor contenido de estructuras alifáticas.
- El suelo CGC presenta menor HR1 en comparación al suelo CGV, sus AH son más condensados por lo tanto tienen menor contenido en cadenas alifáticas generándose una reducción en las cargas positivas superficiales y disminuyendo la capacidad de retención por intercambio aniónico en todo el rango de dosis suministradas hasta 100 ppm. La retención de P en estos dos suelos es superior al 90% incrementándose a medida que se aumenta la dosis, al llegar a 150 ppm en el suelo CGC se observa una ligera disminución en la retención de P.
- El suelo CGV se encontraría en desventaja frente al suelo CGC cuando se agregan fertilizantes de alta solubilidad ya que CGC adsorbe P pero también lo libera, por lo tanto habría P en la solución del suelo disponible

para las plantas, mientras que CGV retendría el P adicionado disminuyendo su disponibilidad.

- En los suelos CGC, CPC y CPV las sustancias húmicas las tendencias de adsorción se ajustan a modelos de isoterma de adsorción de Langmuir y Freundlich, mientras que las SH provenientes del CGV no se ajustan a ningún modelo.
- En general la retención de P es alta en las SH provenientes de todos los sistemas, sin embargo, no se llega a un equilibrio en el tiempo de estudio, observándose un continuo proceso de retención y liberación de P a la solución del suelo, aspecto muy favorable para su fertilidad porque facilita su disponibilidad para las plantas evitando pérdidas subsecuentes por escorrentía o lixiviación.
- El manejo del cultivo y el sombrero influyen en la disponibilidad de nutrientes para las plantas, en la fertilidad del suelo, en el proceso de humificación y en la retención de P. El grado de humificación de la materia orgánica influye en la retención de P, de tal manera que a mayor condensación de las sustancias húmicas y mayor grado de humificación se observa menor retención.

BIBLIOGRAFÍA

1. FASSBENDER, H. BOMERNISZA, E. 1987. Química de los suelos en énfasis en suelos de América Latina. Costa Rica. Pág 7-11,45-54, 121-124.
2. MALAGON. C, Dimas. PULIDO.R, Carlos. 1995. Suelos de Colombia, origen, evolución, clasificación. Instituto Geográfico Agustín Codazzi. Pág 289-326
3. GALLARDO.L.Juan. Mineralización y Humificación de la Materia Orgánica del suelo: Consecuencias sobre la contaminación. X Congreso de la Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo. p. 142-152.
4. SHIBU.M.E, LEFFELAAR.P.A, and VAN KEULEN.H. 2006. Quantitative description of soil organic matter dynamics- A review of approaches with reference to rice- based cropping systems. Geoderma. 137: 1-18.
5. SUTTON.R, SPOSITO.G. 2005. Molecular Structure in Soil Humic Substances: The new view. Environ Science Technology. 39:9009-15.
6. CHAVARRIAGA.W, GARCÍA. A. GARCÉS.N. 2003. Fraccionamiento y dinámica de la materia orgánica en suelos de agroecosistemas Andinos en el Departamento de Caldas Colombia. Revista de Suelos Ecuatoriales. 33: 43-51.
7. PICCOLO, A.2001. The Supramolecular Structure of Humic Substances. Soil Science. 166: 810-832.
8. COLOMBO, S. M, SANTOS, L. B. O, MASINI, J. C. 2007. Propriedades Acido-Base e de Complexação de Acidos Húmico e Fúlvico isolados de Vermicomposto. Química Nova, v. 30, p. 1261-1266.

