

ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

Escuela: Ciencias químicas

**Determinación de un método para evaluar los requerimientos de cal en
suelos ácidos de origen volcánico y no volcánico del Ecuador**

TESIS DE GRADO

Previo la Obtención del Título de:

DOCTOR EN QUIMICA

Presentado Por

Soraya Patricia Alvarado Ochoa

**Riobamba - Ecuador
1999**

<u>NOMBRE</u>	<u>FIRMA</u>	<u>FECHA</u>
Dr. Julio Idrovo DECANO	_____	_____
Dr. Carlos Pilamunga DIRECTOR DE ESCUELA	_____	_____
Dr. Edmundo Caluña DIRECTOR DE TESIS	_____	_____
Dr. Robert Casar MIEMBRO DEL TRIBUNAL	_____	_____
Dr. Julio Idrovo MIEMBRO DEL TRIBUNAL	_____	_____
Sr. Carlos Rodríguez DIRECTOR DEL DPTO. DE DOCUMENTACION	_____	_____

NOTA DE LA TESIS ESCRITA _____

AGRADECIMIENTO

El autor desea expresar su gratitud al Instituto de la Potasa y el Fósforo (INPOFOS) organismo que coauspicó la investigación y de manera especial al Dr. José Espinosa PhD. por su asistencia y orientación durante la realización de este trabajo.

Igualmente extiende este reconocimiento al personal del Departamento de Manejo de Suelos y Aguas del Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP), entidad que hizo posible el desarrollo de la investigación, en especial a los Ings. MSc. Juan Córdova, Franklin Valverde e Ings. Irma Nicolalde y Magdalena López.

Este agradecimiento es extensivo también al Tribunal de tesis encabezado por el Dr. Edmundo Caluña director, Dr. Julio Idrovo y Dr. Ms. Robert Cazar miembros del tribunal; por su invaluable colaboración que hizo posible la culminación del presente trabajo.

Finalmente el autor desea expresar su profundo reconocimiento a todas las personas cuyos nombres no se mencionan, pero que de una manera y otra colaboraron para hacer posible la realización de esta investigación.

Yo, **Soraya Patricia Alvarado Ochoa**,
soy responsable de las ideas, doctrinas y
resultados expuestos en esta Tesis, y el
patrimonio intelectual de la Tesis de Grado
pertenece a la **ESCUELA SUPERIOR
POLITECNICA DE CHIMBORAZO.**

Soraya Alvarado Ochoa

A mis padres, esposo y
hermanos.

INDICE DE ABREVIATURAS

AAS	Espectrofotometría de absorción atómica
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
CICE	Capacidad de intercambio catiónico efectiva
ADEVA	Análisis de varianza
C V	Coefficiente de variación
G L	Grados de libertad
N S	No significativo
C M	Cuadrado medio del error
F _c	F calculado
atm	Atmósfera
°C	Grado centígrado
mA	Miliamperios
mV	Milivoltios
min	Minutos
seg	Segundos
msnm	Metros sobre el nivel del mar
cm	Centímetros
nm	Nanómetros
µg	Microgramos
ml	Mililitros
cmol/kg	Centimoles por kilogramo
ppm	Partes por millón
M	Molaridad
meq	Miliequivalentes
[Al]	Concentración de aluminio
Sln.	Solución
Ext.	Extracto
MO	Materia Orgánica
Al – MO	Aluminio ligado a la materia orgánica
Pho	Punto cero de carga
F _T	Fluor total

Al _T	Aluminio total
NC	No calculable
ATP	Adenosina trifosfato
ADN	Acido desoxirribonucleico
SB	Saturación de bases
f _i	Coefficiente de actividad
I	Fuerza iónica
k	Conductividad eléctrica
K _{ps}	Constante del producto de solubilidad
°K _s	Constante condicional de estabilidad
K _s	Constante termodinámica de estabilidad
log	Logaritmo de base diez

INDICE

TEMAS	PAGINA
INTRODUCCION	13
CAPITULO 1: PARTE TEORICA	16
1. CONSIDERACIONES GENERALES	17
1.1 LA ACIDEZ DEL SUELO	17
1.2 NATURALEZA DE LA ACIDEZ DEL SUELO	18
1.2.1 MATERIA ORGANICA	18
1.2.2 ALUMINIO INTERCAMBIABLE	19
1.2.3 REMOCION DE NUTRIENTES	20
1.2.4 UTILIZACION DE FERTILIZANTES NITROGENADOS	20
1.3 EFECTOS DE LA ACIDEZ SOBRE EL CRECIMIENTO VEGETAL	21
1.3.1 DEFICIENCIAS DE CALCIO Y MAGNESIO	21
1.3.2 DEFICIENCIA DE MOLIBDENO CAUSADA POR BAJA DISPONIBILIDAD	22
1.3.3 TOXICIDAD POR EXCESO DE ALUMINIO Y MANGANESO	22
1.3.4 DEFICIENCIA DE FOSFORO DISPONIBLE	23
1.3.5 EFECTO DIRECTO DEL pH	24
1.4 ENCALADO	25
1.4.1 EFECTO DEL ENCALADO	26
1.4.2 DETERMINACION DE LOS REQUERIMIENTOS DE CAL	26
1.5 ESPECIACION DEL ALUMINIO	30
1.5.1 LA CONSTANTE TERMODINAMICA DE ESTABILIDAD	33
1.6 POTENCIOMETRIA	35
1.6.1 PROPIEDADES GENERALES DE LOS ELECTRODOS DE ESTADO SOLIDO	35
1.6.2 ELECTRODO DE FLUOR	39
1.6.3 TECNICAS ANALITICAS CON ELECTRODOS SELECTIVOS	41
1.7 ESPECTROSCOPIA ATOMICA	42
1.7.1 ESPECTROSCOPIA DE LLAMA	43
1.7.2 ANALISIS CUANTITATIVO POR ABSORCION ATOMICA	44
1.7.3 DETERMINACION DE ALUMINIO POR ABSORCION ATOMICA	45
CAPITULO 2: PARTE EXPERIMENTAL	47
2 MATERIALES Y METODOS	48
2.1 ANALISIS FISICO – QUIMICO DE SUELOS	49
2.1.1 TEXTURA	49
2.1.2 CAPACIDAD DE CAMPO	49
2.1.3 pH	49
2.1.4 ACIDEZ INTERCAMBIABLE	49
2.1.5 MATERIA ORGANICA	49
2.1.6 FOSFORO	49
2.1.7 POTASIO, CALCIO Y MAGNESIO	50
2.1.8 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO	50
2.1.9 CURVAS DE FIJACION	50

2.2	ENSAYO DE ENCALADO EN INVERNADERO	50
2.3	TECNICA DE ESPECIACION DEL ALUMINIO	52
2.3.1	DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE FLUOR	52
2.3.1.1	CONTROL DE LA OPERACION DEL ELECTRODO SELECTIVO PARA FLUOR	53
2.3.1.2	CALIBRACION DIRECTA	53
2.3.1.3	DETERMINACION DEL pH, RANGO DE ALUMINIO Y CANTIDAD DE FLUOR TOTAL A UTILIZAR	54
2.3.2	DETERMINACION DEL ALUMINIO TOTAL POR ABSORCION ATOMICA	54
2.3.2.1	AJUSTE DE LA ALTURA DEL QUEMADOR	55
2.3.2.2	DETERMINACION DEL GRADO DE DILUCION DE LA ALICUTA DE KCl 1N	55
2.3.2.3	DETERMINACION DEL PORCENTAJE DE RECUPERACION DEL ALUMINIO POR ABSORCION ATOMICA	56
2.3.2.4	DETERMINACION DE LA REPETIBILIDAD EN LAS MEDIDAS DE ALUMINIO POR ABSORCION ATOMICA	56
2.4	ESTUDIO DE ACIDEZ EN EL ENSAYO DE ENCALADO EN EL CAMPO	56
2.5	DISEÑO EXPERIMENTAL	57
	CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSION	59
3.1	CARACTERIZACION DE LOS SUELOS	60
3.1.1	TEXTURA Y MATERIA ORGANICA	60
3.1.2	ALGUNAS PROPIEDADES QUIMICAS	61
3.2	ENSAYO DE ENCALADO EN INVERNADERO	63
3.2.1	EFFECTO DEL ENCALADO SOBRE EL pH Y LA ACIDEZ INTERCAMBIABLE	63
3.2.2	RENDIMIENTO DE MATERIA SECA	71
3.2.3	EFFECTO DEL ENCALADO SOBRE ALGUNAS PROPIEDADES QUIMICAS DE LOS SUELOS	76
3.3	ESPECIACION DEL ALUMINIO	83
3.3.1	DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE FLUOR	83
3.3.1.1	DETERMINACION DE LA CANTIDAD DE FLUOR TOTAL A AÑADIR Y RANGO DE ALUMINIO TOTAL A UTILIZAR	83
3.3.1.2	DETERMINACION DEL pH	84
3.3.2	DETERMINACION DE ALUMINIO POR ABSORCION ATOMICA	85
3.3.2.1	AJUSTE DE LA ALTURA DEL QUEMADOR	85
3.3.2.2	DETERMINACION DEL GRADO DE DILUCION DE LA SOLUCION DE KCl 1 N	85
3.3.2.3	DETERMINACION DEL PORCENTAJE DE RECUPERACION EN EL ANALISIS DE ALUMINIO POR AAS	86
3.3.2.4	DETERMINACION DE LA REPETIBILIDAD EN EL ANALISIS DE ALUMINIO POR AAS	87
3.3.2.5	DETERMINACION DE ALUMINIO TOTAL EXTRAIDO CON KCl 1 N	87
3.3.3	DETERMINACION DE ALUMINIO LIGADO A LA MATERIA ORGANICA	101

3.4	ESTUDIO DE ACIDEZ EN EL ENSAYO DE ENCALADO EN EL CAMPO	103
	CAPITULO 4: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	106
4.1	CONCLUSIONES	107
4.2	RECOMENDACIONES	109
	RESUMEN	110
	SUMARY	112
	ANEXOS	114
	BIBLIOGRAFIA	136
	TABLAS	
TABLA 1.-	Interferencia de varios iones en las medidas del electrodo de F	40
TABLA 2.-	Suelos utilizados en la investigación	48
TABLA 3.-	Cantidad de carbonato de calcio aplicado a los suelos	51
TABLA 4.-	Cantidad de cada elemento nutritivo aplicado a los suelos encalados	51
TABLA 5.-	Tratamientos del ensayo de encalado en el campo (Lote A4)	57
TABLA 6.-	Clase textural y porcentaje de materia orgánica de suelos ácidos del Ecuador	61
TABLA 7.-	Algunos parámetros químicos correspondientes a suelos ácidos del Ecuador	62
TABLA 8.-	Contenido de fósforo, nitrógeno y algunos micronutrientes en suelos ácidos del Ecuador	63
TABLA 9.-	Variación del pH en función del encalado con CaCO ₃ , 15 días después de la incubación	131
TABLA 10.-	Variación de [Al ⁺³ + H ⁺] en función del encalado con CaCO ₃ , 15 días después de la incubación	131
TABLA 11.-	Rendimiento de materia seca de cebada en función del encalado sobre suelos ácidos del Ecuador (ensayo de invernadero)	132
TABLA 12.-	Variación del potasio con el encalado	132
TABLA 13.-	Variación del calcio con el encalado	132
TABLA 14.-	Variación del magnesio con el encalado	133
TABLA 15.-	Variación del fósforo con el encalado	133
TABLA 16.-	Variación de la CICE con el encalado	133
TABLA 17.-	Variación de la saturación de bases con el encalado	134
TABLA 18.-	Al libre calculado en base al F detectado por el electrodo en soluciones con diferente concentración de Al _T	83
TABLA 19.-	Al libre calculado en base al F detectado por el electrodo en soluciones con diferente pH	84
TABLA 20.-	Absorbancias para la curva de Al a distintas alturas del quemador	134
TABLA 21.-	Efecto de la concentración de K en la curva de calibración del Al	134
TABLA 22.-	Porcentaje de recuperación en el análisis de Al por AAS	87
TABLA 23.-	Prueba de repetibilidad en el análisis de Al por AAS	87
TABLA 24.-	Variación del Al _T determinado por AAS en función del encalado con CaCO ₃ en suelos ácidos del Ecuador	135

