



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y ANALÍTICA  
LABORATORIO DE QUÍMICA Y BIOQUÍMICA DE SUELOS

CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA DE  
SUELOS DE PRADERAS NATURALES Y CULTIVADAS DE  
LA IX REGIÓN

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

ANDREA PAZ VENEGAS SEPÚLVEDA

PROFESOR PATROCINANTE  
GILDA BORIE BIAGINI

DIRECTOR DE TESIS  
GILDA BORIE BIAGINI

SANTIAGO – CHILE

2008

Se agradece a Fondecyt por el apoyo económico otorgado por el proyecto N° 1060372 que hizo posible el desarrollo de esta Tesis.

## INDICE DE CONTENIDOS

	<b>Pág.</b>
RESUMEN	1
SUMMARY	3
1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	5
2. <u>OBJETIVOS</u>	9
3. <u>MATERIALES Y MÉTODOS</u>	
3.1 Suelo seleccionados	10
3.2 Humedad	10
3.3 pH	10
3.4 Determinación del balance de materia orgánica del suelo	
3.4.1 Fraccionamiento de la materia orgánica	10
3.4.2 Determinación del carbono total en el suelo y en las fracciones estables	12
3.4.3 Determinación de hidratos de carbono por método de la antrona	
3.4.3.1 Hidratos de carbono libres y solubles en agua	13
3.4.3.2 Hidratos de Carbono totales	13
3.4.4 Determinación del balance de carbono	15
3.5 Estudio del contenido de elementos metálicos en la materia orgánica del suelo	
3.5.1 Determinación de elementos metálicos Ca y Zn	15
3.6 Estudio de propiedades químicas de la materia orgánica del suelo	
3.6.1 Determinación de la capacidad máxima de retención de cationes de los polímeros orgánicos	16
3.6.2 Determinación de la acidez de las fracciones estables de la materia orgánica	18
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1 Presentación y Validez de los datos	20
4.2 Propiedades físicas y químicas de los suelos	21
4.3 Rendimiento de extracción de materia orgánica	22
4.4 Porcentaje de carbono en las fracciones estables de la materia orgánica	25
4.5 Contenido de hidratos de carbono totales	26
4.6 Contenido de hidratos de carbono libres	26

4.7 Balance de carbono en el suelo	28
4.8 Contenido de Ca y Zn en el suelo y fracciones estables de la materia orgánica	
4.8.1 Contenido de calcio y zinc en el suelo	31
4.8.2 Contenido de calcio y zinc en fracciones estables de la materia orgánica	32
4.9 Propiedades químicas de las fracciones estables de la materia orgánica	
4.9.1 Análisis funcional de los polímeros húmicos y fúlvicos	34
4.9.2 Interacción de polímeros húmicos y fúlvicos con iones metálicos	36
5. <u>CONCLUSIONES</u>	41
6. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	43
<u>ANEXOS</u>	46

## **RESUMEN**

La materia orgánica tiene un rol de gran importancia en la fertilidad de los suelos, otorgada por sus propiedades químicas, físicas y biológicas, lo cual la convierte en un vital aporte para el sistema edáfico.

En Chile la mayoría de los suelos cultivables son derivados de cenizas volcánicas, y poseen alto contenido de materia orgánica, lo que implica un grado alto de fertilidad; pero ésta, se ve afectada por diversos problemas como contaminación por metales pesados, acidez o falta de nutrientes, lo cual modifica su estructura, esto debido principalmente al manejo que reciben los suelos. Estos problemas se ven disminuidos o controlados si se maneja la preservación de la materia orgánica, para mejorar así las condiciones de los suelos.

En este estudio se plantea determinar la calidad y cantidad de materia orgánica en suelos de praderas naturales y cultivadas, lo cual se lleva a cabo mediante el “balance de carbono” de las fracciones lábiles y estables, además de evaluar las propiedades de las fracciones orgánicas respecto a su contenido de carbono, nitrógeno y cationes, las cuales tienen relación con el aporte de nutrientes. A la vez, para determinar la capacidad de interacción con cationes ( $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$ ), se determina la capacidad de retención de ellos, acidez total, acidez carboxílica y acidez fenólica.

Los suelos muestreados en horizontes de 0-5cm y de 5-10 cm de profundidad, corresponden a suelo Andisol de la serie Osorno, recolectadas en la estación experimental Remehue (INIA) de la IX Región., bajo sistema de cultivo y pradera natural.

Los niveles de carbono y nitrógeno encontrados son mayores para suelos de pradera natural en comparación con suelos de pradera cultivada, en ambas profundidades estudiadas, al igual que los valores determinados para los grupos fenólicos en las fracciones estables de la materia orgánica, lo que implica una mayor capacidad de retención de cationes por este tipo de suelo. En cuanto a los grupos carboxílicos, estos se encontraron en mayor cantidad en suelos de praderas cultivadas en comparación con suelos de praderas naturales.

Los valores encontrados de hidratos de carbono totales son más elevados en suelos de pradera natural, en comparación con aquellos de pradera cultivada, sin embargo, esta relación se invierte en el caso de los hidratos de carbono libres.

En general los suelos estudiados son muy humificados ya que más del 50% del carbono total es carbono estable y sólo un 10% corresponde a carbono lábil lo cual asegura la preservación de la materia orgánica.

En este estudio se demuestra un claro deterioro de la pradera producto del cultivo: bajan los contenidos de nutrientes N y C, y además se moviliza carbono desde la fracción muy estable del tipo humina, hacia formas más susceptibles de degradarse (ácidos fúlvicos).

Por ello, es necesario estudiar las rotaciones más adecuadas y aplicar técnicas de cultivo conservacionistas que incorporan residuos orgánicos al suelo para preservar la materia orgánica (MO), para así mantener en el futuro la fertilidad del suelo.

## **SUMMARY**

### **ORGANIC MATTER CHARACTERIZATION FROM NATURAL AND CULTIVATED PRAIRIES SOILS OF IX REGION**

Organic matter plays an important role on soil fertility because of its chemical, physical and biological properties and thus becomes a vital contribution to the edaphic system.

In Chile, most of cultivation soils are derived from volcanic ashes, with a high organic matter content. This implies that fertility is greatly affected by various phenomena, such as heavy metal pollution, acidity, or lack of nutrients. These conditions modify soil structure mainly because of soil management treatment.

The impact of these factors can be lowered or controlled if organic matter is preserved, improving soil condition.

The aim of this study is to characterize organic matter in cultivated and natural prairies, both qualitatively and quantitatively using carbon balance of labile and stable fractions. Compositions of carbon, nitrogen and cations in organic fractions were also evaluated because they are related with nutrient contribution and in order to study the interaction between soil and cations (Ca II and Zn II), determining retention capacity of Ca II and Zn II, and acidity (total, carboxylic and phenolic).

Soil samples from natural and cultivated prairies were taken from 0-5 and 5-10 cm depths and corresponded to Andisol soil from Osorno series, and was collected from Remehue (INIA) experimental station, located in IX region.

At both depths, carbon and nitrogen levels were higher in natural prairies than in cultivated soils. For the phenolic group concentration in stable fractions of organic matter, we found again higher values in natural prairies, which implies a higher cation retention capacity in this kind of soil. Concentration values of carboxylic groups were lower in natural than in cultivated prairies.

Total carbohydrate concentration was higher in natural prairies than in cultivated soils, but this relationship is reversed for labile carbohydrates.

Results indicate that soils are very humified considering that more than 50% of total carbon is stable and 10% is labile, which assures preservation of organic matter.

This study shows clearly that prairies become deteriorated because of cultivation: carbon content and nitrogen nutrients lower and very stable carbon from humines moves towards easier to degrade forms (fulvic acid).

Consequently, more appropriate crop rotations must be studied and conservationist cultivation techniques that incorporate organic residues must be applied to soils in order to preserve organic matter and maintain soil fertility in the future.



## **1. INTRODUCCIÓN**

El sistema edáfico se define como un sistema químico complejo, en el cual se desarrolla la flora y fauna, los cuales proporcionan sustento para el ser humano. El suelo está constituido por minerales, material orgánico, microorganismos, animales del suelo y raíces <sup>(1)</sup>.

El componente inorgánico del suelo está constituido principalmente por minerales primarios y secundarios, estos últimos corresponden al material fino del suelo, los minerales de arcilla, que son los llamados silicatos de capas de constitución variable. Otros componentes de la fracción inorgánica comprenden a sulfatos y carbonatos, los que se encuentran en exceso en suelos bajo condiciones áridas <sup>(2)</sup>.

Por otra parte, el espacio existente entre las partículas que conforman el suelo, generan un sistema de poros dentro del perfil de él. Los poros permiten drenar o retener agua, según su diámetro, la cual puede estar disponible para raíces de plantas <sup>(3)</sup>.

La fracción orgánica del suelo, está constituida por una parte biótica, la cual es conformada por organismos vivos del suelo, como bacterias y hongos, y una parte abiótica, la que está integrada por residuos naturales (aminoácidos, hidratos de carbono, lípidos, etc) y humus.

Los hidratos de carbono son parte de un subgrupo de la materia orgánica que está constituida por moléculas pequeñas, las que se pueden encontrar asociadas a moléculas mayores o libres. Se ha calculado que entre un 5 y 25% de la materia orgánica del suelo está constituida por hidratos de carbono, que provienen, en su mayor parte, de residuos en descomposición. Por lo tanto, los hidratos de carbono son el resultado de un equilibrio entre su síntesis y degradación <sup>(4)</sup>.

Los hidratos de carbono libres son utilizados por microorganismos y plantas como fuente primaria de nutrición, motivo por el cual se encuentran en baja proporción. Otra parte de polisacáridos se unen a la componente inorgánica del suelo o a la fracción estable de éste.

Como se mencionó anteriormente, el otro componente de la materia orgánica es el humus, el cual conforma un alto porcentaje de la materia orgánica total presente en el suelo (entre un 50 y 85%), a la vez es una buena fuente de carbono, regulador del dióxido de carbono atmosférico y tiene además una elevada capacidad de intercambio catiónico<sup>(5)</sup>.

El humus se compone de fracciones altamente polimerizadas: ácido húmico, ácido fúlvico y humina, los cuales son producto de descomposición microbiológica de animales y plantas a compuestos de estructuras complejas y estables, que por nueva síntesis biológica o vía radicales libres forman nuevos polímeros orgánicos complejos y estables.

Las fracciones húmicas antes descritas son macromoléculas polielectrolíticas, fundamentalmente ácidas, las cuales forman complejos metálicos y quelatos que participan en importantes reacciones en la formación y desarrollo del suelo. Por lo tanto estos complejos regulan el movimiento de los nutrientes en el suelo y la biodisponibilidad para las plantas.

Los tres polímeros mencionados, presentan una estructura similar, con distintos grupos funcionales. Las diferencias entre éstas estructuras se basan en la aromaticidad, peso molecular; y también en la capacidad de solubilizarse en medio ácido ó medio básico. Esto último permite realizar el proceso de extracción de las fracciones del humus del suelo, mediante la utilización de distintos reactivos, con lo cual se obtienen separadamente los ácidos húmicos ( AH) , ácidos fúlvicos (AF) y las huminas unidas a residuo inorgánico ( Res-Hum)<sup>(4)</sup>.

La materia orgánica del suelo es esencial, debido a que por su constitución y propiedades, es responsable de muchos de los procesos biológicos y fisicoquímicos del suelo.

El suelo es un recurso muy valioso y limitado, por lo cual debe ser protegido. El sistema edáfico es un recurso frágil que puede ser degradado hasta una avanzada pérdida de su fertilidad.

Se sabe que el uso racional de este recurso involucra preservar la materia orgánica del suelo, la fracción orgánica estable y la fracción orgánica lábil, ya que este conjunto conforma una fuente de vida permitiendo que el suelo actúe como un recurso dinámico.

Como el suelo es soporte de la vida vegetal y la provee de nutrientes esenciales como macronutrientes. C, H, N, O, P, K, Na, Ca, Mg y S, y también de micronutrientes como Zn, B, Cu, Fe, Mn y Mo necesarios para el funcionamiento de enzimas esenciales <sup>(4)</sup>.

El suelo es capaz de retener cationes y éstos pueden ser reemplazados por otros de la solución del suelo, actuando como un intercambiador de cationes. En la materia orgánica también pueden realizarse reacciones de intercambio catiónico, lo cual implica un protón disociable del humus que puede ser reemplazado por algún catión en solución <sup>(2)</sup>. Así se puede definir la capacidad de intercambio catiónico del humus, como el número máximo de moles de protones disociables desde una unidad de masa de humus, bajo condiciones controladas de presión, temperatura, concentración de materia orgánica del suelo y la composición del suelo.

