

Estudio de la adsorción de Cu y Zn en los suelos de plátanos de la Isla de Tenerife.

I. TRUJILLO JACINTO DEL CASTILLO, A. BORGES PEREZ,
F. GUTIERREZ JEREZ y J.A. PEREZ MENDEZ*

ETUDE DE L'ADSORPTION DE Cu ET Zn DANS LES SOLS DE BANANERAIES DE L'ILE DE TENERIFE

I. TRUJILLO JACINTO DEL CASTILLO, A. BORGES PEREZ,
F. GUTIERREZ JEREZ y J.A. PEREZ MENDES

Fruits, oct. 1979, vol. 34, nº 10, p. 599-603.

RESUME - Ce travail a été réalisé avec 50 échantillons de sols correspondant aux principales zones bananières de l'île de Tenerife.

En premier lieu, on a étudié le comportement de sols de types divers (transportés d'autres zones pour l'édification de terrasses de culture) quant à l'adsorption des oligo-éléments Cu et Zn ajoutés.

En second lieu, on étudie l'adsorption de Cu et Zn par rapport à la matière organique, en vue de connaître une possible uniformité du comportement de la M.O. d'origines différentes, apportée dans les bananeraies comme amendements organiques.

Les sols étudiés présentent une teneur en Zn total beaucoup plus élevée que celle correspondante en Cu total. Au contraire, les valeurs d'adsorption de Cu sont toujours très supérieures aux valeurs correspondantes de l'adsorption de Zn.

On constate une corrélation significative entre l'adsorption de Cu et celle de Zn, ce qui suggère que les facteurs qui conditionnent l'adsorption de Cu conditionnent aussi celle de Zn dans ces sols, bien qu'avec une moindre intensité.

INTRODUCCION

Numerosos investigadores han puesto de manifiesto la formación de complejos muy estables de la materia orgánica con el Cu y Zn. MORTENSON (1963), HODGSON (1963) y SCHNITZER (1969) revisaron la literatura referente a las relaciones entre algunos metales y la materia orgánica del suelo, así como los mecanismos conocidos y propuestos por los que los metales son retenidos por la materia orgánica.

BROADBENT y BRADFORD (1952) mostraron que los grupos carboxílicos y fenólicos unidos a los compuestos heterocíclicos en extractos de materia orgánica del suelo

son importantes grupos funcionales para retener al Cu. HIMES y BARBER (1957) demostraron lo mismo con el Zn.

PRATT y col. (1964) midieron las capacidades de diferentes suelos minerales y orgánicos para quelar Ni y Cu en soluciones de KCl 1N, y correlacionaron la retención de Ni y Cu con el contenido en carbono orgánico, observando una homogeneidad en el comportamiento de la materia orgánica de los suelos considerados.

Un primer objetivo de este trabajo, fue estudiar el comportamiento de los suelos de distintos orígenes bajo cultivo de plátanos en la Isla de Tenerife, frente a la adsorción de los micronutrientes Cu y Zn añadidos.

Un segundo objetivo fue estudiar la adsorción de Cu y Zn frente a la materia orgánica, en orden a establecer la

* - Consejo Superior de Investigaciones científicas - Centro de Edafología de Tenerife - Santa Cruz de Tenerife (Iles Canaries)

posible homogeneidad en el comportamiento de la materia orgánica de diferentes orígenes, añadida a estos suelos de plátanos como emmendantes orgánicos.

MATERIAL Y MÉTODOS

Fueron utilizadas para este estudio muestras que corresponden a diferentes zonas plataneras de la Isla de Tenerife. Se tomaron en los primeros 25 cm de suelo y se seleccionaron 50 muestras que variaban fuertemente en su contenido en materia orgánica.

La mayor parte de las muestras corresponden a suelos que han sido transportados de otros lugares de la isla, para la fabricación de las terrazas de cultivo, práctica muy generalizada en el cultivo de plátanos en las Islas Canarias.

En el estudio de la adsorción de Cu y Zn, seguimos la técnica de PRATT y col. (1964), cuyo hecho más significativo consiste en bloquear las posibles posiciones de intercambio inorgánico con KCl 1N, antes de la adición de los micronutrientes para intentar conocer fundamentalmente el comportamiento de la materia orgánica respecto a la adsorción de dichos micronutrientes.