TABLA 25.- Comparación entre acidez intercambiable y aluminio total en suelos ácidos de origen volcánico del Ecuador	100
TABLA 26.- Comparación entre acidez intercambiable y aluminio total en suelos ácidos de origen no volcánico del Ecuador	101
TABLA 27.- Aluminio extraído con KCl 1 N en forma libre y ligado a la materia orgánica	102
TABLA 28.- Variación del pH, $[Al^{+3} + H^+]$ y aluminio en función del encalado en el ensayo de campo (Lote A4)	135
GRAFICOS	
GRAFICO 1: Tendencia del efecto del encalado sobre el pH en S1	65
GRAFICO 2: Tendencia del efecto del encalado sobre el pH en S2	65
GRAFICO 3: Tendencia del efecto del encalado sobre el pH en S3	66
GRAFICO 4: Tendencia del efecto del encalado sobre el pH en S4	66
GRAFICO 5: Tendencia del efecto del encalado sobre el pH en S5	66
GRAFICO 6: Tendencia del efecto del encalado sobre el pH en S6	67
GRAFICO 7: Tendencia del efecto del encalado sobre el pH en S7	67
GRAFICO 8: Tendencia del efecto del encalado sobre el pH en suelos volcánicos	67
GRAFICO 9: Tendencia del efecto del encalado sobre el pH en suelos no volcánicos	68
GRAFICO 10: Tendencia del efecto del encalado sobre $[Al^{+3} + H^+]$ en S1	68
GRAFICO 11: Tendencia del efecto del encalado sobre $[Al^{+3} + H^+]$ en S2	68
GRAFICO 12: Tendencia del efecto del encalado sobre $[Al^{+3} + H^+]$ en S3	69
GRAFICO 13: Tendencia del efecto del encalado sobre $[Al^{+3} + H^+]$ en S4	69
GRAFICO 14: Tendencia del efecto del encalado sobre $[Al^{+3} + H^+]$ en S5	69
GRAFICO 15: Tendencia del efecto del encalado sobre $[Al^{+3} + H^+]$ en S6	70
GRAFICO 16: Tendencia del efecto del encalado sobre $[Al^{+3} + H^+]$ en S7	70
GRAFICO 17: Tendencia del efecto del encalado sobre $[Al^{+3} + H^+]$ en suelos volcánicos	70
GRAFICO 18: Tendencia del efecto del encalado sobre $[Al^{+3} + H^+]$ en suelos no volcánicos	71
GRAFICO 19: Tendencia del efecto del encalado sobre el rendimiento de materia seca de cebada en S1	74
GRAFICO 20: Tendencia del efecto del encalado sobre el rendimiento de materia seca de cebada en S2	74
GRAFICO 21: Tendencia del efecto del encalado sobre el rendimiento de materia seca de cebada en S3	75
GRAFICO 22: Tendencia del efecto del encalado sobre el rendimiento de materia seca de cebada en S4	75
GRAFICO 23: Tendencia del efecto del encalado sobre el rendimiento de materia seca de cebada en S5	75
GRAFICO 24: Tendencia del efecto del encalado sobre el rendimiento de materia seca de cebada en S6	76
GRAFICO 25: Tendencia del efecto del encalado sobre el rendimiento de materia seca de cebada en S7	76
GRAFICO 26: Efecto del encalado sobre las propiedades químicas de S1	80
GRAFICO 27: Efecto del encalado sobre las propiedades químicas de S2	81
GRAFICO 28: Efecto del encalado sobre las propiedades químicas de S3	81

GRAFICO 29: Efecto del encalado sobre las propiedades químicas de S4	81
GRAFICO 30: Efecto del encalado sobre las propiedades químicas de S5	82
GRAFICO 31: Efecto del encalado sobre las propiedades químicas de S6	82
GRAFICO 32: Efecto del encalado sobre las propiedades químicas de S7	82
GRAFICO 33: Efecto de la altura del quemador sobre la curva de calibración del aluminio	85
GRAFICO 34: Efecto de la concentración de potasio sobre la curva de calibración del aluminio	86
GRAFICO 35: Tendencia del efecto del encalado sobre el Al _T en suelos volcánicos	90
GRAFICO 36: Tendencia del efecto del encalado sobre el Al _T en suelos no volcánicos	90
GRAFICO 37: Tendencia del efecto del encalado sobre el Al en S1	91
GRAFICO 38: Tendencia del efecto del contenido de Al _T sobre el rendimiento de materia seca en S1	91
GRAFICO 39: Tendencia del efecto del encalado sobre el Al en S2	92
GRAFICO 40: Tendencia del efecto del contenido de Al _T sobre el rendimiento de materia seca en S2	92
GRAFICO 41: Tendencia del efecto del encalado sobre el Al en S3	93
GRAFICO 42: Tendencia del efecto del contenido de Al _T sobre el rendimiento de materia seca en S3	93
GRAFICO 43: Tendencia del efecto del encalado sobre el Al en S4	94
GRAFICO 44: Tendencia del efecto del contenido de Al _T sobre el rendimiento de materia seca en S4	94
GRAFICO 45: Tendencia del efecto del encalado sobre el Al en S5	95
GRAFICO 46: Tendencia del efecto del contenido de Al _T sobre el rendimiento de materia seca en S5	95
GRAFICO 47: Tendencia del efecto del encalado sobre el Al en S6	96
GRAFICO 48: Tendencia del efecto del contenido de Al _T sobre el rendimiento de materia seca en S6	96
GRAFICO 49: Tendencia del efecto del encalado sobre el Al en S7	97
GRAFICO 50: Tendencia del efecto del contenido de Al _T sobre el rendimiento de materia seca en S7	97
GRAFICO 51: Comportamiento de S1 frente al encalado	98
GRAFICO 52: Comportamiento de S2 frente al encalado	98
GRAFICO 53: Comportamiento de S3 frente al encalado	98
GRAFICO 54: Comportamiento de S4 frente al encalado	99
GRAFICO 55: Comportamiento de S5 frente al encalado	99
GRAFICO 56: Comportamiento de S6 frente al encalado	99
GRAFICO 57: Comportamiento de S7 frente al encalado	100
GRAFICO 58: Aluminio extraído con KCl 1 N	103
GRAFICO 59: Tendencia del efecto del encalado sobre el pH en el ensayo de campo	104
GRAFICO 60: Tendencia del efecto del encalado sobre [Al ⁺³ + H ⁺] en el ensayo de campo	105
GRAFICO 61: Tendencia del efecto del encalado sobre el Al en el ensayo de campo	105

INTRODUCCION

En nuestro país, el Ecuador, el 58.04 % de la superficie total presenta un predominio de suelos ácidos, de los cuales el 33.84 % son suelos arcillosos tóxicos por acumulación de aluminio. Esta limitante de acidez está asociado a la mayor parte de los suelos arcillosos de la Amazonía cálida y húmeda y gran parte de los suelos francos alofánicos de origen volcánico de los relieves altos, húmedos - muy húmedos y fríos de la cordillera Andina y sus vertientes externas occidentales y orientales, sitios en donde se incrementa la humedad y por tanto los suelos se hallan sujetos a una casi permanente lixiviación de las bases. De otra parte también los suelos orgánicos están sujetos a desarrollar acidez por la descomposición constante que sufre su material (48).

A los factores ambientales antes mencionados hay que añadir el uso de cantidades altas de fertilizantes nitrogenados para la producción de cultivos; que están causando una acidificación cada vez más acelerada.

La acidez de los suelos es responsable de la reducción en el desarrollo normal de las plantas, al causar deficiencias o toxicidades, de estas últimas la toxicidad por aluminio es una de las más reconocidas, ya que en condiciones de acidez existe liberación de aluminio a la solución del suelo. Sin embargo, el aluminio en soluciones acuosas presenta diferentes formas iónicas, existiendo evidencias que muchas de éstas carecen de efecto fitotóxico ó que están relacionadas con mecanismos de tolerancia al aluminio, entre ellas figuran las especies de aluminio complejado a la materia orgánica (59).

Una de las formas de neutralizar un suelo ácido, precipitando el aluminio intercambiable es el encalado con compuestos de calcio y magnesio. Para determinar la cantidad de cal a aplicarse en un suelo ácido se requiere desarrollar una metodología adecuada que correlacione con las características físicas, químicas y mineralógicas de

los suelos. Así, en suelos dominados por arcillas de tipo 2:1 pueden fácilmente encalarse hasta llegar a pH 7.0, valor alrededor del cual se obtienen los mejores rendimientos. En tanto que en suelos derivados de cenizas volcánicas, estos tienen una alta resistencia al cambio de pH cuya intensidad varía de un sitio a otro, de acuerdo a los factores que controlan la meteorización de la ceniza; por esta razón, para evaluar los requerimientos de cal en estos suelos es necesario conducir experimentos simples en el sitio específico (24).

Una de las metodologías más utilizadas para evaluar los requerimientos de cal se basan en la cantidad de aluminio intercambiable, el cual es extraído con una solución de KCl 1 N. Sin embargo, muchos autores han encontrado que la fuerza iónica de esta solución es capaz de extraer otras formas de aluminio que no son intercambiables, como el aluminio ligado a la materia orgánica. Por lo que con esta metodología se estaría sobre estimando los requerimientos de encalado.

Considerando que uno de los suelos de importancia agrícola en el Ecuador son los desarrollados a partir de cenizas volcánicas, se condujo un experimento bajo condiciones controladas en cuatro suelos volcánicos y para efectos de comparación en tres suelos de origen no volcánico, se partió de las siguientes hipótesis:

- En suelos de origen volcánico los requerimientos de cal guardan relación directa con la cantidad de aluminio intercambiable presente en los mismos.
- La solución de KCl 1 N utilizada para extraer el aluminio intercambiable es capaz de extraer aluminio ligado a la materia orgánica soluble.
- Con la especiación del aluminio se puede cuantificar las diferentes formas iónicas del aluminio en solución acuosa.

Paralelamente, es necesario conocer los probables niveles de carbonato de calcio (CaCO_3) requeridos aplicar para reducir el problema de acidez en los suelos estudiados y obtener un buen desarrollo de los cultivos.

Los objetivos de la presente investigación fueron los siguientes:

1. Encontrar el efecto que causan dosis crecientes de carbonato de calcio, sobre las propiedades químicas de los suelos ensayados.
2. Estandarizar una metodología en laboratorio para determinar la cantidad de aluminio libre (fitotóxico), así como de aluminio ligado a la materia orgánica (no fitotóxico) presente en los suelos encalados.
3. Verificar si la metodología del aluminio extraído con KCl 1 N y especiado, permite determinar los requerimientos de cal para suelos ácidos volcánicos y no volcánicos del Ecuador.
4. Evaluar el rendimiento en materia seca de la cebada en los suelos encalados, bajo condiciones de invernadero.
5. Realizar el estudio de acidez y aluminio en suelos encalados en el campo.

Este trabajo se realizó en la Estación Experimental Santa Catalina (EESC) del Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP), durante el período de Noviembre de 1997 a Abril de 1999, como tesis de grado para optar al título de Doctor en Química en la Escuela de Ciencias químicas, Facultad de Ciencias, Escuela Politécnica de Chimborazo (ESPOCH).