Los efectos positivos de la materia orgánica se deben a las propiedades físicas, químicas y biológicas que posee <sup>(4)</sup>. La materia orgánica entrega buenas condiciones de agregación al suelo, lo que permite una buena aireación, permeabilidad y retención de agua, también aumenta la resistencia a la erosión. La función química de la materia orgánica radica en la alta capacidad de retención de cationes, la cual contribuye de gran manera al control de la acidez del suelo, el reciclaje de nutrientes y detoxificación de algunos compuestos peligrosos como los metales pesados <sup>(2)</sup>. También lleva a cabo procesos de sorción de N y S atmosféricos y la interacción con contaminantes orgánicos como pesticidas y también por su alta reactividad, que influye en el movimiento de elementos traza <sup>(3)</sup>.

La función biológica que cumple la materia orgánica del suelo, se debe a los ciclos de vida de la biomasa del suelo, es una fuente de energía y de N, S y P para macro y microorganismos del suelo.

En general el nivel de materia orgánica, está íntimamente ligado al tipo de suelo, a su material parental y constitución mineral, al clima y condiciones ambientales en el caso de suelos sin cultivar. En el caso de suelos de uso agrícola, esos niveles van modificando de acuerdo al uso y manejo del suelo.

Todas las características antes mencionadas hacen que los suelos sean agronómicamente aceptables, pero su fertilidad se ve afectada por toxicidad por presencia de metales pesados y por la carencia de N y P, además de problemas de acidez. Muchos de estos problemas se ven agudizados por la transformación de la estructura del suelo, que se produce por el manejo y uso que reciben.

Es de gran importancia estudiar la calidad y cantidad de materia orgánica para asegurar niveles adecuados de sustratos orgánicos disponibles para la microflora y actividad biológica además de la evaluación de la cantidad y naturaleza de polímeros que contribuyan a la formación de humus <sup>(5, 6)</sup>.

Por cuanto; la preservación de la materia orgánica es un aporte para el mejoramiento de las condiciones de los suelos agrícolas, es necesario también conocer las potencialidades para interactuar bajo distintas condiciones a las cuales son sometidos los suelos como pastoreo, cultivo, uso de fertilizantes, etc. Como todos estos procesos pueden alterar el sistema suelo, es importante conocer las transformaciones que la materia orgánica experimenta por acción antropogénica y por lo tanto tomar las medidas necesarias que permitan proteger este importante recurso.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo general**

El objetivo principal de este trabajo es estudiar comparativamente los cambios producidos en la materia orgánica en suelos de praderas sometidas a cultivo y suelos de pradera natural.

### **2.2 Objetivos específicos**

- ❖ Caracterizar los suelos en cuanto a sus propiedades físicas y químicas, pH, humedad, nitrógeno total y contenido de carbono.
- ❖ Estudiar de forma cuantitativa las fracciones orgánicas estables: humina, ácido húmico y ácido fúlvico.
- ❖ Balance de las fracciones orgánicas, para realizar una distribución de las fracciones en los suelos estudiados.
- ❖ Determinar la materia orgánica lábil representada por los hidratos de carbono libres y totales.
- ❖ Cuantificar la acidez total en ácidos húmicos y fúlvicos y determinar la acidez aportada por grupos fenólicos y carboxílicos presentes.
- ❖ Estudiar la capacidad de interacción de las distintas fracciones de la materia orgánica aislada (AH, AF) con cationes como Zn y Ca.
- ❖ Establecer las diferencias entre los efectos que produce el manejo agrícola sobre las propiedades y características de la materia orgánica del suelo.

### **3. MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **3.1 SUELOS SELECCIONADOS**

Las muestras para el presente estudio corresponden a suelo Andisol de la serie Osorno, recolectadas en la estación experimental Remehue (INIA) de la IX Región. Las muestras se tomaron en paralelo en dos terrenos bajo sistema de rotación de cultivo y pradera natural. Se tomaron cuatro repeticiones de cada terreno. Se debe destacar que en el suelo se cultivó avena, papa y maíz y las muestras se tomaron en fase maíz. La pradera natural es una pradera permanente de ballica perenne y trébol blanco, establecida el año 2000 y regenerada en 2002, el ensayo se realizó bajo pastoreo en franjas, actualmente es polifítica.

Todas las muestras se recolectaron en 2 niveles de profundidad, 0-5 cm y 5-10 cm. Posteriormente se tamizaron a un ancho de malla de 2 mm, fueron homogeneizadas, almacenadas en bolsas plásticas y guardadas en refrigerador.

#### **3.2 HUMEDAD**

La humedad se determinó por diferencia de peso llevando las muestras a sequedad a 105° C en estufa, hasta peso constante.

#### **3.3 pH**

El pH se determinó potenciométricamente en el sobrenadante de una suspensión agua/suelo en relación 2:1 en peso.

#### **3.4 DETERMINACIÓN DEL BALANCE DE MATERIA ORGÁNICA DEL SUELO**

##### **3.4.1 FRACCIONAMIENTO DE LA MATERIA ORGÁNICA:**

Es importante aislar la materia orgánica de los diversos componentes del suelo para poder determinar eficientemente las características físicas y químicas de ésta. Las sustancias húmicas se obtienen por extracción alcalina con NaOH 0,1 a 0,5N.

La separación secuencial de las fracciones orgánicas del suelo se basa en la solubilidad ellas; el ácido húmico (AH) es soluble en álcali e insoluble en ácido, la humina (Res-Hum) es insoluble en álcali y el ácido fúlvico (AF) es soluble en álcali y en ácido.

Reactivos:

- NaOH 0,2 N
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 N
- HCl / HF 1:1

Equipos:

- Centrífuga
- Placa Calefactora

Procedimiento:

Se pesaron 50,0 gramos de suelo, previamente tamizado en húmedo y homogeneizado, se agregaron 250 mL de NaOH, la mezcla se calienta a baño de agua a 90 ° C, con durante 30 minutos.

La suspensión obtenida se deja reposar para que sedimente y se decanta a un vaso de precipitado. Al residuo se le agregan 250 mL de NaOH 0,2 N; esta operación se repitió 3 veces para aumentar el rendimiento del proceso.

La suspensión alcalina obtenida (750 mL) se centrifuga y el residuo que se obtiene es la fracción humina con residuo inorgánico. El residuo se lava con agua destilada hasta obtener un pH neutro y se seca en estufa a 50°C, hasta peso constante. Los 750 mL de la solución alcalina obtenida en el procedimiento anterior se acidifican hasta pH 2 con ácido sulfúrico 5 N y se dejasedimentar por algunos minutos para lograr la separación del ácido húmico y el ácido fúlvico. La suspensión obtenida se centrifuga y el precipitado, en este caso el ácido húmico, se lava 3 veces con HCl: HF 1:1. Luego se lava con agua destilada hasta pH neutro y por último la solución sobrenadante se hace pasar a través de una resina de intercambio iónica ácida fuerte, con el fin de eliminar cationes que se fijan en el proceso de fraccionamiento de la materia orgánica. A continuación esta solución se concentra en un evaporador rotatorio y se dializa para purificar el ácido fúlvico, utilizando una membrana para peso molecular mayor que 2000 g/mol. El producto obtenido se seca a 50°C hasta peso constante.

### **3.4.2 DETERMINACIÓN DEL CARBONO TOTAL EN EL SUELO Y EN LAS FRACCIONES ESTABLES ( HUMINA, ÁCIDO HÚMICO, ÁCIDO FÚLVICO)**

La determinación de C, N, H y S se realiza a través del analizador “Vario El”. La muestra se somete a combustión oxidativa que se realiza en una atmósfera altamente oxigenada a alta temperatura (1150° C) en un tubo de cuarzo. La combustión oxidativa de los elementos C, H, S y N, aparte de los productos de oxidación (NO, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O), produce compuestos halogenados si la muestra contiene halógenos.

El contacto con el tubo reductor de Cu, reduce cuantitativamente los óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre a N<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>, esto se realiza a 850° C, posteriormente al contacto con el tubo de Cu, los compuestos halógenos volátiles son retenidos por una sustancia absorbente (lana de plata) y son así removidos del flujo de gas. La mezcla de gases H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> es guiada al sistema de separación y medición. Cada gas es detectado por el “detector de conductividad térmica” TCD. Así con la ayuda de un microprocesador integrado al equipo “Vario El”, se puede obtener el porcentaje de C, H, S y N, presente en la muestra.

Reactivos:

- Óxido de Wolframio

Equipo:

- Elementar Analysensysteme GMBH Vario El

Procedimiento:

Se pesa una cantidad de muestra adecuada, que contenga un máximo de 7 mg de Carbono, en una balanza analítica sensible a la centésima de miligramo. Se coloca la muestra en navetas de estaño y se le añade óxido de Wolframio que actúa como catalizador para la oxidación completa de la muestra (se recomienda aproximadamente 5 mg de WO<sub>3</sub>). La naveta de estaño es doblada, sellada e insertada en el carrusel automático para muestras del equipo. Se procede al análisis de las muestras por medio del equipo, obteniéndose el porcentaje de carbono.



### **3.4.3 DETERMINACION DE HIDRATOS DE CARBONO POR MÉTODO DE LA ANTRONA**

#### **3.4.3.1 Hidratos de carbono libres y solubles en agua**

Procedimiento:

- Extracción: Se toman 10 gr de suelo, se le agregan 20 mL de agua, se agita el sistema por 20 segundos, a temperatura ambiente, y luego se filtra.
- Determinación: El contenido de hidratos de carbono libres se determina por método de la antrona.

#### **3.4.3.2 Contenido total de hidratos de carbono**

Los hidratos de carbono están presentes en baja proporción por lo que es necesario aislarlos previamente para su posterior determinación. La determinación de “hidratos de carbono totales” se realizó a través del procedimiento descrito por Aguilera y colaboradores <sup>(7)</sup> y comprende tres etapas: extracción, purificación y determinación.

En la etapa de extracción se sabe que la mejor extracción se realiza mediante hidrólisis ácida, obteniéndose el mayor porcentaje de rendimiento cuando se utiliza ácido sulfúrico 25 N, por 2 horas y a 25 °C, luego se diluye para tener una acidez 5 N y se deja por 15 horas a 50°C <sup>(7)</sup>. Para el caso de la celulosa, ellos comprobaron que la hidrólisis es completa cuando las concentraciones de ésta en las muestras es de 30 a 70 mg/g; por lo que recomiendan aplicar a cantidades de muestras cuyo contenido de hidratos de carbono totales, expresado en glucosa, no exceda los 70 mg/g. En la etapa de purificación se utiliza hidróxido de sodio, como agente neutralizador de los hidrolizados ácidos, ya que aparte de ser más fácil la técnica de neutralización utilizando este reactivo<sup>(7)</sup>, comprobaron que los valores de hidratos de carbono totales son ligeramente superiores a los encontrados cuando se utiliza carbonato de bario. La determinación espectrofotométrica de los azúcares totales se lleva a cabo utilizando el método de la antrona con detección fotométrica en el rango visible. En el método de la antrona, los hidratos de carbono, en su forma monomérica, por acción del ácido sulfúrico concentrado, sufren una deshidratación dando origen a compuestos derivados del furfural, los cuales

reaccionan con el reactivo antrona. Se forma así un compuesto coloreado, cuyo máximo de absorbancia se registra a una longitud de onda de 625 nm<sup>(7)</sup>.

El método de la antrona se ha escogido gracias a las pruebas realizadas con hidratos de carbono patrones, donde el análisis de las absorbancias relativas registradas, señalan valores más altos para las hexosas, siendo el valor más destacado el obtenido a partir de la glucosa. En cambio, las pentosas y los ácidos urónicos registran valores de absorbancias relativas muy inferiores, los que incluso no superaron el 10% de los correspondientes a las hexosas.

Lo descrito anteriormente señala que el método de la antrona determina preferentemente hexosas; este hecho lo hace útil para nuestro estudio donde una parte importante de polisacáridos presentes en los suelos corresponden a celulosa que por hidrólisis genera glucosa. Por todo esto los resultados obtenidos son expresados en contenido de glucosa por gramo de suelo.

#### Reactivos:

- NaOH 10 N
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25 N
- Solución reactivo: solución de antrona (9,10-dihidro-9-oxoantraceno) al 1% , en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c).
- Curvas de calibración: se preparan soluciones patrones de glucosa.

#### Equipo:

- Espectrofotómetro Unicam UV-Vis.

#### Resumen del procedimiento:

- Extracción: se hidrolizan 2 g de suelo durante dos horas con 2 mL de ácido sulfúrico 25 N a temperatura ambiente. Luego se diluye la muestra a ácido sulfúrico 5 N con 8 mL de agua destilada y se mantiene la hidrólisis durante 15 horas a 50° C.
- Purificación: el hidrolizado ácido, obtenido de la extracción, se neutraliza con hidróxido de sodio 10 N, y el precipitado coloidal que se forma, se separa por

centrifugación. Una vez centrifugado, los hidrolizados se enrasan a 100 mL, previo paso por el papel filtro.

- Determinación: el contenido de hidratos de carbono en la solución neutra se valora por el método de la antrona.

Procedimiento del método de la antrona: a 2 mL de la solución que contiene los hidratos de carbono se añade 10 mL de la solución de antrona en tubos de 30 mL de capacidad. Se homogeneizan perfectamente en agitador de tubos vortex por 30 segundos, luego se calienta durante 12 minutos, en baño de agua a 90° C. Se enfría y se lee la absorbancia del compuesto formado a 625 nm en un espectrofotómetro. El color se mantiene estable por el lapso de una hora.