9. OSTERBERG, R., LINDOVIST .I.K. 1993. Particle Size of Humic Acid. Soil Science Society of America. 57: 283-285.
10. STEVENSON, F. 1985. Cycles of Soil Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients. New York, USA: A Wiley-Interscience publication, pp.1-42.
11. LABRADOR. M, Juana. 1996 La Materia Orgánica en los Agrosistemas. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Mundi Prensa, Madrid, Pag 66-77, 115-124.
12. BREEMEN. N, BUURMAN. P. 2002. Soil Formation. Laboratory of Soil Science and Geology. Kluwer Academic Publishers, 2ªed. New York, Dordrecht. Pág 95-100.
13. SAAB.C.S, NETO.M.L.2007. Anéis Aromáticos Condensados e Relação E4/E6: estudo de Ácidos Húmicos de Gleissolos por RMN de ¹³C no estado sólido utilizando a técnica CP/MAS Desacoplamento Defasado. Química nova.30:260-263.
14. MOSQUERA.C, BRAVO.I, and HANSEN.E. 2007. Comportamiento estructural de los Ácidos Húmicos obtenidos de un suelo Andisol del departamento del Cauca. Revista Colombiana de Química. 36:31-40.
15. KOKONOVA, M. 1966. Soil organic matter. Pergamon Press, Oxford. p. 400-404.
16. DAVILA, J. 2002. Caracterización Preliminar de Ácidos Fúlvicos de Dos Suelos Colombianos (Andisol del Cauca y Oxisol del Amazonas). Trabajo de Grado. Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales Exactas y de la Educación
17. MOSQUERA. C. 2006. Caracterización Preliminar de la Estructura de los Ácidos Húmicos de un Suelo Andisol del Departamento del Cauca. Trabajo de grado (químico). Universidad del Cauca. Popayán.

18. BALLESTEROS.J, BERNAL.J, CORREA.A y CASTRILLÓN.W. 2003. Fraccionamiento de las sustancias Húmicas de un Acrudoxic melanudanads medial amórfico isotérmico de Chinchiná Caldas. Revista de Suelos Ecuatoriales.33:19-26.
19. MOSQUERA.C, BRAVO.I. 2006. Comportamiento de los Ácidos Húmicos en medio Básico. Revista de Suelos Ecuatoriales.36:36-42.
20. ZAPATA.H, Raúl. ¿Qué es el Humus? X Congreso de la Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo. p. 155-159.
21. FUENTES.B, BOLAN.N, NAIDU.R, and MORA. M. 2006. Phosphorus in Organic waste-soil systems. Journal Soil Science Plant Nutrition. 6:64-83.
22. GARAVITO, F., 1974. Propiedades Químicas de los Suelos. Instituto Geográfico Agustín Codazzi. Vol 10. No 11. Bogotá.
23. TSAI, S.M. y ROSSETTO R. 1992. Transformacoes microbianas do fósforo. In Microbiologia do Solo. Sociedade Brasileira de Ciencia do Solo. Campinas, Brasil.
24. GIRALDO, E. 2002. Agroquímica: Un Estudio de los Nutrientes Esenciales en la Producción Agrícola. Universidad del Cauca. Popayán.
25. MARQUÍNEZ, L. y POTOSÍ, S., 2005. Fraccionamiento del Fósforo y su correlación con la Materia Orgánica y otras propiedades de dos suelos del departamento del Cauca. Universidad del Cauca. Popayán, Colombia
26. ZARAMA.P y BURBANO. O. 2006. Evaluación de la retención de fósforo en dos suelos ácidos del departamento del Cauca. Universidad del Cauca. Popayán, Colombia

27. FOX, R., KAMPRATH L. 1970. Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requirements of soils. *Soil Science Society American* 34: 902-907
28. RUSSELL E.J., WILD A. Condiciones del suelo y desarrollo de las plantas según Russell. Editorial Mundi-Prensa, Barcelona España, 1992? 280-284.
29. ARRIETA, J.P, FARFAN, F. Sistemas de producción de Café en Colombia. Federación Nacional de Cafeteros de Colombia. Cenicafé. 2007, pág 23.
30. CARDONA C., SADEHIAN K. Evaluación de propiedades Físicas y Químicas de suelos establecidos con café bajo sombra y a plena exposición solar. *Cenicafé*, 56(4):348-364. 2005.
31. FARFÁN V.F. Producción de café en un sistema intercalado con plátano Dominico hartón con y sin fertilización química. *Cenicafé*, 53(3):269-280.2005.
32. BRAVO, I. y GIRALDO, E. 2003. Manual de prácticas de química agrícola: Análisis de suelos. Departamento de química. Universidad del Cauca.
33. MOTTA, B, RODRIGUEZ, C. Métodos analíticos de laboratorio de suelos. Quinta edición. IGAC. Bogotá D.C, 1990,pág 153 – 162.
34. 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 Bogotá.
35. NAVARRO. G, BLAYA. N S. Química Agrícola. Editorial Mundi Prensa, Barcelona España, segunda edición, 2003 pág. 41.
36. THOMPSOL, L.M, TROEH, F.R. Los suelos y su fertilidad. Editorial Reverté, cuarta edición, pág 150-158.