CAPITULO 1

PARTE TEORICA

1. CONSIDERACIONES GENERALES
 - 1.1 LA ACIDEZ DEL SUELO
 - 1.2 NATURALEZA DE LA ACIDEZ DEL SUELO
 - 1.3 EFECTOS DE LA ACIDEZ SOBRE EL CRECIMIENTO VEGETAL
 - 1.4 ENCALADO
 - 1.5 ESPECIACION DEL ALUMINIO
 - 1.6 POTENCIOMETRIA
 - 1.7 ESPECTROSCOPIA ATOMICA

CAPITULO 1

1. CONSIDERACIONES GENERALES

1.1 LA ACIDEZ DEL SUELO

La acidez es la capacidad del sistema suelo para ceder iones hidrógeno $[H^+]$ desde un estado dado a un estado de referencia. Por lo que una de las formas de evaluar la acidez es midiendo la actividad del H^+ en la solución del suelo y se expresa con el parámetro denominado potencial de hidrógeno (pH). La acidez del suelo y su neutralización, se puede agrupar de acuerdo a la fuerza ácida de los sitios que retienen protones, así (39):

- Grupo I.- Corresponde a ácidos fuertes con pH menor que 4.2. Esta acidez está representada por ácidos libres, ácido sulfúrico $[H_2SO_4]$ adsorbido.
- Grupo II.- Ácidos débiles, suelos con pH entre 4.2 – 5.2, corresponde al aluminio intercambiable $[Al^{3+}]$ y grupos carboxílicos del humus.
- Grupo III.- Ácidos muy débiles, con pH de 5.2 – 7.0, están representados por grupos carboxílicos del humus, bordes de los polímeros de aluminio, ácido carbónico $[H_2CO_3]$ y grupos fenólicos.
- Grupo IV.- Ácidos muy débiles con pH 7.0 – 9.5, están representados por grupos fenólicos del humus, bordes de arcillas, $Al(OH)$ y $Ca(HCO_3)_2$.
- Grupo V.- Ácidos extremadamente débiles, con pH mayor que 9.5, representados por grupos alcohólicos, gibbsita y $SiOH$ (sílice).

1.2 NATURALEZA DE LA ACIDEZ DEL SUELO

La acidez del suelo está determinada por la composición del mismo y por las reacciones de intercambio de iones e hidrólisis donde intervienen los componentes inorgánicos y orgánicos del suelo; considerándose como componentes inorgánicos, los minerales de arcilla cristalinos, los óxidos e hidróxidos, el alofán y otros compuestos amorfos (27).

Las fuentes más importantes que influyen en el desarrollo de la acidez del suelo son las siguientes: materia orgánica (MO), minerales aluminio - silicato y aluminio intercambiable (Al^{+3}), disminución de cationes básicos como calcio, magnesio, potasio y sodio por remoción en los cultivos y por lixiviación, descomposición de residuos orgánicos y la aplicación de fertilizantes que contengan fuentes amoniacales (24).

1.2.1 MATERIA ORGANICA

La MO tiene grupos carboxílicos y fenólicos, que pueden disociarse liberando iones H^+ a la solución acidificando el medio. En suelos volcánicos en los cuales el contenido de MO alcanza entre 10 y 20 %, se considera que la acidez es originada principalmente en los sitios de intercambio de tipo orgánico y no en los sitios de tipo inorgánico, ya que el alofán principal constituyente de los estos suelos es un ácido muy débil incapaz de generar cantidades importantes de protones (27), (48).

De otra parte, la materia orgánica del suelo se descompone con la ayuda de los microorganismos presentes produciendo constante suplemento de CO_2 que se transforma en bicarbonato [HCO_3^-], de acuerdo con la siguiente reacción (24):



La aportación de H^+ eleva el pH y el HCO_3^- se combina con los cationes de la solución del suelo lavándolos del perfil y promoviendo la acidez.

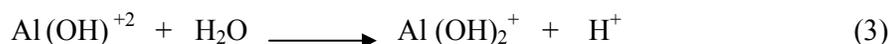
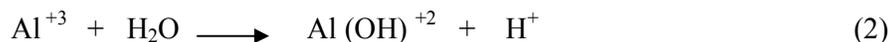
1.2.2 ALUMINIO INTERCAMBIABLE

Cuando el valor de saturación con Al^{3+} en el suelo supera el 60 %, la concentración de este elemento en la solución del suelo es superior a 3 ppm, cantidad que es tóxica para la mayoría de las plantas no tolerantes (25).

Se ha demostrado que el Al^{3+} es el catión asociado a la acidez de los suelos. Los iones H^+ liberados en el proceso de mineralización de la MO pueden reaccionar con las estructuras cristalinas de las arcillas liberando aluminio y ácido silícico a la solución del suelo (20).

Los iones Al^{3+} una vez desplazados de los minerales arcillosos por otros cationes se hidrolizan para formar complejos monoméricos y poliméricos hidroxil - alumínicos.

Dicha hidrólisis libera iones H^+ respondiendo a las siguientes ecuaciones:



El aluminio aparece en solución a $\text{pH} = 5.3$ y arriba de este pH se inicia la formación de hidróxido de aluminio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ que se precipita eliminando el Al de la solución del suelo (24).

La principal reacción que se presume ocurre cuando suelos o arcillas saturadas de Al son extraídas con soluciones de sales neutras, es el intercambio de Al^{3+} adsorbido por el catión desplazante (32).

De otra parte el Al^{3+} intercambiable puede estar retenido fuertemente y su extracción por sales neutras es dependiente, en gran medida, de la concentración y naturaleza de la sal añadida. Las titulaciones potenciométricas distinguen el Al intercambiable del no intercambiable como fuente de acidez; mientras que las titulaciones conductométricas

no distinguen del todo entre estas dos formas, pero si distingue H^+ intercambiable del Al^{+3} (19).

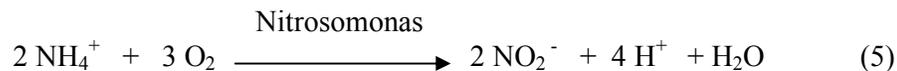
1.2.3 REMOCION DE NUTRIENTES

Además de la composición del suelo, existen factores ambientales como las altas precipitaciones que lavan las bases cambiables del suelo tendiendo a incrementar la acidez (2), (48).

Un suelo con pH neutro tiene saturada la fase de intercambio con cationes básicos (K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}). La acidificación del suelo se inicia con la pérdida de estos cationes debido en parte a la acción de las raíces, la planta al absorber cationes para mantener el equilibrio en la solución, libera H^+ que contribuye a la reducción del pH del suelo. Por otro lado, el movimiento de cationes a capas inferiores se debe a la presencia de los cationes que en la mayoría de los suelos agrícolas son aniones (NO_3^- , SO_4^{2-} y Cl^-) originados en un inicio por la mineralización de la MO (24).

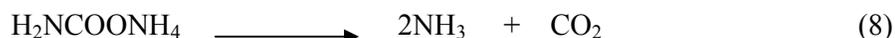
1.2.4 UTILIZACION DE FERTILIZANTES NITROGENADOS

Los fertilizantes nitrogenados como el sulfato de amonio $[(NH_4)_2SO_4]$, nitrato de amonio $[NH_4NO_3]$ y la urea $[CO(NH_2)_2]$ que contienen o forman amonio $[NH_4^+]$ incrementan la acidez del suelo por el proceso de nitrificación a menos que la planta absorba NH_4^+ directamente. Dicho proceso de nitrificación se puede representar por las siguientes reacciones:



Este es un proceso natural necesario para transformar el NH_4^+ en NO_3^- debido a que las plantas utilizan principalmente NO_3^- en su nutrición.

La fertilización con urea también acidifica el suelo, ya después de la aplicación al suelo es atacada por la enzima ureasa facilitando su hidrólisis y formando carbamato de amonio [$\text{H}_2\text{NCOONH}_4$] que es un compuesto inestable. Esta reacción eleva el pH a valores mayores que 8.0, en este medio el $\text{H}_2\text{NCOONH}_4$ se descompone rápidamente en amoníaco [NH_3] y dióxido de carbono [CO_2]. Una parte del NH_3 formado puede perderse a la atmósfera por volatilización y otra parte en contacto con el agua se transforma en NH_4^+ el cual sufre los mismos procesos de oxidación biológica o nitrificación al igual que el amonio de otras fuentes nitrogenadas; las reacciones son las siguientes (24):



1.3 EFECTOS DE LA ACIDEZ SOBRE EL CRECIMIENTO VEGETAL

Cuando las condiciones de acidez o alcalinidad de un suelo son modificadas, muchos factores ambientales del suelo son cambiados simultáneamente. Las diversas variaciones afectan diferentemente el crecimiento de las plantas; por otra parte, factores que son críticos en el suelo no pueden mantener efecto significativo en otro debido a las diferencias entre suelos (46).

Los efectos adversos de la acidez del suelo en el crecimiento de las plantas pueden ser atribuidos a los siguientes factores (11):

1.3.1 DEFICIENCIAS DE CALCIO Y MAGNESIO

Siendo considerado el Ca un macronutriente, dispone de la habilidad para proteger contra la toxicidad de metales pesados y del H^+ tanto en plantas superiores como

inferiores. Desarrollo pobre de la raíz y decrecimiento en formación de fruto y semilla son síntomas característicos de deficiencia de Ca. A nivel celular produce desintegración de las membranas y mitocondria, aberraciones del cromosoma, trastornos en el proceso de transporte en las membranas y reducción en la actividad de los procesos enzimáticos relacionados con la degradación de carbohidratos y del ATP. La deficiencia de Mg (constituyente de la clorofila), produce células medulares pequeñas y el cloroplasto con número anormal de cloroplastos, en las mitocondrias aparecen gránulos debido posiblemente a la ruptura de las crestas o que estas no son sintetizadas. Prácticamente todas las reacciones que envuelven transferencia de P son activadas por el Mg (11).

1.3.2 DEFICIENCIA DE MOLIBDENO CAUSADA POR BAJA DISPONIBILIDAD

El óxido de molibdeno [MoO₃], relativamente insoluble es convertido en sales solubles disponibles para la planta a medida que aumenta el pH. La presencia de óxidos de Fe, Al y Ti; así como el alofán pueden absorber fuertemente el Mo reduciendo su disponibilidad para la planta. Los síntomas de deficiencia de Mo generalmente reflejan el régimen de N al que las plantas están expuestas (11).

1.3.3 TOXICIDAD POR EXCESO DE ALUMINIO Y MANGANESO

El valor crítico de pH al cual el Al libre o intercambiable se convierte en tóxico depende de varios factores del suelo que incluyen la predominancia de minerales arcillosos, los niveles de MO, la concentración de otros cationes y aniones, el contenido de sales totales y en particular las especies y cultivares de plantas (30), (42).

La toxicidad del Al representa una combinación de efectos, de los cuales la inhibición del crecimiento de la raíz es la más visible. Los síntomas de toxicidad de Al aparecen

primero en el sistema radical, el cual se paraliza como resultado de la inhibición de la elongación de las raíces principales y laterales. El examen microscópico muestra un gran número de células con dos núcleos en la región meristemática de la raíz, lo cual indica inhibición de la división celular. Ha sido sugerido que el Al limita la toma de Fe, privando al núcleo del necesario para la división celular. Además la inhibición de la división celular podría deberse al acople del Al con el ADN. Sólo de 2 a 3 mm de la parte terminal de la raíz del maíz, lo cual incluye el meristemo y el ápice radical, necesita ser expuesto al Al para causar la inhibición del crecimiento radical, no obstante si toda la raíz excepto la parte terminal es expuesta a la solución con Al, la elongación radical se lleva a cabo normalmente. Se ha concluido que parte del mecanismo de absorción de Ca es inactivado por el Al (46).