#### **3.4.4 DETERMINACIÓN DEL BALANCE DE CARBONO**

Después de determinar el contenido de carbono y la masa correspondiente a las fracciones estables (AH, AF y Res-Hum) y la cantidad de carbono que representa la fracción lábil, se realiza el balance de carbono y se determina la distribución del carbono total.

### **3.5 ESTUDIO DEL CONTENIDO DE ELEMENTOS METÁLICOS EN LA MATERIA ORGÁNICA DEL SUELO**

#### **3.5.1 DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS METÁLICOS (Ca y Zn)**

Para la solubilización de la muestra se realizó una digestión con una mezcla de HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y para optimizar este procedimiento se utiliza Equipo de Microondas -1200 MEGA.

Reactivos:

- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- HNO<sub>3</sub> (C)
- SrCl<sub>2</sub>

Equipo:

- Espectrofotómetro de absorción atómica, Perkin Elmer 3110.

Procedimiento:

Para realizar la digestión de suelo y de las fracciones de materia orgánica obtenidas anteriormente, se pesan 200 mg de muestra en vasos de teflón del digestor. Se agregan 2 mL de  $H_2O_2$  y 4 mL de  $HNO_3$  (C) y se somete a degradación orgánica. Las muestras trasladadas a matraces de aforo de 25 mL y posteriormente guardadas en envases plásticos.

El efecto interferente para el calcio por aluminio y fósforo presente en la muestra, que podrían formar compuestos refractarios en la llama aire-acetileno se controla con la adición de cloruro de estroncio 0,1% en la muestra y en estándares.

### **3.6 ESTUDIO DE PROPIEDADES QUÍMICAS DE LA MATERIA ORGÁNICA**

#### **3.6.1 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD MÁXIMA DE RETENCIÓN DE CATIONES DE LOS POLIMEROS ORGÁNICOS CON Ca(II) Y Zn(II)**

El modelo teórico y la metodología empleada en este estudio fueron propuestos y elaborados por Zunino y Martin<sup>(8,9)</sup>. Esta metodología permite estudiar las propiedades de retención de iones metálicos de las fracciones poliméricas orgánicas del suelo, a través de la capacidad máxima de retención de cationes característica de un polímero dado.

Para estimar la capacidad de retención de metales de estos polímeros, se eligen dos elementos Ca y Zn. El Ca es un componente de aguas naturales y soluciones de suelo y también un competidor natural con otros metales por los sitios de unión en macromoléculas poliméricas. El Ca interacciona con el grupo carboxílico en polímeros orgánicos. El Zn es un metal de gran importancia en la nutrición mineral de las plantas, así como en la contaminación por metales pesados en suelo y agua; este metal interacciona con los grupos fenólicos de los polímeros orgánicos.

Para el estudio de la capacidad máxima de retención (CMR) y de la constante de afinidad relativa (k) se utilizaron polímeros orgánicos extraídos de los suelos antes descritos, aunque en algunos suelos no se obtuvo el valor de k y de la CMR, debido a la baja cantidad de material fúlvico y húmico extraído.

**Reactivos:**

- KOH 0,1 N
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$
- $\text{KNO}_3$
- Tubo de diálisis: membrana de celulosa de Sigma Chemical Co.

**Equipo:**

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer 3110.

Preparación de la solución de polímero: Se pesan exactamente 125 mg de polímero, se adicionan 50 mL de KOH 0,1 N y se calienta en un plato calefactor a temperatura moderada (50° C) completando el volumen con porciones sucesivas de agua destilada, hasta total disolución del polímero. Se filtra para separar todo el material inerte que aún queda junto al polímero y se enraza a 50 mL con agua destilada.

Preparación de las soluciones: Las soluciones de Zn y Ca se prepararan con nitrato de calcio tetrahidratado y nitrato de zinc hexahidratado, ajustando en cada una la fuerza iónica a la solución de mayor concentración. Las concentraciones utilizadas fueron:  $4 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-3}$ ,  $4 \times 10^{-3}$ ,  $8 \times 10^{-3}$ ,  $1.5 \times 10^{-2}$ ,  $2 \times 10^{-2}$  M.

**Procedimiento:**

Para la experiencia se utiliza una membrana especial para diálisis (con tamaño de poro adecuado para el peso molecular del polímero), para confeccionar pequeñas bolsitas que en su interior van a contener la muestra.

A través del proceso de diálisis 2 mL de polímero se equilibran con 50 mL de solución de concentraciones crecientes del catión de interés.

Se deja dializar durante 48 horas, tiempo en que se alcanza el equilibrio, se procede a lavar repetidas veces con agua destilada ( 3 veces al día durante 4 días), para eliminar los

cationes que no se hayan fijado al polímero en el transcurso de las 48 horas. Posteriormente, se arrastra cuantitativamente el contenido de la bolsa de diálisis y se enrasa a 50 mL con agua destilada. Se realizan diluciones apropiadas y se determina la cantidad de catión retenido por espectrofotometría.

### **3.6.2 DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ DE LAS FRACCIONES ESTABLES DE LA MATERIA ORGÁNICA**

Teóricamente la acidez total de las sustancias húmicas se determina usando una base fuerte para neutralizar todos los grupos ácidos presentes en los polímeros. La acidez proveniente de grupos ácidos carboxílicos, se determina por un método indirecto utilizando una base conjugada de acidez débil. Experimentalmente se determinó el valor de la acidez total y la cantidad de grupos carboxílicos, obteniendo por diferencia el número de grupos fenólicos.

La acidez total y la de los grupos carboxílicos se determinaron por el método descrito por Aguilera, M , 1990 <sup>(13)</sup>.

Reactivos:

- $\text{Ba}(\text{OH})_2$  0,2 N
- HCl 0,5 N
- $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{Ca}$  1 N
- NaOH 0,5 N

Equipos:

- Bureta digital.
- pH metro.

Procedimiento:

Acidez total: Se pesa alrededor de 100 mg de polímero ( ácido húmico y ácido fúlvico), se agregan 20 mL de hidróxido de bario 0,2 N. esta suspensión se agita durante 24 horas

tapada, se filtra y se procede a titular potenciométricamente con ácido clorhídrico 0,5 N hasta pH 8,4.

Acidez carboxílica: Se pesa alrededor de 100 mg de polímero ( ácido húmico y ácido fúlvico), se agregan 10 mL de acetato de calcio 1 N y se agita durante 24 horas tapada, se filtra y se procede a titular potenciométricamente con hidróxido de sodio 0,5 N, el ácido acético formado, hasta pH 9,8.

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **4.1 Presentación y validez de los datos**

A continuación se presentan los resultados obtenidos que corresponden a las propiedades físicas y químicas de los suelos, distribución del contenido de carbono en las fracciones húmicas y en las formas lábiles. Las determinaciones se expresan en base seca de suelo y corresponden al promedio de cuatro repeticiones, cada una de ellas analizadas en duplicado, con una desviación estándar no mayor al 5%. Los resultados se informan a través de tablas resumen y gráficos, extraídas del detalle que se encuentran en el capítulo ANEXOS.

La nomenclatura que se utilizará para la identificación de los suelos será:

PNat: Pradera natural

PCult: Pradera cultivada

P1: Profundidad 0-5 cm.

P2: Profundidad 5-10 cm.



## 4.2 Propiedades físicas y químicas de los suelos

Suelo	% Humedad	pH	% C total	% N total
PNatP1	26,18	5,38	13,51	1,12
PNat P2	26,44	5.29	10,08	0,79
PCultP1	30,5	4,44	8,52	0,66
PCultP2	31,48	4.52	8,27	0,66

**Tabla 1.** Propiedades físicas y químicas de los suelos de la Serie Osorno, praderas naturales y cultivadas.

Esta tabla indica que el porcentaje de humedad de las praderas naturales es levemente menor que las praderas sometidas a cultivo, tanto a nivel superficial como subsuperficial.

La tabla también muestra el contenido de carbono y nitrógeno total en los cuales se aprecia una mayor cantidad en la serie de pradera natural, con respecto a la serie de pradera cultivada en ambos perfiles. El contenido de carbono total varía de 8,27 a 13,51% lo que concuerda con los valores de los suelos de la zona sur de nuestro país que varían desde 5 a 20%. Se debe considerar que el nivel de material orgánico está ligado al tipo de suelo, constitución mineral, clima y a las condiciones a las cuales está expuesto.

Existe una clara acidificación por efecto del cultivo; los valores de pH para los suelos estudiados varían en un rango de 4,44 a 5,38.

El cultivo deteriora el suelo, ya que disminuyen los nutrientes esenciales como nitrógeno y carbono, además existe una mayor acidificación, lo que agudiza los problemas de fijación de fósforo, entre otros.

### 4.3 Rendimiento de extracción de materia orgánica

Suelo	AH (%)	AF (%)	Res-H (%)	% Rendimiento extracción
PNatP1	1,98	2,35	72,37	76,7
PNatP2	1,52	1,66	76,54	79,72
PCultP1	1,56	1,48	70,09	73,13
PCultP2	1,43	1,44	71,47	74,34

**Tabla 2.** Fracciones de la materia orgánica de los suelos de praderas de la Serie Osorno, naturales y cultivadas.

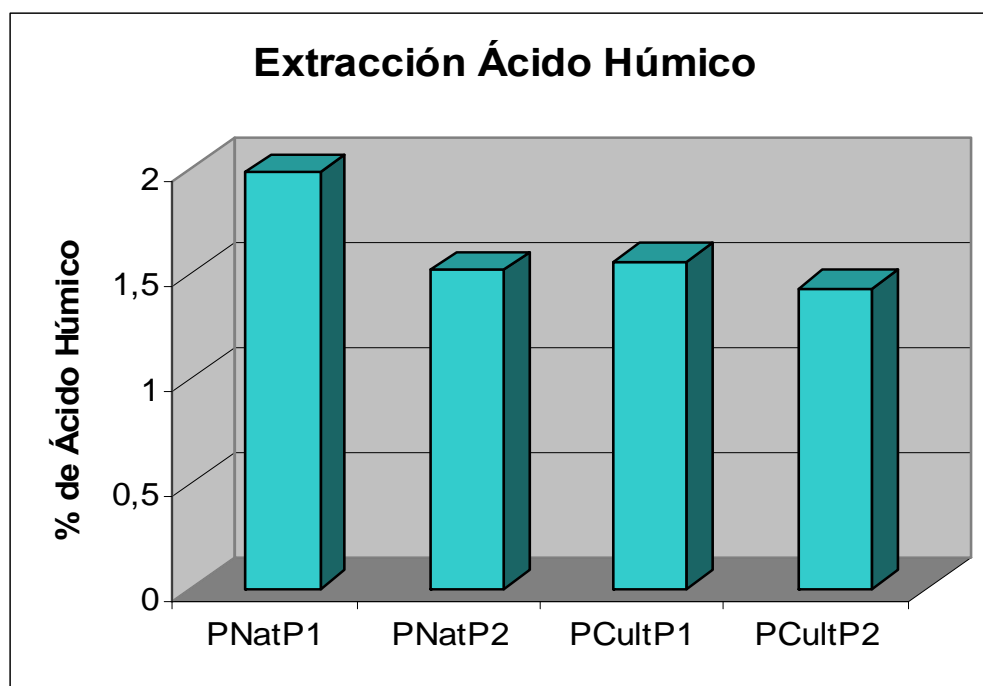
Para analizar la eficiencia del proceso de extracción se presenta la tabla 2, en la cual se observa el rendimiento del proceso de extracción de las fracciones estables de la materia orgánica del suelo, expresada en porcentaje en base seca. En ningún caso se obtiene el 100%; los valores se sitúan entre 74 y 80%. Éstas diferencias son esperadas ya que probablemente se deben a pérdidas de la fracción lábil de la materia orgánica durante el proceso de extracción, separación y purificación.

Se observa en la tabla 2 que las praderas naturales contienen mayor cantidad de materia orgánica que las praderas cultivadas, esto se puede deber a los diversos manejos agronómicos a los cuales ha sido sometido el suelo de praderas cultivadas.