37. HERRERA, A., CORREA, A. 2003. Fraccionamiento de la materia orgánica de un suelo de Chinchiná Caldas. *Revista de Suelos Ecuatoriales*. 33: 27-31.
38. HUERTAS, J.A. Evaluación preliminar de Ácidos Húmicos por Electroforesis zonal en Chinchiná-Caldas. Universidad Nacional de Colombia. 2005
39. BRAVO, I. MARQUÍNEZ, L. POTOSI, S. Fraccionamiento del Fósforo y correlación con la materia orgánica en dos suelos del departamento del Cauca. *Suelos Ecuatoriales Revista de la Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo*. Volumen **37 No.2**, p 147-154. **2007** Bogotá Colombia ISSN 0562-5351
40. ZEHETNER, F., W.P. MILLER, and WEST. L.T. 2003. Podogenesis of volcanic ash soils in Andean Ecuador. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67:1797 – 1809.
41. SOLLINS, P. 1991. Effects of soil Microstructure on Phosphorus Sorption in soils of the Humid Tropics. Saskatchewan Institute of Pedology. Saskatoon, Canada.

ANEXOS

Anexo 1. Parámetros de comparación para niveles de fertilidad en suelos de clima medio (SCCS. 2000)

Tabla 1. Nivel de MO en suelo de clima medio

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

Tabla 2. Clasificación de acidez de suelos de acuerdo al valor de pH

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 moderada
9.0 - 9.5	Alcalinidad fuerte
9.5 - 10.0	Alcalinidad muy fuerte

Tabla 3. Toxicidad de aluminio en el suelo (S.C.C.S. 2000)

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

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

Nutriente	(meq/100 g suelo)		
	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. Disponibilidad del fósforo para el método de Bray II

Nivel crítico	Disponibilidad
< 15 ppm	Bajo
15 – 30 ppm	Medio

> 30 ppm	Alto
----------	------

Anexo 2. Parámetros de las isotermas de Freundlich.

Tabla 6. Isoterma de Freundlich, suelo CGC

Fósforo suministrado ($\mu\text{g/g}$ suelo)	Log 10 C	Log 10 X	Log (X/W)
59.69	-0.34	1.73	-0.34
119.62	-0.31	2.06	-0.31
598.30	-0.26	2.77	-0.26
1194.95	-0.21	3.08	-0.21
1672.43	-0.19	3.22	-0.19

Tabla 7. Isoterma de Freundlich, suelo CGV

Fósforo suministrado ($\mu\text{g/g}$ suelo)	Log 10 C	Log 10 X	Log (X/W)
65.03	-0.34	1.77	0.46
130.26	-0.31	2.11	0.49
651.04	-0.28	2.81	0.53
1300.14	-0.12	3.11	0.76
1938.10	0.09	3.28	1.18

Tabla 8. Isoterma de Freundlich, suelo CPC

Fósforo suministrado ($\mu\text{g/g}$ SH)	Log X	log C
52,09	1,71	-0,195
110,42	2,04	-0,129
587,43	2,77	0,653
1139,35	3,06	0,657

1779,36	3,25	0,708
---------	------	-------

Figura 1. Isoterma de Freundlich para el suelo (CGC)