En primer lugar se estudiaron una serie de curvas de adsorción de Cu y Zn de las muestras que presentaron los valores extremos de contenido en materia orgánica. Estas curvas se obtuvieron siguiendo la técnica de PRATT y col. (1964), que consiste en tomar submuestras iguales en peso (1 gramo) y tratarlas con KCl 1N hasta saturación, despreciándose la solución obtenida. Después se agitan las muestras durante 30 minutos, con 25 ml de KCl 1N y cantidades crecientes de CuCl_2 ó ZnCl_2 , de tal manera que las concentraciones resultantes en Cu ó Zn varíen desde 100 a 1000 $\mu\text{moles/g}$ y se dejan en reposo a la temperatura ambiente durante 72 horas. Después de este tiempo las suspensiones se centrifugan y se filtran, y el suelo se lava con 25 ml de KCl 1N. En el volumen resultante, del primer filtrado y la solución de lavado, se determinó el Cu ó Zn por absorción atómica (Perkin Elmer 300).

Para cada submuestra la cantidad de Cu ó Zn adsorbido por el suelo se calcula de la diferencia entre la cantidad de elemento añadido menos la cantidad de elemento en solución (PRATT y col., 1964).

Del estudio de estas curvas se obtuvo un valor de micronutriente añadido, para el cual la totalidad de las muestras alcanzan la saturación (600 $\mu\text{moles/g}$). Añadiendo a cada muestra este valor constante de micronutriente se determinó la adsorción máxima de Cu ó Zn, para cada una de ellas.

En la tabla 1 se expresa: el pH del suelo en agua pH (H_2O); porcentaje de arcilla (% Arc.); porcentaje de carbono total (% CT); los contenidos de Cu, Zn, Fe y Mn totales, expresados en p.p.m. (Cu_T , Zn_T , Fe_T y Mn_T);

la capacidad máxima de adsorción de Cu y Zn [$(\text{CuA})_K$; $(\text{ZnA})_K$] expresada en $\mu\text{moles/g}$ suelo.

El porcentaje de arcilla se determinó por el método del hidrómetro de Bouyoucos (DEWIS y FREITAS, 1970).

El porcentaje de carbono total fue calculada por el método de ignición total mediante un Carmograph-12.

El análisis total se realizó en un reactor a presión según la técnica de XIMENES HERRATZ (1975), modificada por nosotros de la siguiente forma: el extracto obtenido se trasvasa cuantitativamente a un vaso no atacable por el HF y se evapora a sequedad, luego se lava 2 ó 3 veces con HCl concentrado y lavando a sequedad cada vez; el residuo sólido se disuelve en 25 ml de solución 1N en HCl y 1 % en lantano. Esta modificación se realizó debido a la aparición de precipitados en la solución obtenida del reactor al añadir óxido de lantano en la determinación del Zn.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Curvas de adsorción.

Las curvas de adsorción de Cu (Cu adsorbido frente a Cu añadido) de diferentes suelos se presentan en la grafica 1.