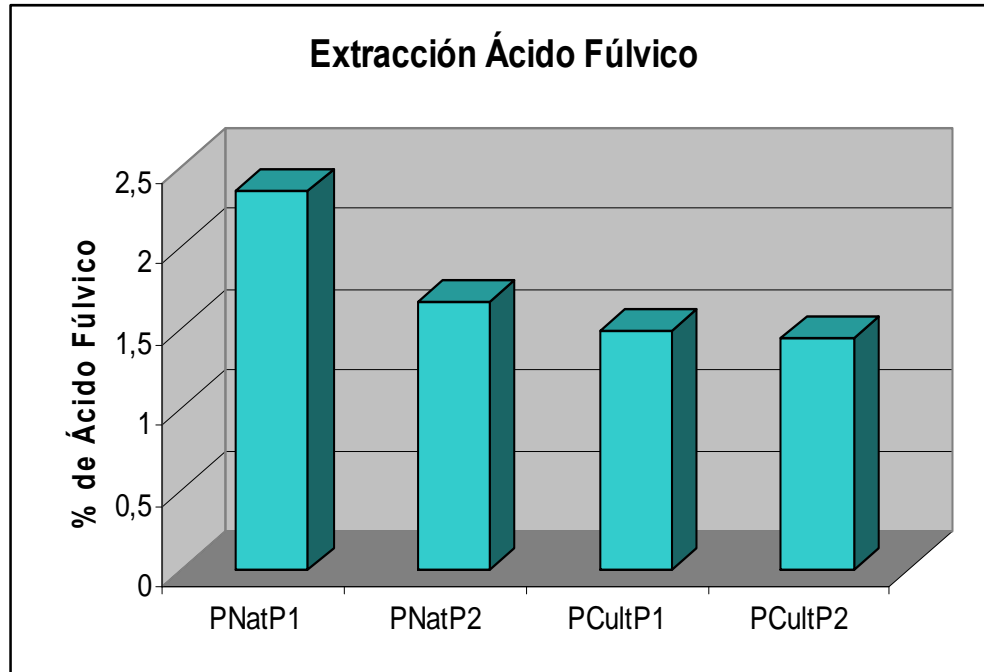
En las figuras 1,2 y 3 se observan los resultados de la tabla 2 gráficamente. Todos estos datos corresponden porcentaje de la fracción obtenida en base seca. En la figura 1, que corresponde a la fracción de ácido húmico se observa que la cantidad extraída de ácido húmico para suelos de praderas naturales es mayor en el nivel superficial, lo cual concuerda con estudios anteriores, al igual que en suelos de praderas cultivadas, variando desde 1,43 a 1,98 g de ácido húmico por 100 g de suelo seco.

En la figura 2, que corresponde a ácido fúlvico se observa que éste es mayor en el primer horizonte en ambas praderas, presentando valores entre 1,44 y 2,35 %

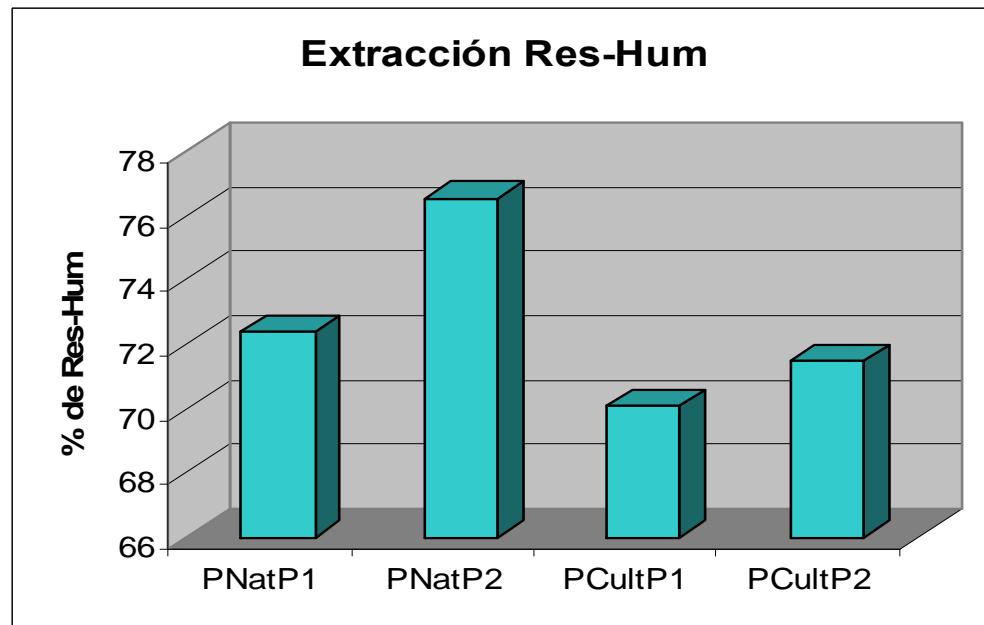
La humina que es una estructura altamente humificada que se encuentra íntimamente enlazada con el material mineral del suelo, se encuentra en mayor cantidad en praderas naturales que las otras dos fracciones de praderas cultivadas. En suelos de praderas naturales la cantidad de humina está en un intervalo de 72 a 77% en g por 100 g de suelo seco, y en suelos de praderas cultivadas se encuentra en un rango de 70,1 a 71,5 %. El hecho de que en las en los suelos de praderas naturales en el nivel subsuperficial contenga una cantidad mayor de humina se debe a las pérdidas de la materia orgánica que ocurren en el proceso de fraccionamiento. Los valores para el proceso de extracción en general son bastante altos, lo cual indica que la humina junto al material mineral corresponde a la fracción mayoritaria del suelo, lo que se puede observar en la figura 3.



**Figura 1.** Extracción de ácido húmico en suelos de praderas de la Serie Osorno, naturales y cultivadas.



**Figura 2.** Extracción de ácido fúlvico en suelos de praderas de la Serie Osorno, naturales y cultivadas.



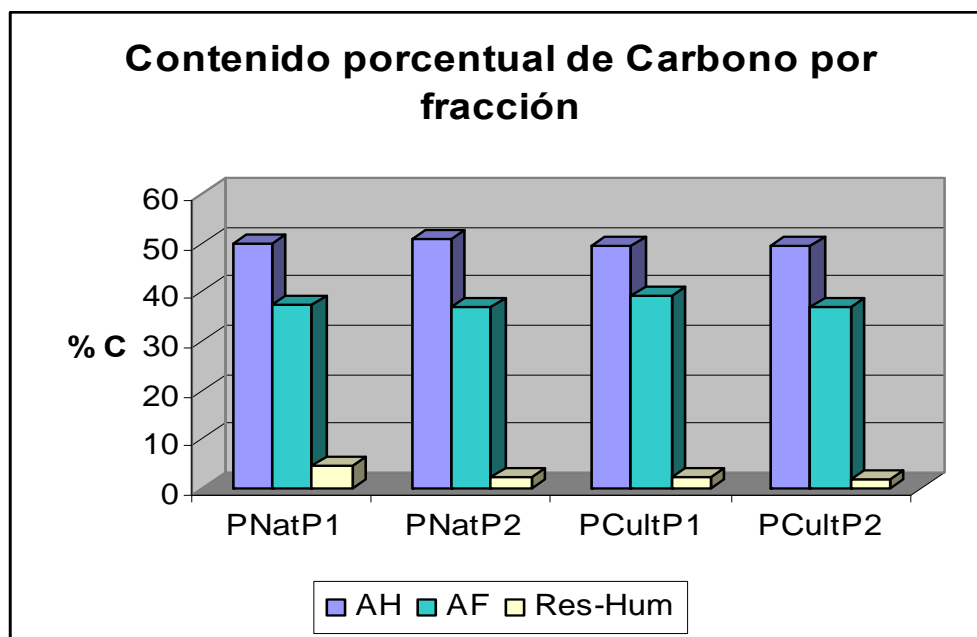
**Figura 3.** Extracción de humina en suelos de praderas de la Serie Osorno, naturales y cultivadas.

#### 4.4 Porcentaje de Carbono en las fracciones estables de la materia orgánica

Suelo	AH (%)	AF (%)	Res-Hum (%)
PNatP1	49,8	37,2	4,44
PNatP2	50,9	36,9	2,27
PCultP1	49,4	39,1	2,44
PCultP2	49,3	36,8	1,9

**Tabla 3.** Contenido de carbono en las fracciones de la materia orgánica.

En la tabla 3 se presentan los datos de los contenidos porcentuales de carbono, presentes en cada fracción de la materia orgánica. En la figura 4 se observan los datos de la tabla 3 de manera gráfica. Se observa que en las fracciones huminas el porcentaje de carbono disminuye al aumentar la profundidad del suelo, al igual que en las fracciones de ácido fúlvico, los contenidos de carbono provenientes de AF, corresponden al 40% y AH corresponden al 50% aproximadamente entre ellos son bastante similares. También podemos decir que no existe mayor variación según el manejo agronómico que han recibido los suelos.



**Figura 4.** Contenido porcentual de carbono en las distintas fracciones de suelos de praderas de la Serie Osorno, naturales y cultivadas.

#### 4.5 Contenido de Hidratos de carbono totales

Suelo	mg de glucosa/gramo de suelo	Promedio	$\Sigma$
PNatP1R1	32,5	33	0,38
PNatP1R2	33,3		
PNatP1R3	32,9		
PNatP1R4	33,3		
PCultP1R1	22,5	22	0,49
PCultP1R2	21,4		
PCultP1R3	22,3		
PCultP1R4	21,8		

**Tabla 4.** Contenido hidratos de carbono totales en suelos de praderas de la Serie Osorno, naturales y cultivadas.

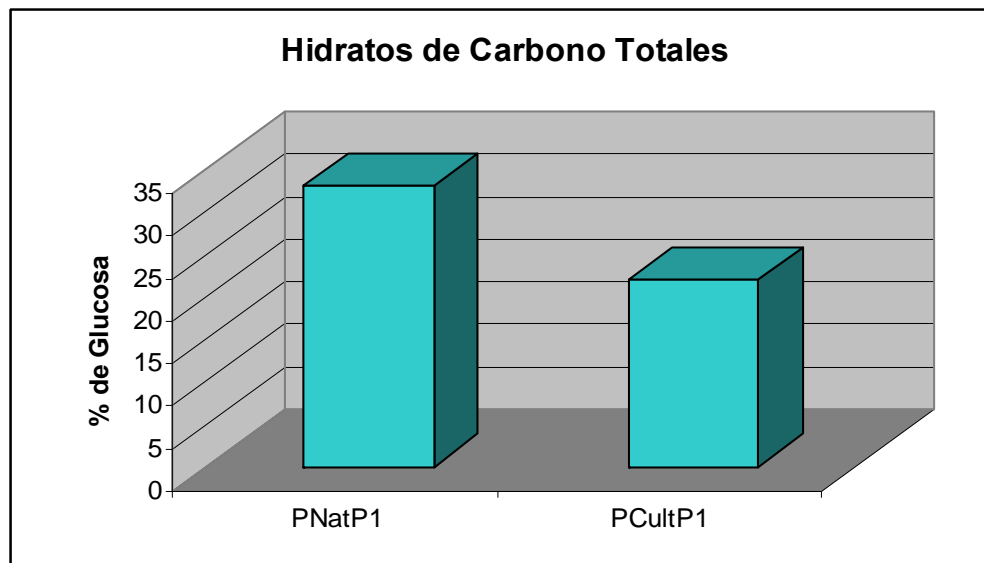
#### 4.6 Contenido de Hidratos de carbono libres

Suelo	$\mu\text{g}$ de glucosa/gramo suelo	Promedio	$\sigma$
PNatP1R1	3,5	3,6	0,09
PNatP1R2	3,6		
PNatP1R3	3,7		
PNatP1R4	3,6		
PCultP1R1	4,7	4,6	0,09
PCultP1R2	4,6		
PCultP1R3	4,8		
PCultP1R4	4,6		

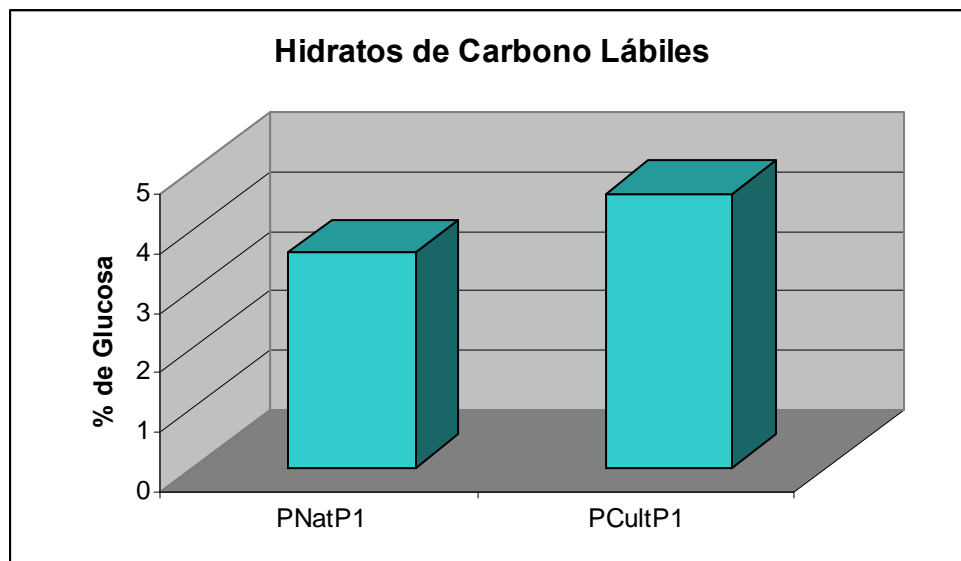
**Tabla 5.** Contenido hidratos de carbono libres en suelos de praderas de la Serie Osorno, naturales y cultivadas.

