

**Química
ambiental
de suelos
ándicos**

Química ambiental de suelos ándicos

Edier Humberto Pérez

Apoyo



2020



Editorial Universidad del Cauca
2022

Pérez, Edier Humberto

Química ambiental de suelos ándicos / Edier Humberto Pérez. -- 1a ed. -- Popayán :
Editorial Universidad del Cauca, 2022.

178 p.

Contiene datos del autor en la solapa. -- Contiene índice analítico.

-- Contiene referencias bibliográficas.

ISBN 978-958-732-508-9 (impreso) -- 978-958-732-509-6 (digital)

1. Andisoles - Composición - Colombia 2. Química de suelos - Colombia 3. Suelos - Análisis -
Colombia 4. Suelos - Clasificación - Colombia I. Título

CDD: 631.4109861 ed. 23

CO-BoBN- a1088647

Catalogación en la publicación – Biblioteca Nacional de Colombia

Hecho el depósito legal que marca el Decreto 460 de 1995

Química ambiental de suelos ándicos

© Universidad del Cauca, 2022

© Autor: Edier Humberto Pérez

Primera edición en español

Editorial Universidad del Cauca, febrero de 2022

ISBN impreso: 978-958-732-508-9

ISBN digital: 978-958-732-509-6

Diseño editorial: Área de Desarrollo Editorial - Universidad del Cauca

Corrección de estilo: Laura Mercedes Carvajal Guaca

Diagramación: Santiago Burbano Martinez

Diseño de carátula: Santiago Burbano Martinez

Editor General de Publicaciones: Juan Carlos Pino Correa

Editorial Universidad del Cauca

Casa Mosquera Calle 3 No. 5-14

Popayán, Colombia

Código Postal 190003

Teléfonos: (2) 8209900, ext. 1134

www.unicauca.edu.co/editorial/



Licencia Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 2,5
Colombia (CC BY-NC-ND 2,5 CO).

Impreso en Bogotá, Colombia. Printed in Colombia

Contenido

Presentación	13
Introducción.....	15
El suelo.....	17
La fase sólida	19
La fase líquida.....	20
La fase gaseosa	20
Los macro y microorganismos.....	20
Los andisoles.....	23
Características generales de los andisoles.....	26
Propiedades químicas de los suelos	35
Énfasis en suelos ándicos.....	35
Intercambio iónico	35
Materia orgánica	36
Capacidad de intercambio efectiva.....	38
Retención de cationes	39
Adsorción y desorción química	41
La materia orgánica.....	61
Huminas	69
Ácidos fúlvicos.....	69
Ácidos húmicos.....	69
Dinámica de plaguicidas en el suelo	77
Plaguicidas	80
Adsorción de moléculas iónicas	83
Moléculas básicas	85
Moléculas ácidas.....	87
Moléculas quelantes	93
Moléculas no iónicas y apolares.....	94
Biodegradación.....	99
Degradación química	101
Plaguicidas organofosforados	108
Métodos de extracción de plaguicidas organofosforados en suelos	117
Extracción por ultrasonido y centrifugación (US-C).....	118
Extracción de plaguicidas de la fase líquida del suelo empleando extracción en fase sólida –SPE–.....	120

Química de los metales tóxicos en el suelo.....	127
Biodisponibilidad de metales tóxicos.....	132
Factores químicos y físicos que afecta su acumulación, transporte y movilidad en suelos	135
Movilidad de metales tóxicos en el suelo	140
Especiación	141
Extracción y cuantificación de metales tóxicos totales y especiación.....	142
Procesos de adsorción-desorción	151
Isotermas de adsorción	151
Lixiviación.....	155
Referencias.....	159
Índice analítico	173