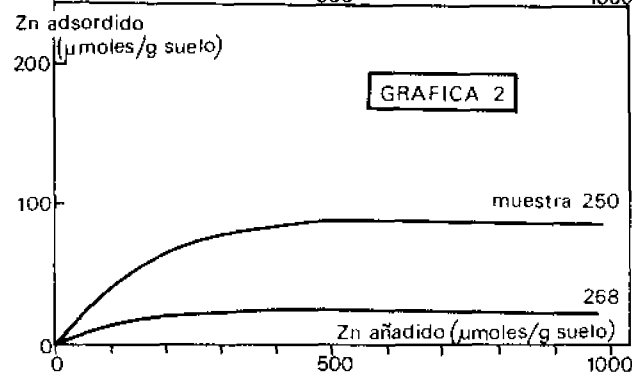
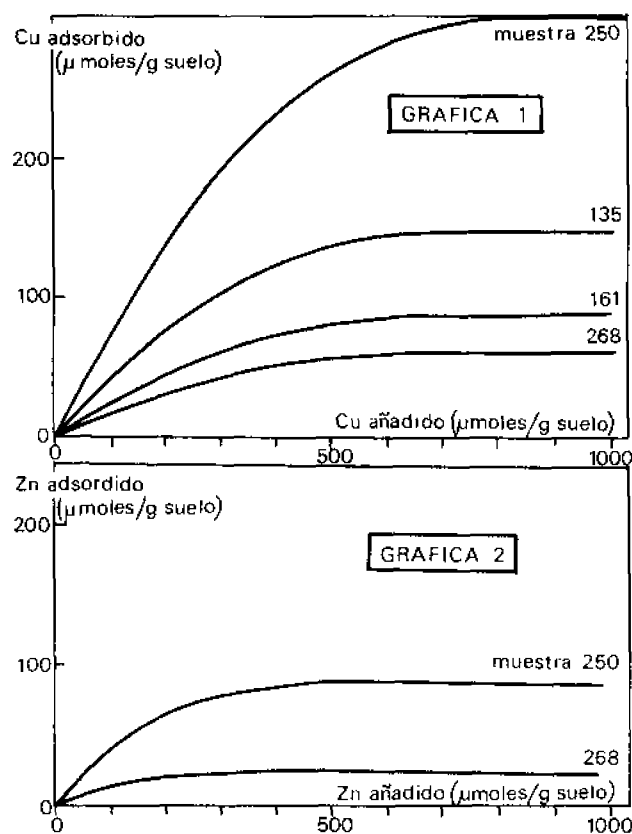


TABLA I -

muestra	pH (H ₂ O)	porcentaje		p.p.m.				µmoles/g sueto	
		arc.	C _T	Cu _T	Zn _T	Fe _T 10 ⁻⁴	Mn _T	(CuA)K	(ZnA)K
133	6,7	27,7	2,3	65	273	10,6	1292	114	56
134	6,2	29,0	3,7	49	266	8,8	1197	119	54
135	7,3	35,2	1,1	114	249	11,7	1120	100	65
136	6,1	35,7	1,5	124	441	10,2	1206	110	53
138	7,4	25,2	0,6	48	236	8,8	927	119	37
142	7,3	27,7	2,3	60	400	8,0	1106	139	84
144	8,0	27,7	1,6	33	327	4,0	1045	132	85
151	7,0	35,2	1,7	121	295	8,0	1102	99	30
154	6,3	36,4	1,9	71	149	9,7	1301	107	36
155	5,4	45,6	2,3	65	267	5,1	1030	104	20
159	5,3	50,9	2,9	27	340	5,1	824	100	20
161	5,0	51,5	2,6	41	217	4,6	815	126	86
168	7,6	25,2	3,0	68	232	10,6	1637	117	70
169	7,4	30,2	1,7	108	283	9,7	1417	116	86
170	6,1	42,7	1,8	90	415	9,7	817	84	20
178	7,5	25,2	1,8	122	250	12,0	1390	146	71
187	5,4	36,5	0,9	117	206	9,6	962	118	20
192	7,7	35,2	1,9	39	232	11,5	1067	83	20
206	5,2	34,6	1,3	111	222	10,0	1126	50	20
208	7,4	31,5	0,6	41	298	13,6	1764	108	69
214	5,5	29,0	0,9	41	887	13,1	1542	66	53
235	7,1	39,0	2,9	90	304	8,0	1260	119	88
236	7,3	41,5	1,7	80	201	9,4	1407	114	68
237	7,5	33,4	2,5	94	311	7,6	1284	116	85
240	6,8	40,2	2,2	48	206	8,2	1652	170	121
241	8,2	36,5	3,2	68	259	8,4	1404	178	153
243	7,5	22,7	2,3	41	190	4,3	600	117	70
245	7,5	40,2	1,9	108	203	7,3	1342	116	52
247	8,3	40,2	1,1	69	203	7,3	1257	218	119
248	8,6	40,2	0,9	95	230	6,8	1192	269	86
249	8,3	37,7	0,9	95	217	7,3	1086	277	119
250	8,7	37,7	1,1	81	189	7,0	1219	277	119
252	6,0	25,2	1,7	40	173	4,8	1038	81	36
256	3,9	22,7	0,7	67	187	4,8	1068	64	19
261	4,5	29,8	3,7	54	272	6,0	870	100	37
262	5,5	22,7	5,0	54	268	6,0	1114	131	52
263	6,0	26,0	2,1	40	161	4,7	847	96	19
264	3,9	27,3	2,2	53	254	5,6	986	64	19
266	4,6	32,2	2,0	66	226	5,8	851	102	52
267	4,0	24,8	1,2	33	223	5,2	657	65	20
268	4,5	24,8	5,5	70	237	5,0	1393	75	37
269	4,8	25,9	2,0	53	198	4,8	926	47	19
271	6,1	22,2	4,2	63	400	4,2	1200	146	83
273	5,6	19,7	5,2	53	267	4,3	987	131	85
274	4,6	23,4	2,8	53	289	4,0	1184	96	51
275	4,7	22,2	7,3	68	203	4,3	1069	116	20
276	6,1	17,2	5,2	53	239	4,8	877	164	84
277	4,7	18,4	3,7	66	199	5,3	1008	156	52
278	5,5	22,2	6,0	67	268	4,3	1061	148	85
279	5,4	22,2	4,0	67	266	5,1	1078	114	68