Existen muchas evidencias de que la toxicidad del Al se reduce por la presencia de complejos aniónicos orgánicos e inorgánicos y que la actividad de Al^{+3} y/o sus hidróxidos son las formas de mayor correlación con la disminución en el rendimiento de muchos cultivos (1), (13), (7), (16).

La toxicidad de Mn puede ser expresada como un efecto indirecto cuyo resultado es la deficiencia de Fe, ó una acción tóxica directa la cual parece ser la causa principal de trastornos para plantas en suelos ácidos con exceso de Mn (46).

1.3.4 DEFICIENCIA DE FOSFORO DISPONIBLE

En general la disponibilidad de P disminuye con la acidez. El exceso de Al en suelos ácidos causa deficiencia de fósforo en las plantas por formación de compuestos insolubles en el suelo o por inactivación nutricional de P absorbido por la raíz. La deficiencia de P disminuye la síntesis de ácido desoxyribonucleico y ribonucleico, lo

cual restringe la división nuclear, causa defectos en los cromosomas e induce supresión de genes (46).

La relación entre el pH del suelo y el tipo de arcilla es importante para diferenciar los mecanismos envueltos en la disponibilidad de P. En suelos dominados por arcillas de tipo 2:1 (esmectitas), el incremento de acidez permite el rompimiento de la estructura de los minerales arcillosos y en consecuencia libera Al y Fe. El P aplicado al suelo reacciona con estos elementos y precipita como fosfatos insolubles de Al y Fe haciendo que el P sea menos disponible (24).

1.3.5 EFECTO DIRECTO DEL pH

Si el pH de la solución del suelo es suficientemente bajo, no hay absorción y los cationes previamente absorbidos tienden a fugarse de la planta hacia la solución. Dos teorías han sido propuestas para explicar los efectos del pH. La primera dice que los iones H^+ disminuyen la toma de cationes debido a un proceso competitivo. En términos de la teoría del transportador o acarreador para toma de iones, los cationes probablemente se intercambian por H^+ en los sitios selectivos de cationes; así entre mayor es la actividad del H^+ en la solución externa, mayor será la competencia ofrecida por los H^+ a cada uno de los cationes bases en los respectivos sitios de selección. De acuerdo a la segunda teoría los iones H^+ dañan el mecanismo de absorción selectiva. Actualmente la evidencia indica que las dos teorías se complementan, y que un aspecto importante del daño a que se refiere la segunda teoría envuelve el comportamiento del Ca (46).

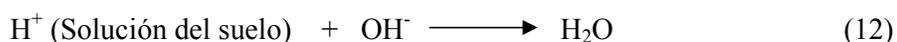
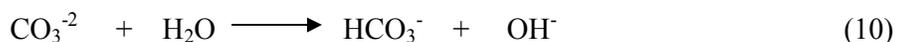
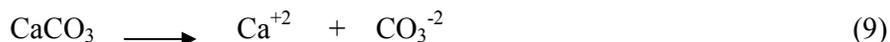
1.4 ENCALADO

Los suelos ácidos tienen una pobreza química alta y una baja fertilidad natural; estos hechos determinan un tratamiento especial a seguirse con los mismos, dicho tratamiento es conocido como ENCALADO.

A través del encalado se logra reducir la acidez del suelo e incluso incrementar los valores del pH, usando para el efecto compuestos de Ca y/o Mg como: óxido de calcio o cal viva [CaO], hidróxido de calcio o cal apagada [Ca(OH)₂], carbonato de calcio o calcita [CaCO₃], carbonato doble de calcio y magnesio o dolomita [CaCO₃. MgCO₃]. Dichos compuestos tendrán valores de neutralización diferentes, considerando al CaCO₃ cristalizado con un valor del 100 % de neutralización (24).

La cal aplicada, desplaza al Al⁺³ e H⁺ de las posiciones de intercambio y el Al⁺³ es neutralizado y precipitado como Al(OH)₃ (17).

Los mecanismos de reacción de los materiales encalantes en el suelo permiten la neutralización de los iones H⁺ en la solución del suelo por medio de los iones OH⁻ producidos al entrar en contacto la cal con el agua del suelo. Es por esta razón que la cal es efectiva solamente cuando existe humedad en el mismo. La acidez del suelo se reduce al convertir el exceso de H⁺ en agua, además el incremento de pH permite la insolubilización del Al, eliminado así el efecto tóxico del Al⁺³ en las plantas y la principal fuente de iones H⁺. Las reacciones involucradas serían las siguientes (24):



1.4.1 EFECTO DEL ENCALADO

Los efectos directos e indirectos del encalado en los suelos son los siguientes (27):

- **Efecto sobre las propiedades físicas.-** Mejor agregación de partículas y estructura, mejores condiciones de aireación y movimiento de agua.
- **Efecto sobre las propiedades químicas.-** Aumento de iones OH^- y disminución de H^+ en la solución del suelo; disminución de la toxicidad del Al, Mn y Fe; regulación de la disponibilidad de P y Mo; aumento de la disponibilidad de Ca y Mg; aumento del porcentaje de saturación de bases.
- **Efectos biológicos.-** Mejora las condiciones de desarrollo de microorganismos, especialmente bacterias; aumento de la mineralización de la MO; mejora los procesos de amonificación, nitrificación y fijación de N.

1.4.2 DETERMINACION DE LOS REQUERIMIENTOS DE CAL

Las necesidades de encalado de los suelos están determinados por una serie de factores, entre ellos figuran el contenido de MO, pH, Al intercambiable, cantidad y tipo de arcilla; los cuales son responsables en diferente grado de la capacidad amortiguadora del suelo (44).

Aunque el pH es un excelente indicador de la acidez, este no determina la cantidad de cal necesaria para llegar a determinado rango de pH. Cuando se mide el pH solamente se determina la acidez activa pero para determinar los requerimientos de cal es necesario considerar la acidez potencial retenida en los coloides minerales y orgánicos del suelo (24).

Existen varios métodos propuestos para determinar los requerimientos de cal en suelos ácidos (33):

- **Método de incubación.-** Consiste en agregar dosis crecientes de cal a una muestra de suelo, dejar incubar por un tiempo determinado y al final determinar el pH. Con los datos de la cal agregada y el pH obtenido, se hace un gráfico en el cual se interpola la cantidad de cal necesaria para llegar a un pH deseado.
- **Método de porcentaje de saturación.-** Se basa en la relación existente entre el porcentaje de saturación de bases y el pH, se realiza la curva con dichos datos. Para hallar los requerimientos de cal basta conocer la CIC, el pH del suelo y el pH a alcanzar.
- **Métodos basados en la acidez intercambiable.-** Se fundamentan en la extracción de la acidez intercambiable con una sal neutra (KCl 1 N). Los miliequivalentes (meq) de acidez obtenidos se debe multiplicar por un factor de 1.5 para suelos minerales y 2.3 para suelos orgánicos, obteniéndose así la cantidad de cal a aplicarse.
- **Métodos que usan soluciones buffer.-** Se basan en la disminución del pH de una solución buffer cuando se pone en contacto con un suelo ácido. Una variación de este método consiste en determinar los meq de base gastada para volver a elevar el pH de la solución a su valor original.

Estos métodos ofrecen ventajas y desventajas dependiendo del tipo de suelo y el uso de los datos obtenidos. De ahí que para determinar una metodología que evalúe los requerimientos de cal se debe considerar las propiedades físicas, químicas y mineralógicas de cada suelo.

En suelos ricos en minerales arcillosos de tipo (2:1) que predominan en las zonas templadas del mundo, pero también están presentes en zonas tropicales y subtropicales, por tener arcillas de superficie de baja reactividad pueden fácilmente encalarse hasta

llegar a pH 7.0, valor alrededor del cual se obtienen los mejores rendimientos de los cultivos. El aumento de pH logrado con el encalado incrementa poco o nada la CIC del suelo (suelos de carga permanente). Un método común para determinar las necesidades de cal en este tipo de suelos es utilizando soluciones tampón (24).

En suelos tropicales rojos (Ultisoles y Oxisoles) que han sufrido un proceso severo de meteorización, el Al se encuentra fijo en la partícula de arcilla y no amenaza el crecimiento de la planta hasta que el pH del suelo llega a valores donde óxidos, hidróxidos y caolinita se disuelven y liberan Al a la solución del suelo. Generalmente esto ocurre a pH's entre 5.0 a 5.3. Cuando esto ocurre es aconsejable elevar el pH a valores alrededor de 5.5 lo que permite la precipitación del Al e incrementa apreciablemente la CIC (suelos de carga variable). Siguiendo este concepto para la mayoría de suelos tropicales se puede predecir los requerimientos de cal aplicando la siguiente ecuación:

$$\text{CaCO}_3 \text{ (equivalente) [t/ha]} = \text{Factor} \times \text{cmol Al / kg suelo} \quad (13)$$

El factor utilizado puede ser 1.5 o 2.0 de acuerdo a las características del cultivo y el tipo de suelo. Cuando existen cultivos tolerantes al Al, no es necesario precipitar todo el Al, se pueden usar cantidades aún menores de cal que solamente reducirán la saturación de Al a los valores requeridos. Para esto se usa un método que da mucha importancia a la saturación de bases del suelo; considera que mientras más alta sea la saturación de bases mayor es la fertilidad del suelo y mayores son los rendimientos. Por lo que los requerimientos de cal se pueden calcular utilizando la ecuación siguiente (24):

$$\text{RC [t/ha]} = [\text{CIC}(\text{SB2} - \text{SB1})] / 100; \text{ donde:} \quad (14)$$

CIC = Capacidad de Intercambio Catiónico

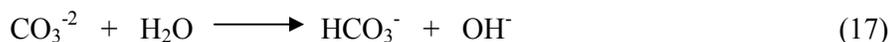
CICE = $(H^+ + Al^{+3} + K^+ + Mg^{+2} + Ca^{+2})$ en cmoles (+) / kg de suelo

$$SB1 = \text{Porcentaje de Saturación de Bases} = \frac{K^+ + Mg^{+2} + Ca^{+2}}{CICE} \times 100 \quad (15)$$

SB2 = Porcentaje de Saturación de Bases a la cual se desea llegar

Por su parte, Kamprath (1972), sugiere que las recomendaciones de cal para suelos tropicales, se basen en la cantidad de Al intercambiable presente en la capa superficial del suelo, y que las dosis de cal se calculen multiplicando los meq de Al por el factor 1.5 para suelos con contenidos de 2 a 7 % de MO. En suelos con mayor contenido de MO, el factor sube a 2 ó 3.

En los Andisoles (suelos derivados de ceniza volcánica) que tienen una alta capacidad tampón y una moderada CIC, la determinación de los requerimientos de cal es más complicada. La intensidad varía de acuerdo a los factores que controlan la meteorización de la ceniza como altitud, precipitación, temperatura y edad del material. En estos suelos los OH^- producidos por la hidrólisis del ion carbonato crean carga en la superficie de las arcillas por desprotonización y consecuentemente no se incrementa el pH de la solución del suelo, pero incrementan la CIC (carga variable). Este comportamiento se describe por las siguientes ecuaciones:



La resistencia al cambio de pH de los suelos de carga variable obligaría a utilizar cantidades altas de cal para llevar a pH 7.0. Pero solo es necesario elevar el pH a valores en los cuales precipite el Al (5.3 –5.5) con cantidades de cal diferentes de acuerdo con la edad y estado de meteorización de la ceniza volcánica, magnitud de la

capacidad tampón. Por lo que no hay regla general simple para evaluar los requerimientos de cal de estos suelos (24).