Lista de esquemas

Esquema 1.	Clases de suelo ordenados de acuerdo a su grado de meteorización	18
Esquema 2.	Representación esquemática de la composición binaria de la fracción arcillosa de los andisoles.....	25
Esquema 3.	Evolución de piroclastos y productos de su alteración en medios húmedos	33
Esquema 4.	Secuencias de transformación de cenizas volcánicas en varios paisajes del mundo y en Colombia.....	33
Esquema 5.	Representación de las etapas del experimento de adsorción Batch en laboratorio	54
Esquema 6.	Esquema de formación de MOS y humus del suelo	62
Esquema 7.	Mecanismos propuestos de formación de SH.....	66
Esquema 8.	Teoría del polifenol de la formación de humus	67
Esquema 9.	Diagrama de separación granulométrica de la MOH hasta obtención de H, AH y AF.....	68
Esquema 10.	Ciclo de fitosanitarios en el ambiente	77
Esquema 11.	Procedimiento para evaluar el porcentaje de recuperación de pesticidas en suelos por extracción ultrasonido y centrifugación.....	119
Esquema 12.	Representación de las vías que pueden seguir los metales tóxicos al ser incorporados al suelo	133

Lista de figuras

Figura 1.	Cationes intercambiables en el suelo.....	36
Figura 2.	Diferentes tipos de adsorción sobre una partícula de suelo	44
Figura 3.	Representación del experimento de adsorción del flujo de columna.....	56
Figura 4.	Representación gráfica de los procesos físicos y químicos de un plaguicida al ser aplicado	79
Figura 5.	Reacción de protonación de clorazina.....	86
Figura 6.	Mecanismo de adsorción del 2,4-D en óxidos de Fe.....	93
Figura 7.	Mecanismos de adsorción de etanol y anilina en un suelo saturado con cationes.....	94
Figura 8.	Valores de pKa para los diferentes grupos funcionales del glifosato	99
Figura 9.	Formación del complejo de clorpirifos con Cu y su hidrólisis.....	103
Figura 10.	Ruptura homolítica de clorpirifos (rompimiento del enlace O --- P).....	104
Figura 11.	Oxidación de polifenoles.....	105
Figura 12.	Tendencia de oxidación de fenoles para-sustituidos por Fe y Mn.....	105
Figura 13.	Formación de enlace covalente entre 2,4 D y el radical húmico semiquinona	107
Figura 14.	Reacción de reducción de compuestos alifáticos halogenados.....	107
Figura 15.	Reacción de oxidación del plaguicida paratión	107
Figura 16.	Reacción de hidrólisis química de plaguicidas organofosforados en medio alcalino.....	109
Figura 17.	Reacción de hidrólisis química de plaguicidas organofosforados en medio ácido.....	109
Figura 18.	Reacción de hidrólisis química de fosforamidas en medio ácido	109
Figura 19.	Cartucho para SPE de plaguicidas presentes en la solución del suelo o en lixiviados	121
Figura 20.	Procedimiento para evaluar el porcentaje de recuperación de plaguicidas en la fase líquida del suelo por extracción en fase sólida -SPE-	122
Figura 21.	Movilidad de metales tóxicos en los diferentes compartimentos edáficos	140
Figura 22.	Especiación: forma química como se presentan en el suelo o en el ambiente los metales tóxicos -MT-.....	144

Lista de gráficos

Gráfico 1.	Ubicación de suelos que satisfacen los criterios para propiedades ándicas	25
Gráfico 2.	Perfiles de suelos ándicos en el departamento del Cauca, municipio de Totoró, corregimiento de Gabriel López, Sector Calvache.....	26
Gráfico 3.	Curva de titulación de un suelo para determinar su carga permanente (Pi) y capacidad de intercambio catiónico total (Ct).....	39
Gráfico 4.	Tiempo de equilibrio de clorpirifos en suelos ándicos.....	52
Gráfico 5.	Cu adsorbido en suelo y en su MOH.....	52
Gráfico 6.	Isotermas de adsorción de Cr.....	55
Gráfico 7.	Cd en muestras de suelo ándicos, bajo tres diferentes usos.....	55
Gráfico 8.	Distribución vertical del plaguicida clorpirifos en columnas de suelo ándico saturadas y sin alterar con un evento de flujo de $0,1\text{mLmin}^{-1}$ de CaCl_2 $0,01\text{ mol L}^{-1}$ por 24 horas	58
Gráfico 9.	Distribución vertical de cobre en columnas de suelo ándicos saturadas y sin alterar con tres eventos de flujo de $0,1\text{mLmin}^{-1}$ de CaCl_2 $0,01\text{ mol L}^{-1}$ por 24 horas cada uno.....	58
Gráfico 10.	Propiedades fisicoquímicas de las SH.....	70
Gráfico 11.	Distribución de abundancia relativa de los grupos de compuestos identificados en los AH de acuerdo al uso del suelo.....	75
Gráfico 12.	Cantidades producidas de residuos sólidos y semisólidos en los países desarrollados	130
Gráfico 13.	Influencia del pH sobre la adsorción de algunos metales sobre hidróxidos de hierro amorfo	136
Gráfico 14.	Contenidos de fracciones de Cu en suelos (mg. kg^{-1}) por método BCR.....	150
Gráfico 15.	Isotermas de adsorción de A) Cu; B) Cd y C) Cr, en suelos ándicos bajo tres usos, aplicando el modelo de adsorción de Freundlich y su respectiva capacidad de adsorción (K) y fuerza de retención (n)	152
Gráfico 16.	Isoterma de adsorción de Freundlich para Cu en suelo (A) y MOH (B).....	154
Gráfico 17.	Distribución vertical del Cu para cuatro columnas de suelo ándico no disturbado hasta 30 cm de profundidad.....	156