Para estas muestras, la capacidad máxima de adsorción obtenida de las curvas de adsorción varían entre $75 \mu\text{moles/g}$ y $227 \mu\text{moles/g}$ que corresponden a las muestras 268 y 250 respectivamente. Observamos que a pesar de que la muestra 268 dió el valor mínimo de adsorción de Cu, contenía cinco veces más de carbono total que la muestra 250 (gráfica 1), que dió el máximo de adsorción. Esto nos lleva a considerar la importancia de las precipitaciones de sales de Cu insolubles (muestra 250 pH 8,7).

En la gráfica 2 se presentan las relaciones entre el Zn adsorbido y Zn añadido en solución KCl 1N, para las muestras 250 y 268, que varían entre $37 \mu\text{moles/g}$ y $119 \mu\text{moles/g}$. Igual que en el caso del Cu, los valores de adsorción presentan análogos diferencias. Sin embargo, aunque la adsorción de Zn en ambas curvas es más baja que la de Cu, la diferencia de adsorción de Zn entre curvas, como puede observarse, está mucho más amortiguada que en las curvas de adsorción de Cu.

Evidentemente, en los estudios de adsorción de estos micronutrientes debe tenerse siempre muy en cuenta, el comportamiento de las muestras de pH alcalino, debido a que los valores de adsorción puedan ser superiores a los que realmente los corresponden, como consecuencia de la componente que aporta la precipitación en estos casos.

Relación entre la adsorción de Cu y Zn y el porcentaje de carbono total.

El estudio de las curvas de adsorción anteriormente comentadas, nos llevó a correlacionar la máxima capacidad de adsorción de Cu frente a su correspondiente porcentaje de carbono total, pero incluyendo solamente en este cálculo las muestras de pH ≤ 7 con objeto de que las adsorciones medidas fueran reales.