1.5 ESPECIACION DEL ALUMINIO

Como se ha mencionado anteriormente entre los métodos recomendados para determinar los requerimientos de cal para suelos tropicales se halla el basado en la cantidad de Al intercambiable (Al^{+3}) extraído con una solución KCl 1 N (56), (68), (42).

Se ha encontrado que la fuerza iónica de la solución de KCl 1 N es capaz de extraer del suelo otras formas de Al que no son intercambiables (69), (4).

De otra parte una cantidad importante del Al que está en la solución del suelo se halla quelatada por MO soluble (66). De lo anterior se deduce que no todo el Al extraído con KCl 1 N es tóxico para las plantas.

En la química de suelos se conoce como especiación la identificación termodinámica de cada una de las especies del ion en solución (73).

La mayoría de las técnicas analíticas para la especiación de Al se basan en uno de los siguientes principios: 1) la velocidad de reacción de la actividad del Al con un agente complejante específico, 2) la remoción de especies inorgánicas cargadas por sorción sobre resinas de intercambio catiónico, 3) el tamaño de exclusión de grandes complejos orgánicos y 4) la reducción de la actividad de F a través de la formación de complejos con el Al (Al^{+3}) determinada con un electrodo selectivo para F. El desarrollo de estos métodos de especiación del Al ha sido producto de la carencia de un adecuado estándar para los complejos del Al ligado a la MO (Al – MO), ya que la química de dichos complejos en la solución del suelo y en sistemas acuosos aún no está definida (36).

La técnica del electrodo selectivo de F ofrece una especiación más detallada respecto a las otras técnicas. Para el efecto se debe conocer las constantes termodinámicas de

formación de cada compuesto de Al en la solución del suelo; el electrodo indicador de F mide la actividad de este ion, y con un apropiado agente complejante se puede conocer la concentración total de F. La actividad del F está influenciada por la fuerza iónica y por la actividad de iones como Al^{+3} , H^+ , y Fe^{+3} . Con el conocimiento de la fuerza iónica, pH, actividad del F, concentración total del F; se realizan los cálculos termodinámicos para estimar la actividad del Al^{+3} y de otras especies inorgánicas del Al como las ligadas al ion sulfato, hidroxilo, y fluoruro. Luego Al - MO se obtiene por sustracción de todas las especies inorgánicas de Al, del Al total (Al_T) (36).

Una modificación a la técnica del electrodo selectivo de F antes mencionada es precisamente aquella en la que se adiciona una cantidad conocida de F al Al extraído del suelo con una solución de KCl 1 N y se asume que, las especies que el Al en solución puede formar con otros ligandos diferentes a F^- y MO soluble son despreciables. El F total adicionado sería igual a (73):

$$[F_T] = [F^-] + [Al - F] + [HF]; \text{ donde:} \quad (19)$$

$[F_T]$ = Fluor total adicionado

$[F^-]$ = Exceso de ion fluoruro que no reacciona con el Al

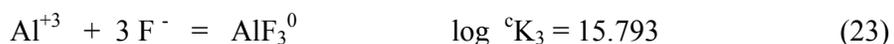
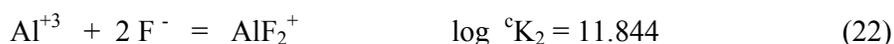
$[Al - F]$ = Complejos que el Al forma con el F^-

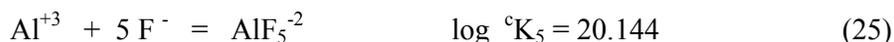
$[HF]$ = Acido fluorhídrico no disociado

Despejando de la ecuación (19) las especies que el Al puede formar con el F_T se tiene:

$$[Al - F] = [F_T] - [F^-] - [HF] \quad (20)$$

Los complejos que el Al forma con el F representados por $[Al - F]$ son:





[Al - F] se calcula midiendo el pH y el [F⁻] con el electrodo selectivo; luego [Al⁺³] puede ser estimado a través de la siguiente relación:

$$[\text{Al}^{+3}] = \frac{[\text{Al} - \text{F}]}{{}^c\text{K}_1 [\text{F}^-] + 2{}^c\text{K}_2 [\text{F}^-]^2 + 3{}^c\text{K}_3 [\text{F}^-]^3 + 4{}^c\text{K}_4 [\text{F}^-]^4 + 5{}^c\text{K}_5 [\text{F}^-]^5 + 6{}^c\text{K}_6 [\text{F}^-]^6} \quad (27)$$

Usando el valor de [Al⁺³] se puede conocer la concentración de cada una de las especies del Al ligadas al F.

El Al_T presente en la solución de KCl 1 N determinado analíticamente por espectrofotometría de absorción atómica (AAS), esta distribuido como sigue:

$$[\text{Al}_T] = [\text{Al}] + [\text{Al} - \text{MO}]; \text{ donde:} \quad (28)$$

[Al_T] = Aluminio total

[Al] = Aluminio libre

[Al - MO] = Aluminio ligado a la MO

Si se asume que el F es un ligando que forma con el Al complejos de menor energía que los que formaría con la MO soluble, el F solamente se complejaría con el Al, por lo que:

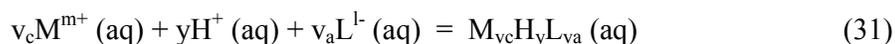
$$[\text{Al}] = [\text{Al}^{+3}] + [\text{AlF}^{+2}] + [\text{AlF}_2^+] + [\text{AlF}_3^0] + [\text{AlF}_4^-] + [\text{AlF}_5^{-2}] + [\text{AlF}_6^{-3}] \quad (29)$$

La cantidad de Al - MO, será igual entonces al Al extraído con la solución de KCl 1 N menos el Al libre que se compleja con el F, matemáticamente calculado así:

$$[\text{Al-MO}] = [\text{Al}_T] - [\text{Al}] \quad (30)$$

1.5.1 LA CONSTANTE TERMODINAMICA DE ESTABILIDAD

Los cálculos de especiación dependen de la alta calidad de las *constantes condicionales de estabilidad* (cK_s). Este parámetro como su nombre lo indica, varía con la composición y concentración electrolítica total de la solución. Por ejemplo; para el CaHCO_3^+ en una solución muy diluida cK_s tiene un valor de $2 \times 10^{11} \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$, en una solución de 0.050 M de NaCl cK_s es igual a $0.4 \times 10^{11} \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ y en una solución de CaCl_2 0.05 M cK_s es igual a $0.2 \times 10^{11} \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$. Esta variabilidad hace que sea necesario el cálculo de cK_s para cada caso que se realice la especiación. En general, para la reacción de formación de complejos representada por la siguiente ecuación (66):



la constante condicional de estabilidad es:

$${}^cK_s = [M_{v_c} H_y L_{v_a}] / [M]^{v_c} [H]^y [L]^{v_a} \quad (32)$$

donde el doble corchete significa concentración para cada especie química incluida entre ellos.

Sin embargo, existe la *constante termodinámica de estabilidad*, que por definición es un parámetro independiente de la composición química y la concentración de la solución a una determinada temperatura y presión, usualmente 25 ° C y 1 atm. Para la ecuación (31), la constante termodinámica de estabilidad está definida por:

$$K_s = (M_{v_c} H_y L_{v_a}) / (M)^{v_c} (H)^y (L)^{v_a} \quad (33)$$

donde el doble paréntesis indica actividad termodinámica de cada especie química. La actividad de una especie se relaciona con su concentración a través de un coeficiente de actividad f_i así:

$$(i) = f_i [i] \quad (34)$$

Cuando la solución se hace infinitamente diluida, el coeficiente de actividad se aproxima a la unidad y las actividades se vuelven numéricamente iguales a las concentraciones, por lo que el valor de cK_s es el mismo de K_s . Con las ecuaciones anteriores se llega a la siguiente relación:

$$\log K_s = \log {}^cK_s + \log \{f_{MHL} / f_M^{V_c} f_H^y f_L^{V_a}\} \quad (35)$$

En forma experimental y teórica se ha demostrado que una función de la concentración es la fuerza iónica efectiva, I:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 [C_i] \quad (36)$$

La ecuación (36) indica la sumatoria de todas las concentraciones C, de las especies i con una valencia Z. La fuerza iónica efectiva está relacionada estrechamente con la conductividad electrolítica de una solución. La experimentación con soluciones de suelo ha permitido llegar a la ecuación de *Marion - Badcock*:

$$\log I = 1.159 + 1.009 \log k \quad (37)$$

donde k es la conductividad eléctrica de la solución, esta ecuación es válida para fuerzas iónicas de hasta 0.3 mol dm^{-3} .

Estudios teóricos y experimentales sobre soluciones electrolíticas han producido ecuaciones semiempíricas que relacionan el coeficiente de actividad con la fuerza iónica. Entre ellas figura la ecuación de *Davies* para especies cargadas (iones libres o complejos):

$$\log f_i = -0.512 Z_i^2 [I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) - 0.3 I] \quad (38)$$

La ecuación (35), según la ecuación (38) quedaría así:

$$\log K_s = \log {}^cK_s + 0.512 \log [I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) - 0.3 I] \Delta Z^2 \quad (39)$$

$$\text{donde } \Delta Z^2 \equiv v_c m^2 + y + v_a l^2 - (v_c m + y - v_a l)^2 \quad (40)$$

La ecuación (40) está en términos de M, H, L y $M_{V_c} H_y L_{V_a}$ de la ecuación (31).

Con estas ecuaciones es posible calcular las constantes condicionales de estabilidad para una variedad de soluciones a partir de las constantes termodinámicas de estabilidad (66).

1.6 POTENCIOMETRIA

El potencial de un electrodo está determinado por la concentración (o más exactamente por la actividad) de una o más especies en una solución. Este fenómeno puede ser aplicado al análisis cuantitativo de iones o moléculas y es precisamente estudiado por la potenciometría. Para las medidas potenciométricas se requiere de un electrodo de referencia (potencial conocido, constante y completamente insensible a la composición de la solución en estudio), un electrodo indicador (cuya respuesta depende de la concentración del analito) y un dispositivo de medida del potencial (64).

1.6.1 PROPIEDADES GENERALES DE LOS ELECTRODOS DE ESTADO SOLIDO

Uno de los tipos de electrodos indicadores son los llamados electrodos en estado sólido, se preparan impregnando una matriz con un precipitado cristalino que contiene el anión o catión que se desea determinar, en su interior se encuentra un electrodo de referencia que generalmente es Ag - AgCl y una solución de referencia que contiene el anión o catión que se va a determinar (28).

Los electrodos en estado sólido son de dos tipos: 1) electrodos con membrana homogénea, esta membrana, es un cristal o un disco compacto que contiene el ion de interés y una alta conductividad, a este tipo corresponde el electrodo selectivo para F⁻; y 2) electrodos con membrana heterogénea, la membrana está constituida por un compuesto ligeramente soluble dispersado en una matriz inerte. A esta clase pertenecen los electrodos para Cl⁻ o Br⁻ (63).

El precipitado cristalino del electrodo debe exhibir conductividad a temperatura ambiente, ser mecánicamente estable, químicamente inerte en la solución problema y de baja solubilidad para que pueda emplearse como una membrana sensitiva (58).

La adsorción de los iones sobre la superficie del cristal sensitivo en contacto con la solución problema se basa en la atracción eléctrica que ejerce esta superficie; sin embargo, hay otros factores que intervienen en el proceso de adsorción selectiva de un tipo de ion. Entre estos los siguientes (28):

- Cuando hay dos o más tipos de iones disponibles para la adsorción, el ion que forma el compuesto de mínima solubilidad con uno de los iones de la red cristalina es el que será adsorbido preferencialmente.
- Un ion provisto de multicarga será adsorbido más fácilmente que un ion cargado con una sola carga, pues la fuerza de adsorción está gobernada en parte por la atracción electrostática entre el ion y los centros de carga opuesta en la superficie del cristal.
- El ion de tamaño más cercano al del ion de la red al cual reemplaza será adsorbido preferencialmente.