Para la determinación de hidratos de carbono libres y totales se utilizó sólo el primer nivel de profundidad, debido a que la materia orgánica se encuentra en mayor cantidad en el horizonte A del suelo. En las tablas 4 y 5 se presentan los resultados de la determinación de hidratos de carbono totales y de los hidratos carbono libres o lábiles, presentes en los suelos, expresados en miligramos de glucosa y en microgramos de glucosa por gramos de suelo seco respectivamente, los cuales se observan en los figuras 7 y 8. En ellos se puede apreciar que los contenidos de hidratos de carbono lábiles son mayores en suelos de praderas cultivadas que en suelos de praderas naturales. En cuanto a los hidratos de carbono totales, su nivel es significativamente superior en las praderas naturales, en

comparación con las praderas cultivadas, lo cual se puede deber al manejo al cual han sido sometidos los suelos. La disminución de la cantidad de hidratos de carbono totales en praderas cultivadas puede deberse al deterioro que sufren los suelos que son sometido a cultivos, ya que este manejo deteriora la calidad del sistema, por lo cual la disponibilidad de nutrientes disminuye.



**Figura 7.** Hidratos de carbono totales en suelos de praderas de la Serie Osorno, naturales y cultivadas.



**Figura 8.** Hidratos de carbono libres en suelos de praderas de la Serie Osorno, naturales y cultivadas.

#### 4.7 Balance de carbono en el suelo

% CARBONO						
Suelo	C Total	Res-Hum	AH	AF	HCT	% Recuperación
PNatP1	13,51	3,21	0,98	0,87	1,282	46,94
PNatP2	10,08	1,74	0,77	0,61	N.D	30,95
PCultP1	8,52	1,71	0,77	0,57	0,934	46,76
PCultP2	8,27	1,36	0,72	0,53	N.D	31,56

**Tabla 6.** Balance de carbono total para suelos de praderas de la Serie Osorno, naturales y cultivadas.

Para normalizar los datos de carbono y poder compararlos es necesario saber el contenido de carbono en las fracciones, lo cual se determinó a través de análisis elemental, y se encuentra tabulado en la tabla 6. Este procedimiento se realiza multiplicando el rendimiento porcentual de material carbonado por el porcentaje de carbono que contiene cada fracción, conocemos así el C aportado por cada fracción al contenido de carbono total.

En la tabla 8, se presentan los datos obtenidos para el balance de carbono para cada una de las fracciones estables de la materia orgánica, presentes en 100 g de suelo seco. Del mismo modo se presenta la figura 9 que muestra de forma gráfica el contenido total de carbono en las fracciones obtenidas.

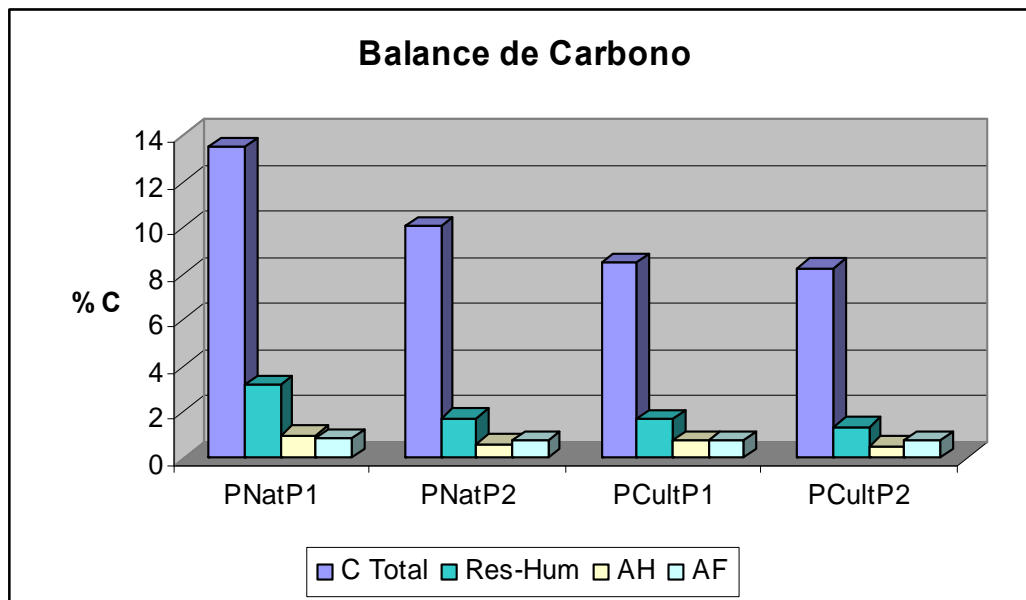
Se puede observar que el contenido de carbono es mayor en todas las series correspondientes al nivel superficial en comparación con las series del nivel subsuperficial, dichas diferencias pueden ser mucho mayores a medida que aumente la profundidad del suelo. A la vez, el nivel de carbono entre praderas naturales y cultivadas es mayor para las primeras; esta diferencia, probablemente se debe a que el cultivo



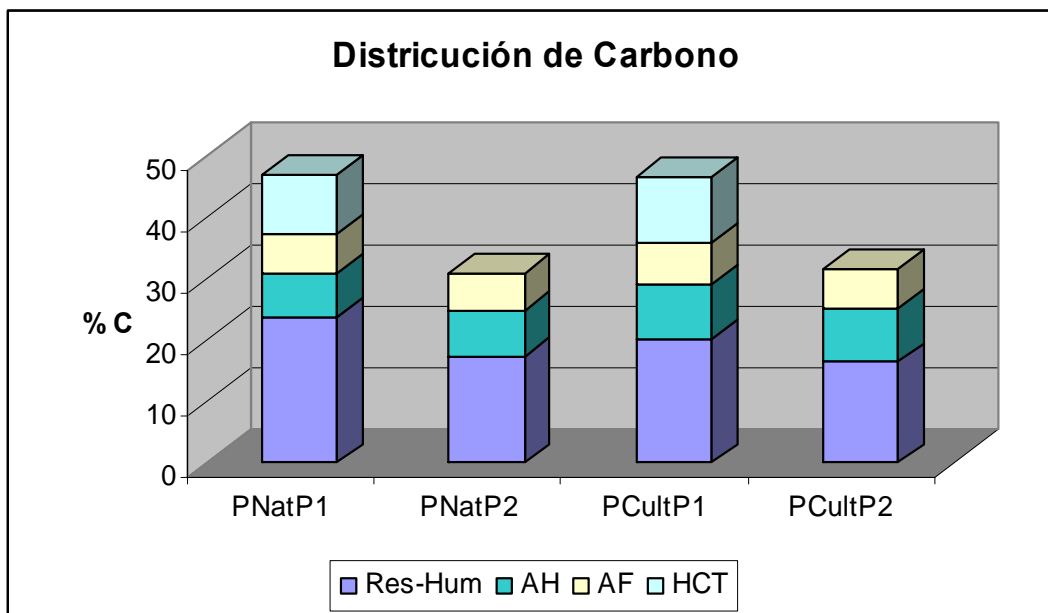
acelera la degradación de la materia orgánica, en suelos vírgenes el nivel de materia orgánica es producto del equilibrio entre síntesis y degradación.

El ácido húmico contiene una mayor cantidad de carbono que el ácido fúlvico, lo que coincide con lo descrito en estudios anteriores <sup>(18)</sup>.

Los hidratos de carbono representan alrededor de un 10% del carbono total del suelo, lo cual corrobora estudios antes realizados <sup>(7)</sup>.



**Figura 9.** Balance de carbono total para suelos de praderas de la Serie Osorno, naturales y cultivadas.



**Figura 10.** Distribución porcentual de carbono en distintos niveles de profundidad para suelos de praderas de la Serie Osorno, naturales y cultivadas.

En la figura 10, se observa la distribución de carbono en las distintas fracciones de la materia orgánica del suelo.

En general existe una disminución, con el cultivo, de la fracción humina que es la más estable y un incremento de la fracción AF que dentro de las fracciones del humus, es la más lábil o susceptible a cambios, lo que explica que a largo plazo va disminuyendo el reservorio de carbono en el suelo. Se observa también, que los contenidos de AH son similares en los perfiles del mismo suelo.

Se puede observar el alto grado de humificación que alcanza la materia orgánica ya que la sumar AH y Res-Hum sobrepasan el 50% del carbono total para el rendimiento obtenido.

#### 4.8 Contenido de Ca y Zn en el suelo y fracciones estables de la materia orgánica

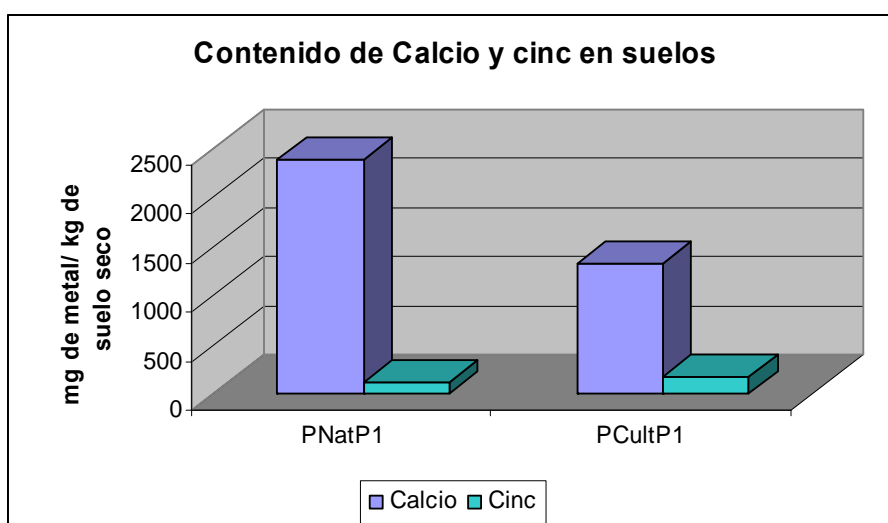
##### 4.8.1 Contenido de calcio y zinc en el suelo

Suelo	Calcio (mg metal/Kg de suelo seco)	Zinc (mg metal/Kg de suelo seco)
PNatP1	2390	117
PCultP1	1317	169

**Tabla 7.** Contenido de calcio y zinc en el nivel superficial de suelos de praderas naturales y cultivadas de la Serie Osorno.

En la tabla 7 se presentan los valores obtenidos para calcio y zinc en los suelos de praderas naturales y cultivadas, expresados en mg de metal por kg de suelo seco.

Al observar los datos contenidos en la tabla, se deduce que las praderas naturales contienen mayor cantidad de calcio que las praderas cultivadas, lo cual se observa gráficamente en la figura 11. Sin embargo los valores de zinc para praderas cultivadas son mayores que para praderas naturales. En cuanto a la cantidad de calcio en ambas series son bastante altos, lo cual confirma los resultados obtenidos en otros estudios.



**Figura 11.** Contenido de calcio y zinc en suelos de praderas naturales y cultivadas de la Serie Osorno.

#### 4.8.2 Contenido de Calcio y Zinc en fracciones estables de la materia orgánica

A pesar del tratamiento de extracción y purificación al que fueron sometidos los polímeros en el proceso de fraccionamiento, aún contienen elementos inorgánicos con los cuales conservan enlaces, por lo cual es necesario determinarlos.

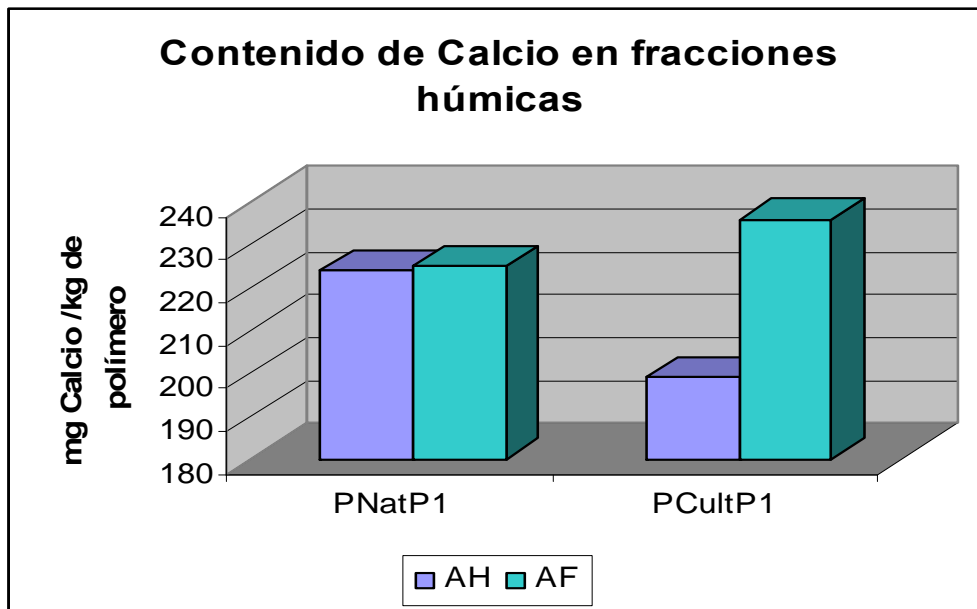
Suelo	CALCIO (mgmetal/Kg de suelo seco)		ZINC (mgmetal/Kg de suelo seco)	
	AH	AF	AH	AF
PNat	224	225	38	50
PCult	199	236	38	75

**Tabla 8.** Contenido de calcio y zinc en fracciones obtenidas de suelos de praderas naturales y cultivadas de la Serie Osorno.