Lista de tablas

Tabla 1.	Composición petrográfica equivalente de las cenizas volcánicas en zonas de Colombia	30
Tabla 2.	Composición de los principales componentes mineralógicos y vidrios de la cordillera de los Andes de Colombia	32
Tabla 3.	Capacidad de intercambio catiónico –CIC– y superficie específica de algunos minerales arcillosos presentes en suelos colombianos	37
Tabla 4.	Valores medios de CIC, según la textura del suelo	38
Tabla 5.	Clasificación de cinco suelos ándicos del departamento del Cauca y algunas de sus propiedades (0-30 cm)	42
Tabla 6.	Propiedades físicas y químicas de 5 suelos ándicos del departamento del Cauca a diferente profundidad	42
Tabla 7.	Porcentajes de MOF y MOH reportados para 4 suelos ándicos del departamento del Cauca, bajo diferentes usos	64
Tabla 8.	Propiedades físicas y químicas de la MOH de suelos ándicos en diferentes usos	64
Tabla 9.	Estructuras propuestas para MOH, AF, AH de la MOS	71
Tabla 10.	Valores promedio de la composición elemental de SH de suelos de diferentes partes del mundo	73
Tabla 11.	Acidez total, acidez de grupos carboxílicos, acidez de grupos hidroxifenólicos de los AH de suelos ándicos con diferente uso y sus relaciones atómicas	73
Tabla 12.	Clasificación de plaguicidas dependiendo de su actividad biológica, naturaleza química o grado de toxicidad	80
Tabla 13.	Procesos conocidos en la dinámica de los compuestos orgánicos en el suelo	81
Tabla 14.	Características del suelo y del compuesto orgánico que afectan la transferencia y la degradación	81
Tabla 15.	Características de la adsorción física y química	82
Tabla 16.	Paraquat	84
Tabla 17.	Dinoseb	89
Tabla 18.	Picloram	90
Tabla 19.	2,4-D	91
Tabla 20.	Dicamba	92
Tabla 21.	Glifosato	98
Tabla 22.	Bacterias hidrogenomonas y carboxidotróficas presentes en suelos	101
Tabla 23.	Algunos microorganismos del suelo que degradan celulosa y hemicelulosa	101
Tabla 24.	Categoría subestructural, estructuras y ejemplos de POF	110
Tabla 25.	Dicrotofos	111
Tabla 26.	Clorpirifos	112
Tabla 27.	Diazinón	113
Tabla 28.	Malatión	114