La conducción en la fase cristalina, se produce por un defecto en la red en la cual el ion móvil contiguo a una vacancia se mueve en el interior de esta. Una vacancia para un ion en particular es idealmente producida con respecto al tamaño, forma y distribución de la carga para admitir solamente al ion móvil, todos los otros iones son incapaces de moverse y por lo tanto no contribuyen para el proceso de conducción (58).

Al producirse la adsorción en la superficie de la membrana, se desarrolla en el límite de las fases un potencial, debido a que en todo proceso de adsorción se produce

disminución de energía libre. El potencial producido puede ser medido y relacionado con la actividad del ion a determinarse, por la ecuación de Nernst (57):

$$E = E_{\text{Ind}} - E_{\text{Ref}} + E_a + E_j; \text{ donde:} \quad (41)$$

E = Potencial de la celda

E_{Ind} = Potencial del electrodo indicador

E_{Ref} = Potencial del electrodo de referencia

E_a = Potencial de asimetría

E_j = Potencial de juntura

El potencial del electrodo indicador puede ser calculado a través de la siguiente ecuación:

$$E_{\text{Ind}} = E^{\circ} \pm (2.303 RT / nF) \log a_x, \text{ donde:} \quad (42)$$

E° = Potencial estándar del electrodo, incluye el potencial de referencia interno

R = Constante de los gases

T = Temperatura

n = El número de equivalentes de electricidad (o moles de electrones)

F = El faraday (96491 coulombs por equivalente químico)

a_x = Actividad del ion de interés X

Reemplazando la ecuación (42) en la ecuación (41), se tiene:

$$E = E^{\circ} \pm (2.303 RT / nF) \log a_x - E_{\text{Ref}} + E_a + E_j \quad (43)$$

Si E° , E_{Ref} , E_a y E_j , son constantes, la ecuación (43) se reduce a:

$$E = E^{\circ'} \pm (2.303 RT / nF) \log a_x \quad (44)$$

La actividad del ion se relaciona con la concentración mediante el coeficiente de actividad, ecuación (34). La fuerza iónica de la solución incide directamente sobre el coeficiente de actividad, ecuación (38); por lo tanto se debe mantener constante la

fuerza iónica de las soluciones en las cuales se va a determinar la concentración de un ion mediante electrodo selectivo ya que de acuerdo a la teoría de Debye - Hückel las soluciones diluidas de electrolitos fuertes que tienen la misma fuerza iónica poseen el mismo coeficiente de actividad (57).

Al mantener constante el coeficiente de actividad por adición de una solución de un electrólito inerte que además contiene un tampón de pH, la ecuación (44) se expresa en función de la concentración del ion (63):

$$E = E^{\circ} \pm (2.303 RT / nF) \log C_x \quad (45)$$

La ecuación (45) nos indica que la relación entre el potencial electromotriz de la celda con el logaritmo decimal de la concentración del ion de interés es lineal, por lo tanto el valor de la pendiente $(2.303 RT/nF)$ a 298.15°C es igual a 59.16 para iones monovalentes y 29.58 para iones divalentes.

En la ecuación (41) se incluye el valor del potencial de asimetría y el potencial de juntura ó unión. El primero ocurre ya que las superficies externa e interna de la membrana no son idénticas, sino que exhiben pequeñas diferencias en su poder de adsorción de iones y moléculas de agua, estas diferencias son el resultado de esfuerzos en la membrana causados por el desigual calentamiento de las superficies cuando se fabrica el electrodo, en todo caso la contribución de este potencial está en el orden de magnitud de 1 a 2 mV (28).

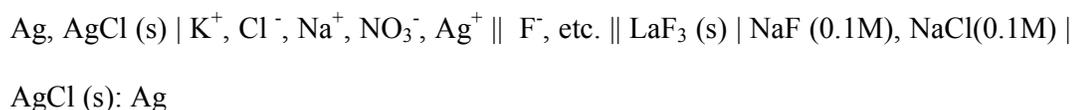
El potencial de unión está vinculado con el electrodo de referencia externo y la solución en la cual se hace la determinación y se produce cuando se ponen en contacto dos soluciones que contienen iones diferentes o iones idénticos a diferentes concentraciones, en el límite de estos dos medios se desarrolla un potencial cuya magnitud abarca un intervalo grande. Dicho potencial dependerá de la carga, movilidad

y concentración de las especies iónicas y de la naturaleza del disolvente. Para reducir y mantener constante el potencial de juntura, se interpone entre los dos medios un puente salino que contiene iones cuyas movilidades iónicas sean similares, como ocurre, con los iones K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Cl^- y NO_3^- .

1.6.2 ELECTRODO DE FLUOR

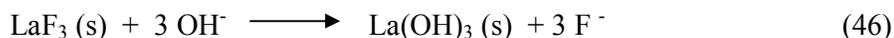
El electrodo selectivo para F está constituido por un disco de cristal de fluoruro de lantano [LaF_3] u otros fluoruros de tierras raras como fluoruro de neodimio [NdF_3], fluoruro de praseodimio [PrF_3], colocado en un tubo de cloruro de polivinilo. El LaF_3 es un material cristalino de alta conductividad eléctrica como consecuencia de la movilidad de los iones F^- en la red cristalina, usualmente se añade europio [Eu^{2+}] para aumentar la conductividad (31).

Esencialmente una celda galvánica con electrodo de F se la representa como sigue:



Al lado izquierdo tenemos el electrodo de referencia externo de Ag - AgCl y al, derecho el electrodo selectivo de F.

El ion hidroxilo es la interferencia más importante; debido a que este ion tiene radio iónico similar al ion F^- , consiguientemente es adsorbido en la superficie de la membrana y se produce la reacción con el cristal de LaF_3 formándose hidróxido de lantano [$La(OH)_3$] y liberándose ion F^- (15):



La constante del producto de solubilidad (K'_{ps}) del $La(OH)_3$ está en el orden de 10^{-22} y el K_{ps} del LaF_3 es del orden de 10^{-12} . La formación del $La(OH)_3$ dependerá de la

relación entre la concentración de los iones OH⁻ y F⁻ como lo expresa la siguiente ecuación:

$$\text{OH}^- / \text{F}^- = (\text{K}'_{\text{ps}} / \text{K}_{\text{ps}})^{1/3} \quad (47)$$

De acuerdo a la ecuación (47) la relación OH⁻ / F⁻ es aproximadamente igual a 0.1, por lo tanto la interferencia de OH⁻ ocurre cuando su concentración es diez veces mayor que la concentración de F⁻.

Varios iones fueron evaluados en solución acuosa para determinar su posible interferencia en las medidas con el electrodo de F obteniendo los resultados presentados en la tabla 1 (26).

Tabla 1.- Interferencia de varios iones en las medidas del electrodo de F.

<i>Elemento</i>	<i>Cantidad añadida (mg)</i>	<i>Concentración (µg F-/ml)</i>
Blanco	-	19.0
Fe⁺²	50	18.8
SiO₃⁻	50	18.3
Na⁺	1000	19.8
Ca⁺²	100	19.0
Mg⁺²	50	19.0
K⁺	90	19.1
PO₄⁻³	200	19.1
Zn⁺²	50	19.0
Cu⁺²	50	19.0
Mn⁺²	50	19.0
Urea	250	18.9

El mecanismo de disolución de la membrana se complica cuando se trabaja en un rango de pH alto, con el que se forman hidróxidos de lantano complejos y predominan especies que están en equilibrio con el La(OH)₃ como el La(OH)⁺², La₂(OH)₂⁺⁴. En soluciones de pH inferior a 5 el ion H⁺ forma iones complejos con el F como el HF₂⁻ y HF no disociado (15).

1.6.3 TECNICAS ANALITICAS CON ELECTRODOS SELECTIVOS.

En general las técnicas analíticas están dentro de dos grupos: 1) potenciometría directa y 2) titulaciones potenciométricas. Se pueden utilizar las medidas potenciométricas directas para completar los análisis químicos de aquellas especies para las cuales existe un electrodo indicador. Dentro de la potenciometría directa está el método de las curvas de calibración y el método de adición (64).

CURVAS DE CALIBRACION.- La técnica es simple, requiere la comparación del potencial producido por el electrodo indicador en una solución de concentración conocida con el potencial que se obtiene cuando se sumerge el mismo electrodo en una solución problema. Se construye una curva de calibración que relaciona directamente el potencial de la celda con la actividad o concentración de las especies iónicas (E_{celda} Vs. a_x), el resultado es una recta cuya pendiente depende de la carga iónica. Se preparan soluciones de diferente concentración del ion de interés, como en la solución problema se encuentran otros iones que alteran la fuerza iónica y por consiguiente la actividad del ion a determinarse, se añade a las soluciones estándar y problema un electrolito inerte de concentración necesaria para mantener la fuerza iónica constante, además se debe mantener el pH dentro de un límite para que no afecte al electrodo (22).

METODO DE ADICION.- En este método se mide el potencial del electrodo antes y después de agregar a un volumen conocido problema, un pequeño volumen de solución patrón. Se basa en la suposición de que el agregado no modifica la fuerza iónica y por tanto el coeficiente de actividad del analito. Se cree también que el patrón agregado no altera en forma significativa el potencial de unión (64).

TITULACIONES POTENCIOMETRICAS.- El potencial de un electrodo indicador adecuado puede utilizarse en forma muy conveniente para establecer el punto de

equivalencia en una titulación, lo que se denomina una titulación potenciométrica. Los datos obtenidos son intrínsecamente más precisos que los que se obtendrían con la misma técnica empleando indicadores, son especialmente útiles para la titulación de soluciones coloreadas o turbias y para detectar la presencia de especies no sospechadas en una solución (64).

1.7 ESPECTROSCOPIA ATOMICA

La espectroscopía atómica se basa en la absorción, emisión o fluorescencia de radiación electromagnética por las partículas atómicas. Cuando pasa una radiación por una capa transparente de un sólido, líquido o gas, pueden eliminarse selectivamente ciertas frecuencias como consecuencia del proceso llamado *absorción*. En este caso, la energía electromagnética se transfiere a los átomos o moléculas que constituyen la muestra, como resultado de ello, estas partículas pasan del estado de más baja energía a estados de mayor energía, o estados excitados. A temperatura ambiente la mayoría de las sustancias se encuentran en su nivel energético más bajo, o sea en estado fundamental. La absorción, por tanto, produce por lo general una transición entre el estado fundamental y estados con mayor contenido energético.

Los átomos, moléculas o iones tienen un número limitado de niveles de energía cuantizada discreta; para que se produzca absorción de radiación, la energía del fotón excitante debe igualar a la diferencia de energía entre el estado fundamental y uno de los estados excitados de la especie absorbente. Como estas diferencias de energía son únicas para cada especie, un estudio de frecuencias de radiación absorbida ofrece un medio de caracterizar a los constituyentes de una muestra de materia. Las partículas excitadas (iones, átomos o moléculas) retornan a niveles de energía más baja o a su

estado fundamental produciendo energía electromagnética a través del proceso conocido como *emisión*.

El paso a niveles de energía mayores y el decaimiento al estado fundamental es común a los tres campos de la espectroscopía atómica. Por esta razón, ya sea la energía absorbida en el proceso de excitación o la emitida en el proceso de decaimiento, puede ser medida y usada para propósitos analíticos (64).