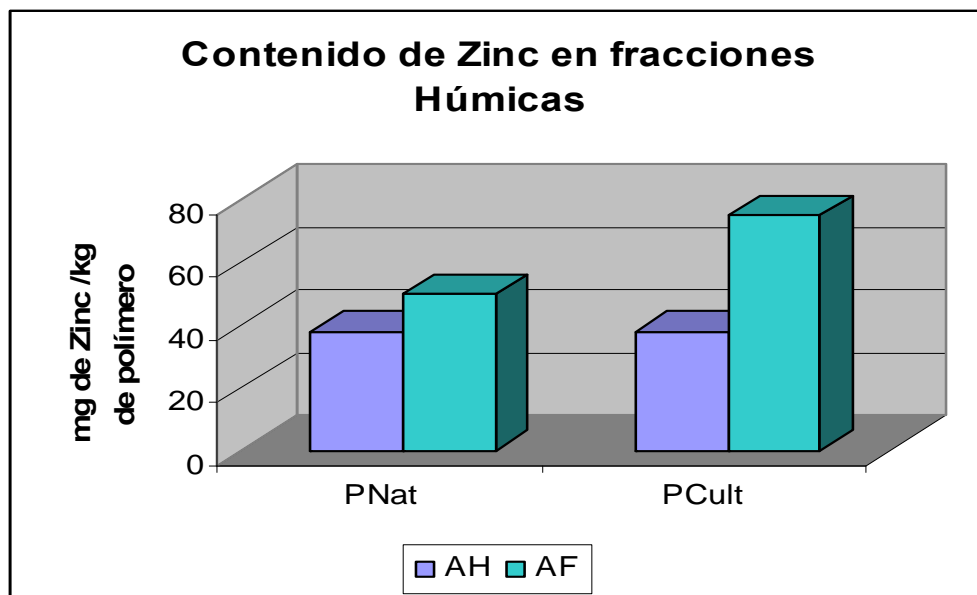
En la tabla 8 se presentan los resultados obtenidos en la determinación de calcio y cinc en los polímeros obtenidos en el fraccionamiento de la materia orgánica, expresados en miligramos de metal por kilogramo de suelo. Se observa que los ácidos húmicos presentan un alto contenido de calcio, al igual que los ácidos fúlvicos, lo que se interpreta como una alta estabilización de los componentes de la materia orgánica del suelo.

En la figura 12, se observa que la cantidad de calcio en el ácido fúlvico perteneciente a la serie de pradera cultivada es mayor que en la pradera natural, lo cual podría significar que el calcio que hay en el ácido fúlvico de la pradera cultivada es bastante lábil, debido a que el ácido fúlvico es la fracción del humus de mayor movilidad.

El contenido de zinc en los polímeros de ambos suelos es bajo, en los ácidos húmicos no existe variación mientras que en los ácidos fúlvicos la pradera cultivada presenta un leve aumento con respecto a la pradera natural, como se observa de manera gráfica en la figura 13. Podríamos decir que ambos cationes, con el cultivo se desplazan desde los ácidos húmicos hacia fracciones más lábiles como son los ácidos fúlvicos lo que favorecería su movilidad en el suelo.



**Figura 12.** Contenido de calcio en fracciones obtenidas de suelos de praderas naturales y cultivadas de la Serie Osorno.



**Figura 13.** Contenido de zinc en fracciones obtenidas de suelos de praderas naturales y cultivadas de la Serie Osorno.

#### 4.9 Propiedades químicas de las fracciones estables de la materia orgánica

##### 4.9.1 Análisis funcional de los polímeros húmicos y fúlvicos

Suelo	ACIDEZ	CARBOXÍLICA	ACIDEZ	FENÓLICA	ACIDEZ	TOTAL
	meq / g de polímero AH	g de polímero AF	meq / g de polímero AH	g de polímero AF	meq / g de polímero AH	polímero AF
PNatP1	3,42	3,24	5,28	7,30	8,70	10,54
PCultP1	4,06	3,74	5,47	6,88	9,53	10,62

**Tabla 9.** Acidez total, fenólica y carboxílica de suelos de praderas naturales y cultivadas de la Serie Osorno.

En trabajos realizados anteriormente por varios autores se han determinado e identificado las concentraciones y grupos funcionales de carácter ácido, presentes en los polímeros orgánicos de la materia orgánica del suelo <sup>(13,21)</sup>. Estos informan que alrededor de un 26% del total de los ácidos húmicos están constituidos por grupos fenólicos, carboxílico, hidroxilo, alcohólico, carbonílico y metoxi, siendo el grupo carboxílico, el grupo principal con alrededor de un 11% <sup>(19)</sup>. Lo anteriormente descrito implica que el número de grupos funcionales libres para cada ácido húmico es bastante grande. Cuando un polímero húmico reacciona con iones metálicos, el número de iones que pueden enlazarse al polímero varía en un rango bastante amplio, lo que se estima que también ocurre con el ácido fúlvico.

En la tabla 9 se muestran la acidez total y los grupos funcionales en miliequivalentes de acidez por gramo de polímero. En un análisis general de los datos obtenidos podemos señalar que la acidez total para los ácidos fúlvicos es mayor que para los ácidos húmicos.

El rango de acidez total para ácidos húmicos es de 8,7 a 9,5, mientras que para los ácidos fúlvicos no varía de forma significativa.

El rango de acidez fenólica para el ácido fúlvico es de 6,8 a 7,2 meq/g de polímero, mientras que para el ácido húmico se encuentra alrededor de 5.3 meq/g.

El contenido de grupos carboxílicos para el ácido húmico es de 3,4 a 4 meq/g de polímero, mientras que para el ácido fúlvico es de 3.2 a 3.7 meq/g de polímero. Si se suman los valores de acidez total de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos para suelos de praderas naturales y cultivadas no se observa una variación aparente, lo cual puede indicar que no hay un efecto notorio sobre la acidez por el manejo que se le ha dado a estos suelos.

#### 4.9.2 Interacción de polímeros húmicos y fúlvicos con iones metálicos

Zunino y colaboradores <sup>(8, 9, 10, 11, 12)</sup>, ha realizado varios estudios sobre interacciones de polímeros con cationes.

En las tablas XIII, XIV, XV y XVI que se encuentran en los anexos, se muestran las retenciones de calcio y zinc de los polímeros húmicos y fúlvicos, extraídos de suelos derivados de cenizas volcánicas, expresados en micromoles de catión retenido/ miligramo de polímero.

Al analizar en forma gráfica los resultados obtenidos, se observa un incremento de la retención a medida que aumenta la concentración ofrecida de catión, hasta un punto en el cual se hace independiente de la concentración ofrecida.

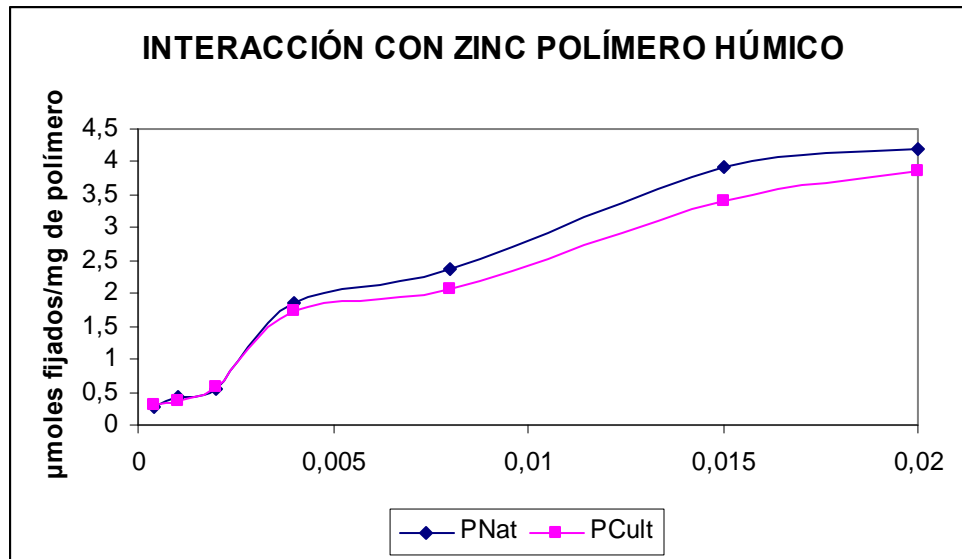
Estos datos experimentales son analíticamente consistentes, con algunas excepciones, al reproducir gráficamente los datos de la concentración de ión ofrecida versus cantidad de ión fijado por miligramo de polímero, en las figuras 14,15,16 y 17, en las cuales se puede visualizar el comportamiento frente a Zn y Ca de los polímeros húmicos y fúlvicos. La interacción de Zn con los polímeros se puede interpretar a través del modelo de Langmuir.

Se observa también un aumento en tendencia, hasta un máximo y luego una disminución en algunas muestras, lo que ocurre probablemente por la disponibilidad de sitios activos para la fijación característica de cada suelo. Este fenómeno se presenta preferencialmente en el caso del calcio.

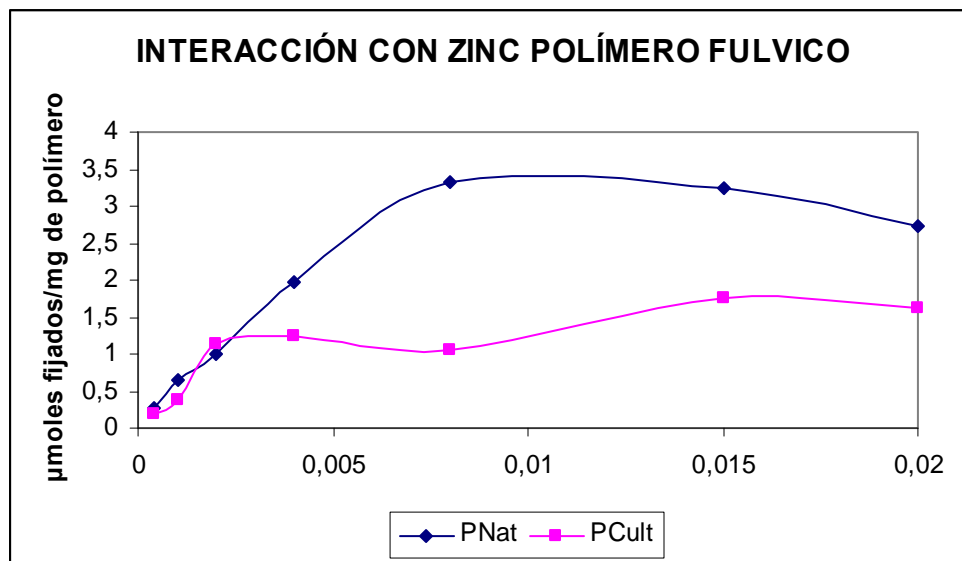
En las figuras 14 y 15 se observa comparativamente, los valores promedio de la interacción con zinc de los ácidos húmicos y fúlvicos en cuanto al manejo agronómico que han recibido los distintos suelos. El ácido húmico en ambas praderas tiene un comportamiento similar, no así los ácidos fúlvicos, los cuales muestran comportamientos distintos debido al manejo agronómico. Se observa una baja afinidad del zinc con el ácido húmico a concentraciones bajas, en ambos tipos de suelos, notándose una diferencia a concentraciones mayores. En cuanto a la retención de zinc, los suelos de praderas naturales presentan una mayor retención que los suelos de praderas cultivadas.



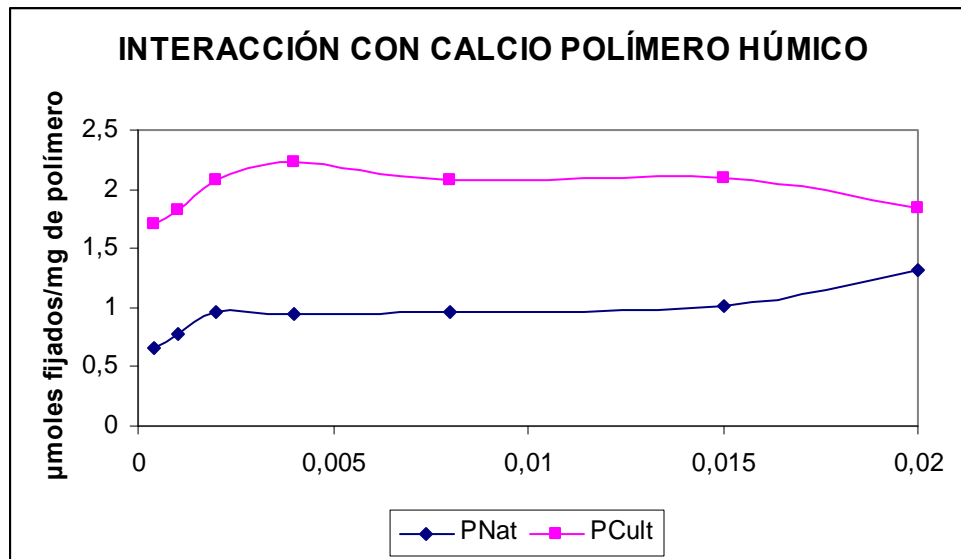
Al observar la interacción con calcio de los ácidos húmicos se ve un comportamiento similar, pero con distintas magnitudes, es decir, el suelo de pradera cultivada tiene una retención mayor de calcio que el suelo de pradera natural. En cuanto a los ácidos fúlvicos en interacción con calcio ambas praderas tienen un comportamiento distinto, pero más cercano en magnitud, siendo muy similares los valores de fijación. Lo cual se representa gráficamente en las figuras 16 y 17.