Tabla 29.	Metamidofos	115
Tabla 30.	Triclorfon	116
Tabla 31.	Extracción de plaguicidas en suelo. Concentraciones expresadas como $\mu\text{g g}^{-1}$ y error expresado como IC del 95 % (n = 8)	118
Tabla 32.	Porcentajes de recuperación del plaguicida clorpirifos extraído por ultrasonido y centrifugación de una muestra de suelo ácido dopada	120
Tabla 33.	Porcentaje de recuperación de clorpirifos empleando SPE	123
Tabla 34.	Condiciones de separación por CG de plaguicidas organofosforados	124
Tabla 35.	Iones para identificar plaguicidas por SM	125
Tabla 36.	Concentración natural (mg kg^{-1}) de metales en minerales del suelo y compartimentos ambientales.....	128
Tabla 37.	Contenido promedio de veinte elementos traza (mg kg^{-1}) en la corteza terrestre	129
Tabla 38.	Fuentes y porcentajes de contribución antropogénica de metales en suelos	131
Tabla 39.	Cambios en la producción primaria de algunos metales.....	132
Tabla 40.	Movilidad relativa de los metales tóxicos según el Eh y pH del suelo.....	137
Tabla 41.	Formas de retención de iones metálicos en el suelo y su disponibilidad relativa.....	139
Tabla 42.	Umbral de concentración de metales que se consideran están en exceso en un suelo por encima del cual es considerado contaminado y que requiere ser saneado	142
Tabla 43.	Grupos de extracción simple y reactivos o mezclas extractantes	143
Tabla 44.	Extracción secuencial de Tessier.....	146
Tabla 45.	Extracción secuencial de cobre, cadmio y cromo en suelos ácidos bajo diferente uso (mg kg^{-1}).....	147
Tabla 46.	Resultados extracción secuencial de Tessier de Cu (mg/kg).....	148
Tabla 47.	Procedimiento de extracción secuencial por BCR	149
Tabla 48.	Fungicidas aplicados a los cultivos de café en el departamento del Cauca	153
Tabla 49.	Datos de Isotermas de Cu para las muestras compuestas	153
Tabla 50.	Contenido de cobre en las columnas sin disturbar en las diferentes profundidades después de tres simulaciones de lluvia.....	155
Mapa 1.	Localización de suelos andisoles en Colombia	29

Presentación

El objetivo de este texto es el de entregar a los estudiantes de agroquímica, ciencias ambientales e ingeniería agroindustrial y estudiosos del suelo una síntesis de los aspectos más relevantes de la química ambiental de los suelos ándicos, sus propiedades físicas y químicas, y su relevancia ambiental para Colombia y el departamento del Cauca.

Este libro desea contribuir al conocimiento de las dinámicas, adsorción, movilidad y destino final de plaguicidas y metales tóxicos en suelos. Estas dinámicas se explican particularmente en suelos ándicos que presentan propiedades físicas, químicas y biológicas particulares, las que le confieren una alta capacidad de retención, mínima movilidad y alta degradación a plaguicidas y de compuestos contaminantes antrópicos.

Se profundiza en el efecto que presenta la materia orgánica y sus componentes en la bioactividad, persistencia, biodegradabilidad, lixiviación, adsorción-desorción y volatilidad de plaguicidas, al igual que en la complejación de metales pesados, su especiación y reacciones de óxido reducción.

El texto, en general, hace énfasis en las propiedades de los suelos ándicos de Colombia y se registran experiencias con suelos ándicos del departamento del Cauca. Aquí se resalta su capacidad como depurador natural, generada por su composición química y sus propiedades físicas, así como por su alto contenido de materia orgánica y de sus componentes principales: ácido húmico, ácido fúlvico y huminas.

Introducción

El suelo es el receptor de todos los excedentes de productos agrícolas y de agroquímicos, los cuales son ampliamente usados como agentes fitosanitarios de prevención y protección de los sistemas productivos. Estos productos agrícolas que se adicionan al suelo como fertilizantes, abonos y plaguicidas complejizan las dinámicas naturales del sistema. Ello influye negativamente en la sostenibilidad ambiental, donde se involucran suelo, relieve, topografía, hidrología, prácticas agrícolas de uso y manejo, tipo y cantidad de fertilizantes y plaguicidas aplicados, además de los factores ambientales, considerados actualmente una de las presiones globales más relevantes del uso del suelo y de los cuerpos de agua, que ponen en riesgo la prestación de los servicios ambientales y con ello la salud, la seguridad alimentaria sana y la vida misma.