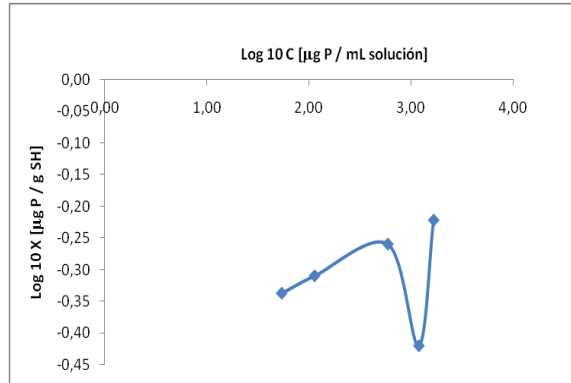


Figura 2. Isoterma de Freundlich para el suelo (CGV)

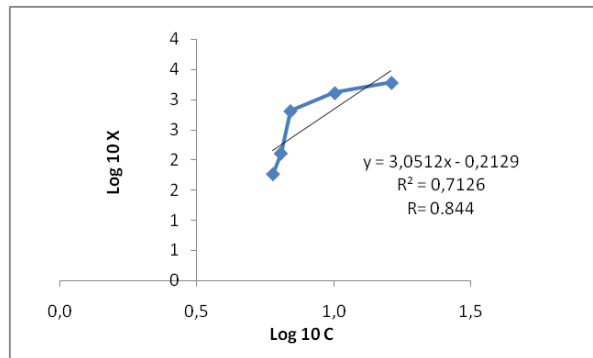
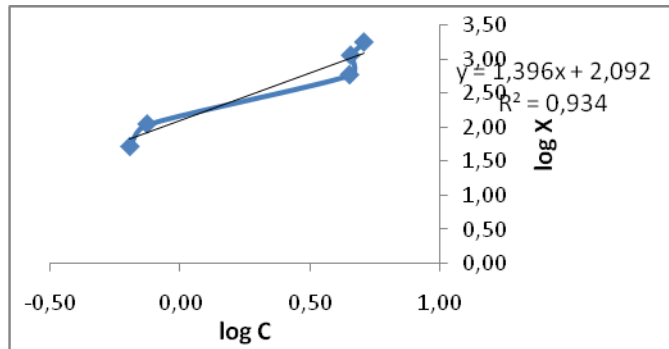


Figura 3. Isoterma de Freundlich para el suelo CPC



ANEXO 3. Análisis estadístico.

Tabla 9. Prueba de Tukey (comparaciones múltiples) para las sustancias húmicas provenientes del suelo CGC

(I) TIEMPO	(J) TIEMPO	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
					Límite inferior	Límite superior
0 horas	2 horas	,8762	227,80073	1,000	-634,0498	635,8022
	5 horas	-1,7064	227,80073	1,000	-636,6324	633,2196
	10 horas	-1,4550	227,80073	1,000	-636,3810	633,4710
	20 horas	-1,5869	227,80073	1,000	-636,5129	633,3391
2 horas	0 horas	-,8762	227,80073	1,000	-635,8022	634,0498
	5 horas	-2,5826	227,80073	1,000	-637,5086	632,3434
	10 horas	-2,3313	227,80073	1,000	-637,2573	632,5947
	20 horas	-2,4632	227,80073	1,000	-637,3892	632,4628
5 horas	0 horas	1,7064	227,80073	1,000	-633,2196	636,6324
	2 horas	2,5826	227,80073	1,000	-632,3434	637,5086
	10 horas	,2514	227,80073	1,000	-634,6746	635,1774
	20 horas	,1195	227,80073	1,000	-634,8065	635,0455
10 horas	0 horas	1,4550	227,80073	1,000	-633,4710	636,3810
	2 horas	2,3313	227,80073	1,000	-632,5947	637,2573
	5 horas	-,2514	227,80073	1,000	-635,1774	634,6746
	20 horas	-,1319	227,80073	1,000	-635,0579	634,7941
20 horas	0 horas	1,5869	227,80073	1,000	-633,3391	636,5129
	2 horas	2,4632	227,80073	1,000	-632,4628	637,3892
	5 horas	-,1195	227,80073	1,000	-635,0455	634,8065
	10 horas	,1319	227,80073	1,000	-634,7941	635,0579

Fósforo Adsorbido

HSD de Tukey

TIEMPO	N	Subconjunto para alfa = .05
		1
2 horas	18	619,0476
0 horas	18	619,9239
10 horas	18	621,3789
20 horas	18	621,5108
5 horas	18	621,6303
Sig.		1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.
a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 18,000.