Para obtener espectros atómicos de ultravioleta y visible, es necesario atomizar la muestra. En este proceso las moléculas constituyentes se descomponen y se convierten en partículas gaseosas elementales. El espectro de emisión, absorción o fluorescencia de un elemento atomizado está constituido por una cantidad relativamente limitada de líneas discretas a longitudes de onda características para cada elemento. Los métodos basados en la espectroscopía atómica presentan la ventaja de su gran especificidad, su amplio campo de aplicación, su excelente sensibilidad, rapidez y conveniencia. Estos procedimientos están entre los métodos analíticos más selectivos, pueden reconocerse y cuantificarse alrededor de 70 elementos. Las sensibilidades son por lo general en el intervalo de las partes por millón a las partes por mil millones. En la mayoría de los casos se puede realizar un análisis espectral atómico en pocos minutos (64).

1.7.1 ESPECTROSCOPIA DE LLAMA

Cuando se aspira una solución acuosa de sales inorgánicas en la llama caliente de un quemador, una fracción significativa de sus constituyentes metálicos se reduce al estado elemental; en menor grado, también se forman iones monoatómicos. En la *absorción en llama o adsorción atómica*, la llama cumple la misma función que la celda en un espectrofotómetro o fotómetro comunes; esto es, se puede considerar que la llama está constituida por una solución gaseosa diluida de la muestra atomizada que se mantiene

en su sitio por medio del dispositivo aspirador y quemador. Se pasa entonces la radiación que proviene de una fuente adecuada a través de la muestra atomizada y de la ranura de un fotómetro o espectrofotómetro. Para discriminar entre la radiación que proviene de la muestra y la emitida por la llama, por lo general se divide el haz antes que alcance la llama. El circuito del detector está diseñado para rechazar la señal continua de salida que proviene de la emisión de la llama y mide la señal alterna de absorción que proviene de la fuente y la muestra (53).

1.7.2 ANALISIS CUANTITATIVO POR ABSORCION ATOMICA

En la espectroscopía de absorción atómica resultan adecuadas las curvas de calibración y el método de adición de un patrón.

CURVAS DE CALIBRACION.- La absorbancia es el término más conveniente para caracterizar la absorción de luz en la espectroscopía de absorción, pues esta cantidad guarda una relación lineal con la concentración. La ley de Beer define la relación:

$$A = a b C; \text{ donde:} \quad (48)$$

A = Absorbancia

a = Coeficiente de absortividad (característica de las especies que absorben)

b = Longitud del paso de luz ocupado por la celda de absorción

C = Concentración de las especies absorbantes en la celda de absorción.

La conducta de proporcionalidad directa entre absorbancia y concentración establecida con la ecuación anterior, es observada en absorción atómica. Cuando la absorbancia de soluciones patrón conteniendo concentraciones conocidas del analito se miden y se grafican los resultados de las absorbancias con respecto a la concentración, se establece una curva de calibración. Después de lo cual se puede medir la absorbancia de soluciones de concentración desconocida e interpolar su concentración directamente en

la curva de calibración. En la instrumentación moderna, la calibración se puede hacer en el instrumento para proveer una lectura directa de la concentración desconocida (9).

METODO DE ADICION DE UN PATRON.- Es ampliamente utilizado, en este caso se transfieren dos o más alícuotas de la muestra a matraces aforados. Se diluye una de las muestras al volumen previsto y se obtiene la absorbancia de la solución. A la segunda, se agrega una cantidad conocida del analito y luego de diluirla al mismo volumen que el anterior, se mide la absorbancia. También se pueden obtener datos para otras adiciones de concentraciones conocidas de analito. Si existe una relación lineal entre la absorbancia y la concentración, se aplica la siguiente relación:

$$C_x = \frac{A_x}{(A_T - A_x)} C_s; \text{ donde:} \quad (49)$$

C_x = Concentración del analito en la muestra diluida

C_s = Concentración del analito agregado como patrón

A_x y A_T son las dos absorbancias medidas

El método de la adición del patrón tiene la ventaja que tiende a compensar las variaciones debidas a las interferencias físicas y químicas en la solución de la muestra.

1.7.3 DETERMINACION DE ALUMINIO POR ABSORCION ATOMICA

Para la determinación de Al por absorción atómica, se recomienda trabajar a longitudes de onda de 396.2 o 309.3 nm, siempre con una llama de oxido nitroso - acetileno que alcanza entre 2600 y 2800 ° C. El rango lineal de trabajo alcanza hasta concentraciones de aproximadamente 50 ppm de Al en soluciones acuosas (53).

En cuanto a las interferencias se refiere, existe reportes que la presencia de Ca, Zn, Cu, Pb, Mg, Na, PO_4^{-3} o SO_4^{-2} no afectan a la sensibilidad del Al. En tanto que el Fe y el HCl a concentraciones superiores al 0.2 % decrecen la sensibilidad del elemento en

cuestión. El HNO_3 no afecta a concentraciones por debajo de una concentración de 0.4 N. El H_2SO_4 también decrece la sensibilidad. Un incremento de la sensibilidad se evidencia en la presencia de Ti o CH_3COOH (70).

En una llama óxido nitroso - acetileno el Al es parcialmente ionizado. Dicha ionización puede ser controlada por adición de sales de metales alcalinos (1000 - 2000 ppm) a la muestra y al estándar (53).

CAPITULO 2
PARTE EXPERIMENTAL

- 2. MATERIALES Y METODOS
- 2.1 ANALISIS FISICO - QUIMICO DE SUELOS
- 2.2 ENSAYO DE ENCALADO EN INVERNADERO
- 2.3 ESPECIACION DE ALUMINIO
- 2.4 ESTUDIO DE ACIDEZ EN EL ENSAYO DE ENCALADO EN EL CAMPO
- 2.5 DISEÑO EXPERIMENTAL

CAPITULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2. MATERIALES Y METODOS

La presente investigación se realizó en la República del Ecuador, en la Estación Experimental Santa Catalina (EESC) del Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP), ubicada en la provincia de Pichincha; entre los meses de Noviembre de 1997 y Abril de 1999.

Se utilizaron siete suelos ácidos del Ecuador, cuatro de origen volcánico y tres no volcánicos (tabla 2).

Tabla 2.- Suelos utilizados en la investigación

<i>Suelo</i>	<i>Región Natural</i>	<i>Clima</i>	<i>Altitud (msnm)</i>	<i>Ubicación</i>
S1	Sierra	Frío	3180	Pugro, EESC (Pichincha)
S2	Sierra	Frío	3350	San Javier (Carchi)
S3	Sierra	Frío	3050	Lote A4, EESC (Pichincha)
S4	Oriente	Tropical	370	Km 12 vía Coca (Napo)
S5	Sierra	Frío	2600	Gañil 1, Zaraguro (Loja)
S6	Sierra	Frío	2600	Gañil 2, Zaraguro (Loja)
S7	Sierra	Frío	3550	La Virgen, Sayausí (Azuay)

Los suelos se muestrearon de 0 - 20 cm de profundidad, luego fueron secados al aire, molidos y pasados por un tamiz de 2 mm de diámetro. En las muestras de suelo se realizó el análisis físico - químico, luego se incubaron con diferentes cantidades de CaCO₃ grado reactivo. Terminada la incubación se realizó la prueba biológica en invernadero para lo cual se sembró cebada como planta indicadora en dichos suelos,

finalmente se analizó algunas propiedades químicas y se efectuó el especiamiento del Al sobre los suelos encalados.

Para la especiación del Al fue necesario paralelamente en el laboratorio estandarizar la modificación del método del electrodo selectivo de F.

2.1 ANALISIS FISICO - QUIMICO DE SUELOS

Se realizaron las siguientes determinaciones:

2.1.1 TEXTURA.- Utilizando el método de Bouyoucos Modificado, que se basa en la Ley de Stokes para partículas sólidas que caen dentro de un fluido viscoso. La cantidad de sólidos se determina midiendo la densidad de la suspensión por medio de un hidrómetro especial (71).

2.1.2 CAPACIDAD DE CAMPO.- Por el método del Laboratorio de Suelos y Aguas de la Estación Experimental de Santa Catalina, se cuantifica el volumen de agua necesario para saturar el suelo considerando un drenaje de 24 horas.

2.1.3 pH.- Determinado potenciométricamente en una suspensión suelo – agua (1:2.5); utilizando un electrodo de vidrio ORION (Modelo 91 - 57BN), conectado a un ionómetro ORION EA 940 (71).

2.1.4 ACIDEZ INTERCAMBIABLE.- Extracción con una solución de KCl 1 N y titulación directa con una solución de NaOH 0.01 N (54).

2.1.5 MATERIA ORGANICA.- Por el Método de Walkley - Black, el cual se fundamenta en una oxidación en frío del carbono por un exceso de dicromato de potasio en medio sulfúrico, y retrovaloración del agente oxidante con la sal de Morh (71).

2.1.6 FOSFORO.- Extraído con una solución OLSEN modificado y determinado fotocolorimétricamente a través del complejo formado por reacción del ion ortofosfato

con el ion molibdato en medio ácido, el ácido ascórbico reduce parcialmente el complejo formado y genera el color azul (54).

2.1.7 POTASIO, CALCIO Y MAGNESIO.- Determinados por AAS, en la solución extractante OLSEN modificado; los elementos en solución son atomizados en la llama acetileno - aire, lo cual permite que los mismos absorban la radiación emitida por una lámpara específica para cada tipo de elemento analizado. La absorción es proporcional al número de átomos presentes en la solución (37).

2.1.8 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO.- Saturando con BaCl_2 0.1 M y desplazamiento final con MgSO_4 0.01 M (71).

2.1.9 CURVAS DE FIJACIÓN.- De acuerdo con la metodología usada en el Laboratorio de Suelos y Aguas de la EESC (37).

(Todas las técnicas se hallan descritas en el Anexo I)

2.2 ENSAYO DE ENCALADO EN INVERNADERO

Los suelos secos y molidos fueron encalados, para el efecto se midieron 400 ml de suelo y se colocaron en fundas plásticas. Se adicionó el CaCO_3 , luego se humedeció utilizando agua desmineralizada hasta capacidad de campo manteniéndose así durante la incubación por 15 días, a una temperatura que osciló entre 15 – 35 °C. En la tabla 3, se indican las cantidades de CaCO_3 que corresponden a cada tratamiento.

Tabla 3.- Cantidad de carbonato de calcio aplicado a los suelos

<i>Niveles de CaCO₃</i>	<i>g CaCO₃/400 ml suelo</i>	<i>t CaCO₃/ha</i>
N1	0	0
N2	0.3	1.5
N3	0.6	3.0
N4	0.9	4.5
N5	1.2	6.0
N6	1.5	7.5
N7	1.8	9.0
N8	2.1	10.5
N9	2.4	12.0

Finalizada la incubación, los suelos se secaron al ambiente del invernadero y con el objeto de corregir posibles deficiencias de nutrientes se aplicaron las fuentes fertilizantes de acuerdo a las curvas de fijación realizadas previamente para cada suelo (tabla 4). Luego se sembró cebada INIAP - SHYRI, dejando al raleo seis plantas/maceta. El cultivo se dejó crecer por 45 días, durante el desarrollo de las plantas el riego se hizo con una solución de 105 ppm de N (1.5 g de NH₄NO₃ / 5 l de agua desmineralizada). Al final del período se cortaron las plantas, fueron secadas en la estufa a 60 ° C y se registró el peso de la materia seca.