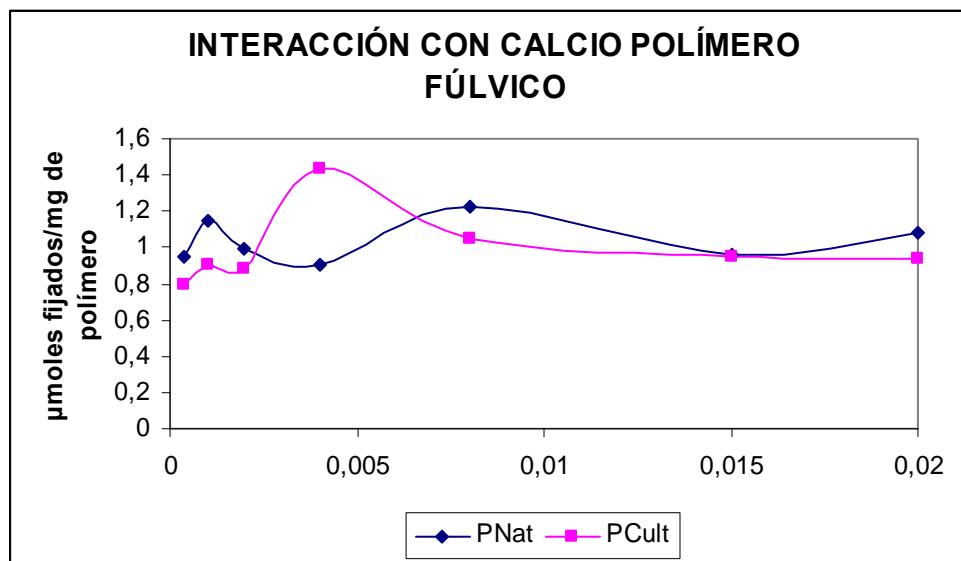
**Figura 14.** Isotherma de adsorción de zinc en ácido húmico.



**Figura 15.** Isotherma de adsorción de zinc en ácido fúlvico.



**Figura 16.** Isoterma de adsorción de calcio en ácido húmico.



**Figura 17.** Isoterma de adsorción de calcio en ácido fúlvico.

Para describir el fenómeno de retención de iones metálicos en los polímeros húmicos y fúlvicos de forma matemática se utilizó el modelo de la isoterma de Langmuir, para poder calcular la constantes de afinidad relativa, K y la capacidad máxima de retención, CMR, con el fin de comparar el comportamiento frente a los distintos cationes en estudio.

La isoterma de Langmuir se describe de la forma siguiente.

$$Q = KCb / (1 + KC)$$

Y de forma linealizada:

$$C/Q = 1/Kb + C/b$$

C: concentración de catión ofrecida (M)

Q: micromol de catión retenido/ mg de polímero

b: capacidad máxima de retención

K: constante de afinidad relativa, que relaciona la energía de adsorción del catión por el polímero en estudio.

Esta isoterma describe la adsorción de gases sobre sólidos. Esta isoterma se utiliza con frecuencia en el estudio de suelos para describir la adsorción de aniones y cationes por la fase sólida del suelo <sup>(20)</sup> y ha sido usada en estudios anteriores para determinar la fijación de calcio, zinc y otros cationes, en polímeros sintéticos y polímeros del suelo <sup>(8,10, 11,12, 13, 14, 15, 16, 17)</sup>.

Para determinar los valores de la capacidad máxima de retención y la constante de afinidad relativa de los cationes en estudio se linealizaron los resultados escogiendo cuatro puntos.

Suelo	CMR Ca		K Ca	
	μmol / mg de polímero		L/ μmol	
	AH	AF	AH	AF
PNatP1	1,04	1,05	3506	3498
PCultP1	2,1	1,07	20634	4318
Suelo	CMR Zn		K Zn	
	μmol / mg de polímero		L/ μmol	
	AH	AF	AH	AF
PNatP1	6,04	4,56	116	169
PCultP1	5,12	1,9	141	292

**Tabla 10.** Parámetros de la isoterma de adsorción de Langmuir.

Los valores de capacidad máxima de retención obtenidos para los polímeros analizados son semejantes a estudios antes realizados, con polímeros productos de síntesis de especies microbianas aisladas de suelos volcánicos <sup>(11)</sup>.

Los valores de capacidad máxima de retención (CMR) de zinc, para el suelo de pradera natural se encuentran en un intervalo de 4 a 6  $\mu\text{mol}$  de zinc/ mg de polímero, mientras que para la pradera cultivada el intervalo de valores es más grande entre 1 y 5. Para los polímeros fúlvicos ambas praderas tienen valores muy diferentes y menores que para el ácido húmico. Lo cual se observa en la tabla 10.

Los resultados entregados para la capacidad máxima de retención de calcio, por la isoterma de Langmuir, indican que los suelos de las praderas cultivadas poseen una capacidad de retención de calcio mayor que aquellos de suelos de praderas naturales. Los ácidos húmicos de suelos de las praderas naturales tienen un valor de 1.04  $\mu\text{mol}$  de calcio/ mg de polímero, menor que el valor para cultivados que es de 2.1. Para los ácidos fúlvicos se obtienen valores similares.

Los valores de constante de afinidad relativa (K), que se observan en la tabla 10, son mayores para el catión que se retiene en menor cantidad.

Como un análisis general de los valores entregados, podemos concluir que el valor de la constante es mayor para el Ca en comparación con el Zn. A la vez, si se analizan las tablas 10 y 11 en conjunto, se puede concluir que los valores de CMR son mayores para Zn que para Ca, lo cual verifica el significado que tiene la constante de afinidad relativa.

Respecto al calcio, la K de afinidad en AH, presenta un aumento en seis veces en el suelo de pradera cultivada y en AF de un 23%; en el caso del zinc hay un aumento en la constante de afinidad relativa de AH en un 21,5 % y en AF de 73% con respecto a la pradera natural, es decir, en todos los casos hay una mayor afinidad o fuerza de retención para ambos cationes lo que podría significar una menor disponibilidad de estos nutrientes para los cultivos que en ella se desarrollen.

## **5. CONCLUSIONES**

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente estudio se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. En cuanto a las propiedades físicas y químicas, los suelos estudiados son ácidos, el pH para la pradera natural es menor que para la pradera cultivada. El porcentaje de carbono y nitrógeno para praderas cultivadas tiene valores menores con respecto a las praderas naturales, lo cual demuestra un deterioro por parte del suelo sometido a cultivo.
2. El porcentaje de carbono en las fracciones de la materia orgánica del suelo es normal según la literatura, del orden de 50 % de carbono en AH y 40% de carbono en AF.
3. Los valores de hidratos de carbono totales son mayores en praderas naturales, lo cual implica mayor grado de agregación y permeabilidad que en el suelo sometido a cultivo.
4. El contenido de las fracciones poliméricas estables de la materia orgánica del suelo fue mayor para el suelo de pradera natural, esto conforme a la alta cantidad de carbono total que presenta este suelo. En cuanto al nivel de profundidad, el perfil superficial concentra mayor cantidad de AH y AF.
5. En suelos de pradera cultivada se observó un aumento en el AF en desmedro de la cantidad de humina, lo cual indica que con el cultivo se pierde carbono más estable.
6. El balance de carbono indica como se distribuye el carbono en las fracciones lábiles y estables de la materia orgánica, siendo de gran importancia visualizar la calidad de la materia orgánica que está presente en los suelos. Se puede concluir que los suelos estudiados son suelos muy humificados ya que más del 50% del carbono total es carbono estable, lo cual asegura una preservación de la materia orgánica y por tanto del suelo. Los hidratos de carbono que representan la fracción

lábil de materia orgánica, constituyen cerca de un 10% del carbono total, este hecho otorga buena movilización, solubilización y aporte de energía.

7. La acidez fenólica es mayor que la acidez carboxílica en ambos polímeros (AH y AF), para los dos tipos de suelo, estableciéndose un intervalo de 6.8 a 7.2 meq/g de polímero para el ácido fúlvico y para el ácido húmico 5.3 meq/g de polímero. La acidez total tiene valores cercanos a 10 meq/g de polímero en ácidos fúlvicos y es menos en ácidos húmicos.
8. En general los ácidos húmicos presentan concentraciones menores de cationes que los ácidos fúlvicos. Esto se debe posiblemente a las características funcionales de los polímeros estudiados.
9. Al comparar la capacidad máxima de retención de cationes, se concluye que existe una tendencia a retener mayor cantidad de zinc que calcio, lo cual significa que el zinc posee una mayor capacidad de complejación con ambos polímeros que el calcio. El suelo sometido a cultivo tienen una menor capacidad de retención de zinc que la pradera natural, lo cual implica que el cultivo disminuye la concentración de zinc en la fracción orgánica del suelo, lo que se traduce en menor aporte de este micronutriente esencial para las plantas.

Por lo tanto, en las praderas cultivadas se ve disminuida la calidad de la materia orgánica, así como su cantidad debido a los manejos que recibe.

Para preservar el suelo se deberá hacer un uso racional de él, estudiando las rotaciones de cultivo mas adecuadas, aportando materia orgánica ya sea por fertilización o sistemas conservacionistas como cero-labranza.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Soil Science of America, 1995. "Glossary of soil science term. Soil Science Soc.Am". Proc.29 (3); 330-351.
2. Sposito, G.,1992, "The Chemistry of Soils", Oxford University Press, New York.
3. Alloway, B., 1990, "Heavy Metals in soils", Bc., Alloway.
4. Stevenson, FJ, 1986, "Humus Chemistry, genesis, composition, reations", John Wiley and Sons, New York, pp 443.
5. Aguilera, M., Borie, G., Galindo,G., Peirano,P., 1997, "Organic matter in volcanic soils in Chile Chemical and Biochemical-Characterization", Communications in Soil Science and Plant Analysis, Vol 28, Iss 11-12, pp. 899-912.
6. Aguilera, M., Borie, G., Peirano, P., Mora, M., Demanet, R., 1995, "Caracterización de purines para su aplicación a suelo" (Barnyard Manure Characterization for Soil Application), Agricultura Técnica 55 (3-4) 251-256, Chile.
7. Aguilera, M., Borie, G., Milla, P., Peirano, P., 1987, "Bioquímica de suelos derivados de cenizas volcanicas: determinación de hidratos de Carbono", Agricultura Técnica, Chile, 47 (3): 240-247.
8. Zunino, H., Martin, JP, 1977 a, "Metal binding organic macromolecules in soil. I. Hypotesis interpreting the role of soil organic matter on the translocation of metal-ions from rocks to biological systems", Soils Science, 123: 65-76.
9. Zunino, H., Martin, JP, 1977 b, Metal binding organic macromolecules in soil. II. Characterization of de maximum binding ability of macromolecules", Soil Science 123: 188-202.

10. Zunino, H., Aguilera, M., Caiozzi, M., Perirano, P., Borie, F., and Martin, J.P., 1979, "Metal binding organic macromolecules in soil. III. Competition of Mg (II) and Zn (II) for binding sites in humic and fulvic-type model polymers, *Soil Science*, 128. 257-266.
11. Zunino, H., Aguilera, M., Perirano, P., Caiozzi, M., Rex, A., 1982, "Bioquímica de suelos derivados de cenizas volcánicas: III Síntesis microbiana de polímeros húmicos y su capacidad de adsorción de Zn (II) y Mg (II)", *Agricultura Técnica*, 42 (4): 287-292.
12. Zunino, H., Perirano, P., Aguilera, M., Escobar, I., 1972, "Determination of maximum ability of water soluble complexants", *Soil Science*, 114 (6): 414-416.
13. Aguilera, M., Tesis para optar al grado de Magister en Química. Universidad de Chile, "Materia orgánica de Suelos volcánicos de Chile. Estudio de sus principales características Fisicoquímicas", 1990.
14. Zunino, H., Dissertation submitted in partial satisfaction of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Soil Science. Universidad de California.. "Metal binding ability some polymers synthesized by microorganisms and a discussion of their role in the translocation of essential elements from rocks to biological systems", 1975.
15. Droguett, N., Tesis para optar al título de Químico Farmacéutico, "Interacción de Mg (II) y Zn (II) con macromoléculas polifuncionales de estructura húmica", 1980.
16. Zunino, H., Galindo, G., Perirano, P., Aguilera, M., 1972, "Use of the resin-exchange method for the determination of stability constants of the metal soil organic complexes", *Soil Science*, 1972, 114, 229-233.
17. Zunino, H., Perirano, P., Aguilera, M., Schalscha, E., 1975, "Measurement of metal-complexing ability of polyfunctional macromolecules, a discussion of the relationship between the metal-complexing properties of extracted soil organic matter and soil genesis and plant nutrition", *Soil Science*, 119(3), 210-216.