Tabla 10. Prueba de normalidad para las sustancias húmicas provenientes del suelo CGC

	TIEMPO	Kolmogorov-Smirnov(a)			Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Fósforo Adsorbido	0 horas	,270	18	,001	,808	18	,002
	2 horas	,269	18	,001	,815	18	,003
	5 horas	,271	18	,001	,807	18	,002
	10 horas	,272	18	,001	,807	18	,002
	20 horas	,270	18	,001	,806	18	,002

a Corrección de la significación de Lilliefors

Tabla 11. Prueba de Tukey para las sustancias húmicas provenientes del suelo CGV

Variable dependiente: Fósforo Adsorbido
HSD de Tukey

(I) TIEMPO	(J) TIEMPO	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
					Límite inferior	Límite superior
0 horas	2 horas	-5,1206	303,25360	1,000	-860,3950	850,1539
	5 horas	-9,3319	303,25360	1,000	-864,6064	845,9426
	10 horas	-13,1620	303,25360	1,000	-868,4365	842,1125
	20 horas	,4129	303,25360	1,000	-854,8615	855,6874
2 horas	0 horas	5,1206	303,25360	1,000	-850,1539	860,3950
	5 horas	-4,2113	303,25360	1,000	-859,4858	851,0631
	10 horas	-8,0414	303,25360	1,000	-863,3159	847,2330
	20 horas	5,5335	303,25360	1,000	-849,7410	860,8080
5 horas	0 horas	9,3319	303,25360	1,000	-845,9426	864,6064

	2 horas	4,2113	303,25360	1,000	-851,0631	859,4858
	10 horas	-3,8301	303,25360	1,000	-859,1046	851,4444
	20 horas	9,7448	303,25360	1,000	-845,5297	865,0193
10 horas	0 horas	13,1620	303,25360	1,000	-842,1125	868,4365
	2 horas	8,0414	303,25360	1,000	-847,2330	863,3159
	5 horas	3,8301	303,25360	1,000	-851,4444	859,1046
	20 horas	13,5749	303,25360	1,000	-841,6995	868,8494
20 horas	0 horas	-,4129	303,25360	1,000	-855,6874	854,8615
	2 horas	-5,5335	303,25360	1,000	-860,8080	849,7410
	5 horas	-9,7448	303,25360	1,000	-865,0193	845,5297
	10 horas	-13,5749	303,25360	1,000	-868,8494	841,6995

Fósforo Adsorbido

HSD de Tukey

TIEMPO	N	Subconjunto para alfa = .05
		1
20 horas	12	661,4544
0 horas	12	661,8673
2 horas	12	666,9879
5 horas	12	671,1992
10 horas	12	675,0293
Sig.		1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.

a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 12,000.

Tabla 12. Prueba de normalidad para las sustancias húmicas provenientes del suelo CGV

	TIEMPO	Kolmogorov-Smirnov(a)			Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Fósforo Adsorbido	0 horas	,267	12	,018	,820	12	,016
	2 horas	,268	12	,017	,819	12	,016
	5 horas	,267	12	,018	,818	12	,015
	10 horas	,267	12	,018	,818	12	,015
	20 horas	,269	12	,016	,827	12	,019

a Corrección de la significación de Lilliefors

Tabla 13. Prueba de Tukey para las sustancias húmicas provenientes del suelo CPC

	TIEMPO	N	Subconjunto para alfa = .05	
			1	2
HSD de Tukey(a)	20 horas	18	,7190	
	10 horas	18	,7499	
	5 horas	18	,9005	,9005
	2 horas	18	1,0315	1,0315
	0 horas	18		1,5338
	Sig.			,707
Tukey B(a)	20 horas	18	,7190	
	10 horas	18	,7499	
	5 horas	18	,9005	,9005
	2 horas	18	1,0315	1,0315
	0 horas	18		1,5338
Duncan(a)	20 horas	18	,7190	
	10 horas	18	,7499	
	5 horas	18	,9005	
	2 horas	18	1,0315	
	0 horas	18		1,5338
	Sig.			,252