El texto está ordenado de tal manera que se inicia el primer capítulo con la evolución del concepto de 'suelo', desde la antigüedad hasta su definición actual y posmoderna, bajo el paradigma ecológico. Se presentan las características edafológicas, físicas y químicas propuestas para la reclasificación de los suelos andepts, la aceptación internacional del concepto de suelo andisol y sus propiedades ándicas. En el segundo capítulo se especifican las propiedades ándicas de los suelos, sus características generales y la localización en Colombia, al igual que sus principales componentes mineralógicos. En el capítulo tres se describen las propiedades químicas de los suelos ándicos, su capacidad de adsorción y desorción de plaguicidas y metales tóxicos. Por otra parte, el capítulo cuatro está dedicado a la materia orgánica del suelo, sus componentes y características intrínsecas que le confieren a los suelos ándicos propiedades de buen adsorbente y depurador. Igualmente, se muestran los avances en la química estructural propuesta para sus componentes. En el capítulo cinco se describen, analizan y se muestran resultados alcanzados a nivel experimental-local sobre la dinámica y el destino final de plaguicidas en suelos ándicos. Por último, en el capítulo seis se muestra la dinámica de metales tóxicos en el suelo, su biodisponibilidad y los factores que afectan su acumulación, transporte y movilidad.

Cabe señalar que este trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo de la Universidad del Cauca al concederme el año sabático que me permitió revisar y sistematizar información, métodos y procesos que se desarrollaron al interior del grupo de Agroquímica del Departamento de Química de la Universidad del Cauca. Al Departamento de Suelo de la Universidad Federal de Ceará (Brasil) y al Departamento de Edafología y Química de Suelos de la Universidad de Granada (España) les agradezco por facilitar mis estancias. A mi familia primaria por apoyar mis ausencias y a mi familia extensa por darme acogida en alguno de los lugares que visité.

El suelo

El concepto de 'suelo' a través de la historia ha evolucionado. Inicialmente, fue considerado como un medio para el crecimiento de las plantas (desde el ser humano recolector y cazador; los mayas, 6000 a. J. C.; los egipcios, 4000 a. J. C.; los romanos, siglos I y II a. J. C.; hasta Liebig, 1843). Igualmente, Empédocles (400 años a. J. C.) consideró que la materia del universo consistía en fuego, agua, aire y tierra (suelo), y para los años 60 a. J. C., se consideraba el suelo como materia del universo y medio para el crecimiento vegetal.

En los siglos XVIII y XIX, con el nacimiento de la Geología, el suelo se define como un manto de roca suelta e intemperizada. Bajo esta disciplina se desarrollaron métodos de campo aplicados al suelo, destacándose Eaton (1820), Hilgard (1860) y Shaler (1887), quienes desarrollaron las teorías acerca de la formación de los suelos. Dokuchaev (1883) es considerado el fundador de las ciencias del suelo o pedología y junto con Glinka complementarían y defenderían los postulados de la escuela pedológica rusa: "El suelo como un cuerpo natural organizado" (1910). Glinka publicó los libros *Los tipos de formación del suelo, su clasificación y distribución geográfica* (1910) y *Great Soil Groups of World* (1910), con los cuales añade una visión universal de sus trabajos sobre suelos.

Basado en estos libros, en América fue Fletcher Marbut (1920), de Estados Unidos, quien introdujo estos nuevos conocimientos del suelo. De manera general, la escuela rusa de ciencias del suelo alcanzó la aceptación mundial por Marbut, quien para 1927 tradujo el trabajo de Glinka y lo presentó en el *Segundo Congreso Internacional de la Ciencia del Suelo* (EE. UU.).

En la mitad del siglo XX se definió que la capa continua sobre la superficie de la tierra puede ser considerada como un mosaico de múltiples poliedros, cuyas entidades básicas son el pedón y el polipedón. Esto permitió definir el suelo como "una colección de cuerpos naturales sobre la superficie de la tierra, que contienen materia viviente y soportan o son capaces de soportar plantas" (Soil Survey Staff 1975: 1). La Soil Survey Staff redefine el concepto de suelo como "Una colección de cuerpos naturales en la superficie terrestre, en algunos sitios modificados o aun hechos por el hombre, que contienen materia viviente y que soportan o son capaces de soportar plantas creciendo al aire libre" (1975: 2). Además, en este mismo año se genera y publica el esquema de clasificación de suelos con diez clases y sus claves taxonómicas (alfisol, aridisol, entisol, histosol, inceptisol, mollisol, oxisol, spodosol, ultisol y vertisol), que fue aceptado por la comunidad científica internacional.