18. Schnitzer, M., 1982, " Organic matter characterization", Page, Miller, Keeney, Methods of Soil Analysis, Agronomy S, Part 2, pp 587.
19. Felbeck, J.T., 1971, "Structural hypotheses of soil humic acids", Soil Science, 111: 42-48.
20. Brito, M., Tesis para optar al título de Químico Farmacéutico, Universidad de Chile, "Adsorción de Cd y Zn en suelo alofánicos efectos del pH y tiempo de equilibrio", 1992.
21. Heredia, W., Tesis para optar al título de Magíster en Química, Universidad de Chile, " Caracterización y propiedades de materia orgánica de suelos volcánicos chilenos que han sido sometidos a diversos manejos agronómicos", 1998.

# **ANEXOS**

**TABLA I**  
**PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS**

Suelo	% Humedad	pH	% C Total	% N total
PNatP1R1	26,550	5,4	11,210	0,9197
PNatP1R2	26,63	5,41	16,12	1,3299
PNatP1R3	26,46	5,39	12,836	1,0568
PNatP1R4	25,09	5,35	13,873	1,1823
PNatP2R1	27,27	5,32	9,1838	0,7214
PNatP2R2	27,28	5,27	11,004	0,8782
PNatP2R3	25,17	5,26	9,7588	0,7339
PNatP2R4	26,04	5,31	10,404	0,8294
PCultP1R1	31,01	4,27	7,8343	0,616
PCultP1R2	30,97	4,58	9,5595	0,7818
PCultP1R3	29,26	4,58	9,3724	0,6876
PCultP1R4	30,77	4,34	7,2985	0,5626
PCultP2R1	31,96	4,55	7,9968	0,63
PCultP2R2	31,51	4,57	9,1852	0,7506
PCultP2R3	30,49	4,48	8,1197	0,6571
PCultP2R4	31,99	4,46	7,7819	0,6025

**TABLA II**  
**RENDIMIENTO EXTRACCIÓN HUM-RES NIVEL SUPERFICIAL**  
**(expresado en gramos /100gramos de suelo seco)**

Suelo	Duplicado 1	Duplicado 2	Promedio duplicados
PNatP1R1	76,66	77,02	
PNatP1R2	68,49	85,13	72,37
PNatP1R3	68,09	68,21	
PNatP1R4	37,41	67,95	
PCultP1R1	69,65	69,14	
PCultP1R2	69,65	69,63	70,09
PCultP1R3	66,06	65,93	
PCultP1R4	72,78	77,9	

**TABLA III**  
**RENDIMIENTO EXTRACCIÓN HUM-RES NIVEL SUBSUPERFICIAL**  
**(expresado en gramos /100gramos de suelo seco)**

<b>Suelo</b>	<b>Masa extraída</b>	<b>Promedio</b>
PNatP2R1	74,85	76,54
PNatP2R2	86,37	
PNatP2R3	68,33	
PNatP2R4	76,59	
PCultP2R1	71,89	71,47
PCultP2R2	68,02	
PCultP2R3	66,48	
PCultP2R4	79,49	

**TABLA IV**  
**RENDIMIENTO EXTRACCIÓN ÁCIDO HÚMICO NIVEL SUPERFICIAL**  
**(expresado en gramos /100gramos de suelo seco)**

<b>Suelo</b>	<b>Duplicado 1</b>	<b>Duplicado 2</b>	<b>Promedio</b>
PNatP1R1	2,92	2,89	1,98
PNatP1R2	2,01	1,18	
PNatP1R3	1,82	1,85	
PNatP1R4	2,01	1,23	
PCultP1R1	1,52	1,26	1,56
PCultP1R2	1,88	1,85	
PCultP1R3	2,26	2,18	
PCultP1R4	0,69	0,88	

**TABLA V**  
**RENDIMIENTO EXTRACCIÓN ÁCIDO HÚMICO NIVEL SUBSUPERFICIAL**  
**(expresado en gramos /100gramos de suelo seco)**

Suelo	Masa extraída	Promedio
PNatP2R1	0,72	1,52
PNatP2R2	0,84	
PNatP2R3	2,46	
PNatP2R4	2,07	
PCultP2R1	0,77	1,43
PCultP2R2	1,58	
PCultP2R3	2,00	
PCultP2R4	1,37	

**TABLA VI**  
**RENDIMIENTO EXTRACCIÓN ÁCIDO FÚLVICO NIVEL SUPERFICIAL**  
**(expresado en gramos /100gramos de suelo seco)**

Suelo	Duplicado 1	Duplicado 2	Promedio
PNatP1R1	1,46	1,5	2,35
PNatP1R2	2,02	2,19	
PNatP1R3	2,64	2,57	
PNatP1R4	5,04	1,45	
PCultP1R1	1,45	0,97	1,48
PCultP1R2	1,57	1,6	
PCultP1R3	1,73	1,69	
PCultP1R4	1,39	1,46	

**TABLA VII**  
**RENDIMIENTO EXTRACCIÓN ÁCIDO FÚLVICO NIVEL SUBSUPERFICIAL**  
**(expresado en gramos /100gramos de suelo seco)**

<b>Suelo</b>	<b>Masa extraída</b>	<b>Promedio</b>
PNatP2R1	0,76	1,66
PNatP2R2	1,07	
PNatP2R3	2,98	
PNatP2R4	1,84	
PCultP2R1	1,46	1,44
PCultP2R2	1,77	
PCultP2R3	1,25	
PCultP2R4	1,26	

**TABLA VIII**  
**PORCENTAJE DE CARBONO EN FRACCIONES ESTABLES DE LA MATERIA**  
**ORGÁNICA**

<b>Suelo</b>	<b>AH</b>	<b>AF</b>	<b>H-Res</b>
PNatP1R1	48,777	40,493	3,9083
PNatP1R2	50,072	40,171	5,0179
PNatP1R3	50,621	33,91	4,9625
PNatP1R4	49,667	34,112	3,9013
PNatP2R1	49,462	36,022	2,0304
PNatP2R2	51,406	34,028	2,1599
PNatP2R3	53,093	38,466	2,2234
PNatP2R4	49,71	39,059	2,6825
PCultP1R1	50,041	39,167	1,8929
PCultP1R2	49,026	38,798	2,9439
PCultP1R3	49,365	39,384	2,2399
PCultP1R4	49,335	38,874	2,712
PCultP2R1	49,45	29,702	1,9055
PCultP2R2	49,56	39,364	2,0333
PCultP2R3	49,16	39,091	1,5949
PCultP2R4	49,03	39,177	2,0778

**TABLA IX**  
**CONTENIDO DE CALCIO EN SUELOS**  
**(expresado en miligramos de metal/kilogramo de polímero)**

<b>CALCIO</b>				
<b>Suelo</b>	<b>Duplicado 1</b>	<b>Duplicado 2</b>	<b>Promedio lecturas</b>	<b>Promedio</b>
PNatP1R2	2130	2362	2246	2390,25
PNatP1R3	2451	2618	2534,5	
PCultP1R1	1199	1494	1346,5	1317,25
PCultP1R4	1109	1467	1288	

**TABLA X**  
**CONTENIDO DE ZINC EN SUELOS**  
**(expresado en miligramos de metal/kilogramo de polímero)**

<b>ZINC</b>				
<b>Suelo</b>	<b>Duplicado 1</b>	<b>Duplicado 2</b>	<b>Promedio lecturas</b>	<b>Promedio</b>
PNatP1R2	114	121	117,5	117,5
PNatP1R3	129	106	117,5	
PCultP1R1	149	213	181	169
PCultP1R4	123	191	157	

**TABLA XI**  
**GRADO DE ACIDEZ CARBOXÍLICA DE POLÍMEROS HÚMICOS**  
**(expresado en miliequivalentes de acidez/gramo de polímero)**

Suelo	ÁCIDO HÚMICO			ÁCIDO FÚLVICO		
	Duplicado 1	Duplicado 2	Promedio	Duplicado 1	Duplicado 2	Promedio
PNatP1R2	3,14	3,54	3,425	2,84	2,48	3,245
PNatP1R4	3,59	3,43		3,70	3,96	
PCultP1R1	3,72	3,61	4,0525	3,24	3,79	3,735
PCultP1R4	4,19	4,69		4,54	3,37	

**TABLA XII**  
**GRADO DE ACIDEZ TOTAL DE POLÍMEROS HÚMICOS**  
**(expresado en miliequivalentes de acidez/gramo de polímero)**

Suelo	ÁCIDO HÚMICO			ÁCIDO FÚLVICO		
	Duplicado 1	Duplicado 2	Promedio	Duplicado 1	Duplicado 2	Promedio
PNatP1R2	9,39	8,37	8,7075	13,44	11,64	10,5325
PNatP1R4	8,77	8,30		7,89	9,16	
PCultP1R1	7,95	10,82	9,5325	6,68	12,92	10,615
PCultP1R4	9,77	9,59		10,20	12,66	

**TABLA XIII**  
**RESULTADOS INTERACCIÓN CON ZINC DE POLÍMEROS HÚMICOS**  
**( en micromol de zinc/ mg de polímero)**

Concentración ofrecida (M)	PNatP1R2	PNatP1R4	Promedio	PCultP1R1	PCultP1R4	Promedio
0,0004	0,28	0,27	0,275	0,24	0,37	0,30
0,001	0,54	0,33	0,435	0,35	0,41	0,38
0,002	0,57	0,55	0,56	0,53	0,61	0,57
0,004	1,91	1,82	1,865	1,65	1,82	1,74
0,008	2,45	2,31	2,38	2,01	2,13	2,07
0,015	3,93	3,89	3,91	3,51	3,29	3,40
0,02	4,23	4,15	4,19	3,80	3,93	3,86



**TABLA XIV**  
**RESULTADOS INTERACCIÓN CON ZINC DE POLÍMEROS FÚLVICOS**  
**( en micromol de zinc/ mg de polímero)**

<b>Concentración ofrecida (M)</b>	<b>PNatP1R2</b>	<b>PNatP1R4</b>	<b>Promedio</b>	<b>PCultP1R1</b>	<b>PCultP1R4</b>	<b>Promedio</b>
0,0004	0,23	0,29	0,26	0,20	0,16	0,18
0,001	0,65	0,65	0,65	0,47	0,29	0,38
0,002	0,74	1,25	0,99	1,32	0,94	1,13
0,004	1,92	2,05	1,98	0,95	1,52	1,24
0,008	3,45	3,21	3,33	1,07	1,03	1,05
0,015	3,51	2,99	3,25	2,41	1,11	1,76
0,02	2,81	2,68	2,74	2,15	1,08	1,62

**TABLA XV**  
**RESULTADOS INTERACCIÓN CON CALCIO DE POLÍMEROS HÚMICOS**  
**( en micromol de calcio/ mg de polímero)**

<b>Concentración ofrecida (M)</b>	<b>PNatP1R2</b>	<b>PNatP1R4</b>	<b>Promedio</b>	<b>PCultP1R1</b>	<b>PCultP1R4</b>	<b>Promedio</b>
0,0004	0,44	0,89	0,66	1,6	1,81	1,70
0,001	0,57	0,97	0,77	1,65	2,01	1,83
0,002	0,54	1,39	0,96	2,33	1,81	2,07
0,004	0,62	1,29	0,95	2,79	1,67	2,23
0,008	0,62	1,32	0,97	2,3	1,84	2,07
0,015	0,71	1,34	1,02	2,3	1,89	2,09
0,02	0,76	1,89	1,32	2	1,67	1,84

**TABLA XVI**  
**RESULTADOS INTERACCIÓN CON CALCIO DE POLÍMEROS FÚLVICOS**  
**(en micromol de calcio/ mg de polímero)**

<b>Concentración ofrecida (M)</b>	<b>PNatP1R2</b>	<b>PNatP1R4</b>	<b>Promedio</b>	<b>PCultP1R1</b>	<b>PCultP1R4</b>	<b>Promedio</b>
0,0004	1,73	0,17	0,95	0,65	0,96	0,80
0,001	1,63	0,67	1,15	0,87	0,94	0,90
0,002	1,09	0,9	0,99	0,81	0,94	0,88
0,004	1,17	0,72	0,9	1,28	1,6	1,44
0,008	1,19	1,25	1,22	1,09	1,01	1,05
0,015	1,17	0,75	0,96	0,84	1,06	0,95
0,02	1,27	0,9	1,08	0,93	0,94	0,94