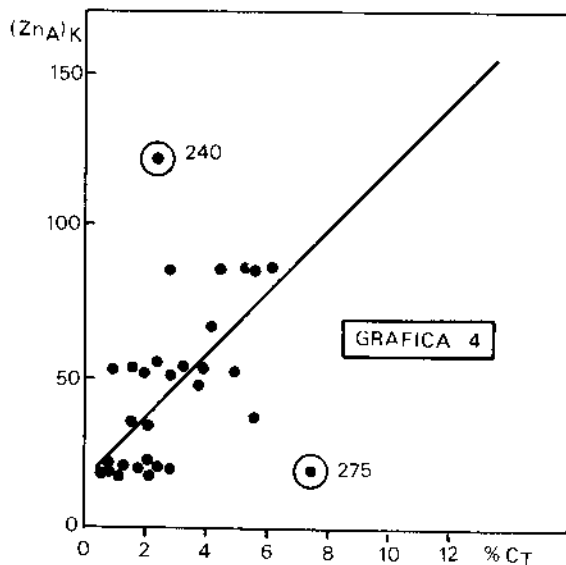
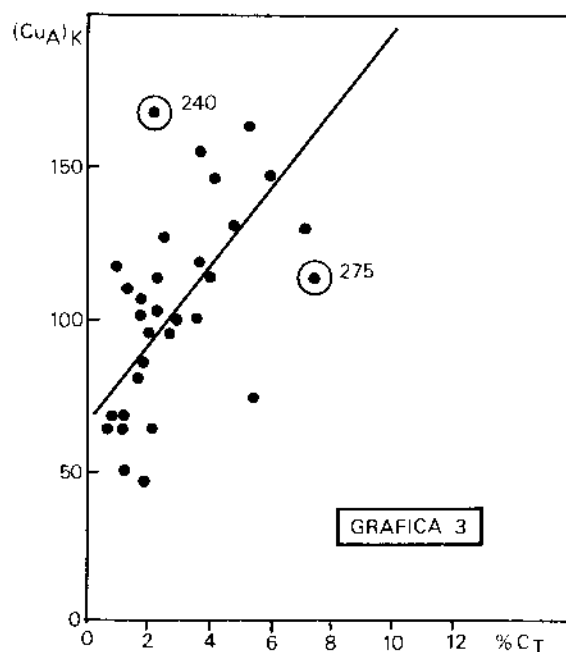
Se obtuvo una correlación significativa ($r = 0,520$, significativa al nivel del 1%), para la totalidad de las muestras de pH ≤ 7 ($n = 31$) entre el Cu adsorbido y el porcentaje de carbono total. La correlación mejora ($r = 0,632$, significativa al nivel del 0,1 %) para $n = 29$ (gráfica 3). Las muestras eliminadas en esta correlación fueron la 240 y la 275.

La primera de ellas, presenta un alto valor de adsorción de Cu ($170 \mu\text{moles/g}$) para un valor de carbono total (2,2 %) que no parece responsable de dicha adsorción, presentando por otra parte un valor de pH cercano a la neutralidad (6,8), lo que nos induce a pensar que la componente debida a la precipitación de sales insolubles de Cu es la responsable de este alto valor de adsorción.

Por el contrario la muestra 275, presenta una adsorción de Cu relativamente baja ($116 \mu\text{moles/g}$) para su contenido en carbono total (7,3 %), lo que nos lleva a pensar que la materia orgánica de esta muestra no ha evolucionado hacia formas con alta capacidad de quelación para el Cu.

La correlación obtenida entre los valores de Zn retenido y el porcentaje de carbono total fué poco significativa ($r = 0,361$, significativa al nivel del 10 %) para la totalidad de las muestras de pH ≤ 7 ($n = 31$). La correlación mejora sensiblemente para $n = 29$ ($r = 0,648$, significativa al nivel del 0,1 %) (gráfica 4).

Las muestras eliminadas de esta correlación fueron las mismas que para el Cu (240 y 275), presentando ambas muestras un comportamiento análogo al caso del Cu.



Relación entre pH y la adsorción de Cu (ó Zn).

La correlación entre el Cu adsorbido y el pH fue significativa ($r = 0,616$, significativa al nivel del 0,1 %) para la totalidad de las muestras estudiadas ($n = 50$).

La correlación entre los valores de Zn adsorbido y el pH fue también significativa ($r = 0,632$, significativa al nivel del 0,1 %) para la totalidad de las muestras.

Es necesario señalar aquí, las limitaciones que a nuestro juicio, presentan las relaciones anteriormente comentadas.

En primer lugar, al haber introducido muestras de pH superiores a la neutralidad, estamos sumando a los valores de adsorción medidos para estos micronutrientes, una componente que corresponde a precipitaciones de las sales insolubles de estos mismos micronutrientes.

En segundo lugar, la técnica seguida por nosotros para la determinación del carbono total (%CT) por ignición total de la muestra, no permite diferenciar entre carbono orgánico e inorgánico.

Estas dos limitaciones afectan al estudio de la adsorción de Cu (ó Zn) por la materia orgánica, en suelos de pH cercanos ó superiores a la neutralidad.