Tabla 14. Prueba de normalidad, sustancias húmicas del suelo CPC.

	TIEMPO	Kolmogorov-Smirnov(a)			Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Fósforo Adsorbido	0 horas	,271	18	,001	,808	18	,002
	2 horas	,271	18	,001	,807	18	,002
	5 horas	,271	18	,001	,807	18	,002
	10 horas	,270	18	,001	,808	18	,002
	20 horas	,281	18	,001	,796	18	,001

a Corrección de la significación de Lilliefors

Tabla 15. Prueba de Tukey para las sustancias húmicas provenientes del suelo CPV

Comparaciones múltiples
Variable dependiente: Fósforo Adsorbido
HSD de Tukey

(I) TIEMPO	(J) TIEMPO	Diferencia de medias (I-J)	Error típico	Sig.	Intervalo de confianza al 95%	
					Límite inferior	Límite superior
0 horas	2 horas	-6,5186	228,11703	1,000	-642,3262	629,2890
	5 horas	-8,7584	228,11703	1,000	-644,5660	627,0492

	10 horas	-10,5572	228,11703	1,000	-646,3648	625,2504
	20 horas	-10,3331	228,11703	1,000	-646,1406	625,4745
2 horas	0 horas	6,5186	228,11703	1,000	-629,2890	642,3262
	5 horas	-2,2398	228,11703	1,000	-638,0474	633,5678
	10 horas	-4,0386	228,11703	1,000	-639,8461	631,7690
	20 horas	-3,8144	228,11703	1,000	-639,6220	631,9931
5 horas	0 horas	8,7584	228,11703	1,000	-627,0492	644,5660
	2 horas	2,2398	228,11703	1,000	-633,5678	638,0474
	10 horas	-1,7988	228,11703	1,000	-637,6063	634,0088
	20 horas	-1,5746	228,11703	1,000	-637,3822	634,2329
10 horas	0 horas	10,5572	228,11703	1,000	-625,2504	646,3648
	2 horas	4,0386	228,11703	1,000	-631,7690	639,8461
	5 horas	1,7988	228,11703	1,000	-634,0088	637,6063
	20 horas	,2241	228,11703	1,000	-635,5835	636,0317
20 horas	0 horas	10,3331	228,11703	1,000	-625,4745	646,1406
	2 horas	3,8144	228,11703	1,000	-631,9931	639,6220
	5 horas	1,5746	228,11703	1,000	-634,2329	637,3822
	10 horas	-,2241	228,11703	1,000	-636,0317	635,5835

HSD de Tukey

TIEMPO	N	Subconjunto para alfa = .05
		1
0 horas	18	610,3423
2 horas	18	616,8609
5 horas	18	619,1007
20 horas	18	620,6753
10 horas	18	620,8994
Sig.		1,000

Se muestran las medias para los grupos en los subconjuntos homogéneos.

a Usa el tamaño muestral de la media armónica = 18,000.

Tabla 16. Prueba de normalidad para las sustancias húmicas provenientes del suelo CPV

	TIEMPO	Kolmogorov-Smirnov(a)			Shapiro-Wilk		
		Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Fósforo	0 horas	,265	18	,002	,822	18	,003

Adsorbido	2 horas	,271	18	,001	,808	18	,002
	5 horas	,271	18	,001	,807	18	,002
	10 horas	,271	18	,001	,808	18	,002
	20 horas	,269	18	,001	,807	18	,002

a Corrección de la significación de Lilliefors