Sin embargo, desde el punto de vista agrícola, es indudable que la disponibilidad de Cu ó Zn para el cultivo de plátanos en estos suelos, se verá disminuido lógicamente en suelos de pH por encima de 7 (precipitaciones de sales insolubles); por otra parte, no deben esperarse en estos suelos deficiencias de Cu ó Zn provocadas por la materia orgánica, por lo menos en los niveles actuales de contenido en materia orgánica de estos suelos de plátanos, como puede observarse en un estudio detenido de la tabla 1 en los datos referentes a adsorción de Cu (ó Zn) y %CT.

Relación entre % arcilla y adsorción de Cu (ó Zn).

La correlación entre el Cu adsorbido y el porcentaje de arcilla no fue significativa. Tampoco fue significativa la correlación entre los valores de Zn adsorbido y el porcentaje de arcilla.

Estos resultados eran esperados, puesto que al bloquear

las posiciones inorgánicas de intercambio con KCl 1N, la fracción arcilla teóricamente no debería tomar parte en la adsorción.

Relación entre el Mn total y la adsorción de Cu (ó Zn).

La correlación entre los valores de Mn total y los de Cu adsorbido no fue significativa para la totalidad de las muestras ($n = 50$). Sin embargo, para $n = 40$ la correlación se hace significativa al nivel del 1 % ($r = 0,480$).

Esta misma correlación calculada para el Zn adsorbido fue significativa al nivel del 2 % ($r = 0,387$) para la totalidad de las muestras, mejorando para $n = 40$ ($r = 0,640$, significativa al nivel del 0,1 %).

Estas correlaciones nos indican que la adsorción de Cu (ó Zn) en estos suelos está condicionada, aunque en un grado muy bajo, por los compuestos de manganeso.

Relación entre Fe total y adsorción de Cu (ó Zn).

Las correlaciones calculadas entre Fe total frente a Cu adsorbido, así como frente a Zn adsorbido, no fueron significativas. Esto parece indicar que los compuestos de Fe no condicionan por lo menos en grado apreciable la adsorción de Cu (ó Zn).

Relación entre la adsorción de Cu y la de Zn.

La correlación calculada entre los valores de Cu adsorbido y Zn adsorbido, fue significativa al nivel del 0,1 % ($r = 0,745$) para la totalidad de las muestras ($n = 50$).

Esta correlación señala, que en general, los factores que condicionan la adsorción de Cu actúan simultáneamente sobre la adsorción de Zn, en estos suelos de plátanos.

El hecho de que por una parte, los valores de adsorción de Cu sean en todos los casos muy superiores, a los correspondientes valores de adsorción de Zn, y el que por otra parte, los valores de Cu total sean muy inferiores a los de Zn total (tabla 1), nos lleva a pensar en que las posibilidades de una deficiencia de Zn parecen descartadas, por lo menos en tanto no aparezcan deficiencias de Cu, en estos cultivos y en estos suelos.

BIBLIOGRAFIA

- BROADBENT (F.E.) y BRADFORD (G.R.). 1952.
Cation-exchange groupings in the soil organic fraction.
Soil Sci., 74, 447-457.
- DEWIS (J.) y FREITAS (F.). 1970.
Métodos físicos y químicos de análisis de suelos y aguas.
UNESCO.
- HIMES (F.L.) y BARBER (S.A.). 1957.
Chelating ability of soil organic matter.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 21, 368-373.
- HODGSON (J.F.). 1963.
Chemistry of the micronutrient element in soils.
Advance Agron., 15, 119-159.
- MORTENSON (J.L.). 1963.
Complexing of metals by soil organic matter.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 27, 179-196.
- PRATT (P.F.), BAIR (F.L.) y McLEAN (G.W.). 1964.
Nickel and copper chelating capacities of soil organic matter.
8th Intern. Congress of Soil Science, Bucharest, Romania, 1964.
- SCHNITZER (M.). 1969.
Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents.
Soil Sci., 91, 393-399.
- XIMENES HERRATZ (L.). 1975.
Afinidad, XXXII (326), 391-394.