Tabla 4.- Cantidad de cada elemento nutritivo aplicado a los suelos encalados

<i>ELEMENTO</i>	<i>FUENTE</i>	<i>SUELOS</i>						
		<i>S1</i>	<i>S2</i>	<i>S3</i>	<i>S4</i>	<i>S5</i>	<i>S6</i>	<i>S7</i>
K (meq/100ml)	KCl	-	0.36	0.18	0.56	-	-	0.50
P (ppm)	KH ₂ PO ₄	145	270	70	235	167	135	400
N (ppm)	NH ₄ NO ₃	50	50	50	50	50	50	50
Cu (ppm)	CuCl ₂ .2H ₂ O	-	-	-	0.50	3.0	2.0	3.0
Mn (ppm)	MnCl ₂ .4H ₂ O	4	-	-	-	-	-	9.0
Zn (ppm)	ZnCl ₂	9	8	5.5	6.0	11	11	12
S (ppm)	K ₂ SO ₄	-	15	-	5	-	-	-
B (ppm)	H ₃ BO ₃	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8	1.9	1.9
Mo (ppm)	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	2	2	2	2	2	2	2
Fe (ppm)	FeCl ₃ .6H ₂ O	-	-	-	4	-	-	-
Mg (meq/100ml)	MgO	1.45	1.58	1.62	0.97	0.70	0.90	1.90

2.3 TÉCNICA DE ESPECIACION DEL ALUMINIO

Se utilizó la modificación del método del electrodo selectivo de F, descrito por Zapata (73) y referido en páginas anteriores.

PROCEDIMIENTO:

- A 5 gramos de suelo seco, molido y pasado por un tamiz de 2 mm de diámetro se adiciona 50 ml de KCl 1 N y se agita por 10 min para luego filtrar.
- En una alícuota de filtrado se determina el Al_T por AAS.
- A otra alícuota de filtrado, se adiciona solución tampón y solución de fluoruro de sodio [NaF] con una concentración conocida (esta representa la cantidad de F_T). Se mezcla mediante agitación constante, y a través del electrodo selectivo se determina la concentración del F^- (el exceso de F en la complejación del Al presente). En esta solución también se mide el pH y la conductividad eléctrica.
- Con las ecuaciones (19) - (27), utilizando las constantes condicionales de estabilidad previamente calculadas (anexo II) se determina la concentración de cada una de las especies que el Al forma con el F. Luego con las ecuaciones (28) – (30) se calcula la cantidad de Al ligado a la MO que está presente en el extracto de KCl 1 N. En el anexo III se incluyen los cálculos de especiación del Al para S1N1.

2.3.1 DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE FLUOR

El electrodo indicador de F que se utilizó fue un ORION Modelo 94 - 09 y el electrodo de referencia uno de unión simple tipo Ag/AgCl (ORION Modelo 90 - 01). Los dos electrodos fueron conectados a un ionómetro ORION EA 940.

Algunas de las características del electrodo indicador utilizado son las siguientes:

- Reproducibilidad.- Limitada por factores tales como fluctuaciones de temperatura y ruido. Dentro del rango de operación del electrodo la reproducibilidad es

independiente de la concentración. Con una calibración cada hora, medidas directas del electrodo pueden obtener reproducibilidades de ± 2 %.

- Límites de detección.- En soluciones neutras, las concentraciones de F que pueden ser medidas están por debajo de 10^{-6} M de F. Sin embargo, se deberá tener cuidado cuando se leen concentraciones inferiores a 10^{-5} M. El límite superior de detección es una solución saturada de F.
- Slope del electrodo.- Está dada por el cambio en mV observado para cada aumento de concentración en un factor de 10. Dicho cambio deberá estar entre 54 - 60 mV por decena.

2.3.1.1 CONTROL DE LA OPERACIÓN DEL ELECTRODO SELECTIVO PARA FLUOR

1. Se pipetea 1 ml de solución 0.1 M de NaF, se añade 50 ml de agua destilada y 50 ml de solución tampón.
2. Se lavan los electrodos con agua destilada y se los coloca en la solución preparada en el paso 1. Cuando la lectura es estable, se registra su valor.
3. Se pipetea 10 ml de la solución 0.1 M de NaF en la misma solución anterior, se agita y se vuelve a registrar la lectura (mV).
4. La diferencia entre la primera y segunda lecturas de potencial es el slope del electrodo.

2.3.1.2 CALIBRACION DIRECTA

La calibración se hizo a través de una serie de cinco soluciones estándares: 0.1, 0.01, 0.001, 0.0001, 0.00001 M de F^- , usando para el efecto NaF. Todos los estándares estuvieron a la temperatura de las muestras, y además fueron mezclados en una proporción 1:1 respecto a la solución tampón usada también con las muestras. El

equipo permite ingresar directamente en concentración molar el valor de los estándares y una vez dado el slope, se puede proceder con las lecturas de las muestras.

2.3.1.3 DETERMINACION DEL pH, RANGO DE ALUMINIO Y CANTIDAD DE FLUOR TOTAL A UTILIZAR

Se probó con pH 5.1 y 5.2, utilizando para el efecto soluciones tampón de ácido acético [CH₃COOH] y acetato de sodio [CH₃COONa] tanto en la curva de calibración así como en las muestras.

En cuanto al rango de Al se refiere, se ensayó con concentraciones de Al puro preparadas a partir de cloruro de aluminio hexahidratado [AlCl₃.6H₂O] desde 200 ppm hasta 10 ppm.

A la alícuota de extracto de KCl 1 N que contiene el Al a especiar hay que añadir una cantidad de F⁻, que será el valor de F_T utilizado en los cálculos de especiación; se probó con 0.09 M y 0.05 M de F⁻ (NaF) y con soluciones de Al puro.

2.3.2 DETERMINACION DE ALUMINIO TOTAL POR ABSORCION ATOMICA

Se utilizó un espectrofotómetro de absorción /emisión atómica SHIMADZU AA - 680. El rango óptimo de trabajo para el Al está entre 0 y 50 ppm, con una sensibilidad de 0.76 µg/ml y con un límite de detección de 0.04 µg/ml.

Las condiciones analíticas para la determinación de Al por AAS fueron las siguientes:

CONDICIONES RELACIONADAS AL ESPECTROFOTOMETRO

- Modo de medición: BGC (se utiliza lámpara de deuterio)
- Longitud de onda: 309.3 nm
- Ancho de la rendija: 0.5 nm
- Corriente de la lámpara: 5 mA

CONDICIONES DE LA LLAMA

- Tipo de llama: Oxido nitroso - Acetileno
- Presión del N_2O : 3.5 kg/cm^2 , flujo del N_2O : 8 l/min
- Presión del C_2H_2 : 0.9 kg/cm^2 , flujo del C_2H_2 : 5 l/min
- Tipo de quemador: quemador para altas temperaturas (50 mm de longitud de ranura)
- Altura del quemador: recomendable 13 mm

CONDICIONES DE PROCESO DE SEÑAL Y PROCESAMIENTO DE DATOS

- Modo del proceso de señal: Integ Hold
- Tiempo de integración: 5 seg
- Tiempo de pre - nebulización: 3 seg

CONDICIONES DE LA CURVA DE CALIBRACION

Se trabajó con una curva de calibración de las siguientes concentraciones: 0, 10, 20, 30, 40 y 50 ppm de Al; preparadas a partir de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ con una concentración de K igual al presente en las muestras a analizar.

2.3.2.1 AJUSTE DE LA ALTURA DEL QUEMADOR

Con una curva de calibración de 0 a 50 ppm de Al en 980 ppm de K (KCl), se probó la altura del quemador desde 13 mm hasta que el valor de absorbancia para éstas soluciones se estabilice.

2.3.2.2 DETERMINACION DEL GRADO DE DILUCION DE LA ALICUTA DE KCl 1 N

Con una solución de Al puro ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) preparada en solución de KCl 1 N, se hizo las siguientes diluciones: 5ml en 100 ml, 20 ml en 100 ml y 50 en 100 ml; utilizando para el efecto agua destilada y desmineralizada. Luego se realizó las lecturas.

2.3.2.3 DETERMINACION DEL PORCENTAJE DE RECUPERACION DEL ALUMINIO POR AAS

Luego que la muestra es analizada por duplicado, es tomada la mitad de su volumen y mezclada con una cantidad de Al equivalente a la mitad de la concentración encontrada originalmente. Se analiza nuevamente, y se calcula el porcentaje de recuperación mediante la siguiente ecuación (34):

$$\% R = \frac{F - \frac{1}{2} O}{S} \times 100; \text{ donde:} \quad (50)$$

% R = Porcentaje de recuperación

F = Concentración final de Al

$\frac{1}{2} O$ = Concentración de Al tomada de la muestra inicial

S = Concentración de Al añadida

2.3.2.4 DETERMINACION DE LA REPETIBILIDAD EN LAS MEDIDAS DE ALUMINIO POR AAS

Se analiza seis muestras de Al con una misma curva de calibración durante seis días, cada muestra tiene un duplicado. El esquema es el siguiente:

Viernes		Lunes		Martes		Miércoles		Jueves		Viernes	
AM	PM	AM	PM	AM	PM	AM	PM	AM	PM	AM	PM
	O1	O2			O3	O4			O5	O6	
		D1			D2	D3			D4	D5	D6

O = Análisis sobre la muestra original con su respectivo número de prueba

D = Análisis duplicado sobre el correspondiente análisis original

2.4 ESTUDIO DE ACIDEZ EN EL ENSAYO DE ENCALADO EN EL CAMPO

Desde 1986 hasta la presente fecha en la Estación Experimental Santa Catalina se ha mantenido un ensayo de encalado en el campo (Lote A4). El estudio de acidez se

realizó sólo sobre aquellos tratamientos que recibieron como única fuente de encalado la cal agrícola (tabla 5).

Las determinaciones a realizarse incluyeron: pH, acidez intercambiable y especiación de Al; esta última a través de la modificación del método del electrodo selectivo de F previamente estandarizado en el presente trabajo.

Tabla 5.- Tratamientos del ensayo de encalado en el campo (Lote A4)

No. Laboratorio	No. Tratamiento	Código de parcela	Cal (t/ha) (1986)	Cal (t/ha) (1992)
1	1	1.1	0	0
2	5	2.2	1.5	1.5
3	8	3.2	3.0	3.0
4	11	4.2	4.5	4.5
5	14	5.2	6	6
6	17	6.2	9	9
7	20	7.2	12	12
8	23	8.2	15	15
9	26	9.2	18	18

2.5 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para los resultados del rendimiento de materia seca de cebada en función del encalado, así como para los resultados del análisis químico de los suelos encalados; se analizaron estadísticamente bajo un diseño de bloques completos al azar en arreglo factorial (7 x 9) con tres repeticiones. El esquema del diseño experimental utilizado se presenta a continuación.

ADEVA

F V	GL
Repeticiones	2
Tratamientos	62
Tipos de suelo	(6)
S vol.	3
S no vol.	2
S vol. Vs S no vol.	1
Niveles de carbonato de calcio	8
Tipos de suelo x niveles de carbonato de calcio	48
Error	126
Total	188

CAPITULO 3
RESULTADOS Y DISCUSION

- 3.1 CARACTERIZACION DE LOS SUELOS
- 3.2 ENSAYO DE ENCALADO EN INVERNADERO
- 3.3 ESPECIACION DEL ALUMINIO
- 3.4 ESTUDIO DE ACIDEZ EN EL ENSAYO DE ENCALADO EN EL CAMPO

CAPITULO 3

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 CARACTERIZACION DE LOS SUELOS

3.1.1 TEXTURA Y MATERIA ORGANICA

En los suelos considerados en este estudio la textura franco es la predominante como se indica en la tabla 6. Los suelos volcánicos (S1, S2, S3, y S7) presentaron bajo contenido de arcilla y cantidades altas de arena y limo; en tanto que los suelos no volcánicos (S4, S5, y S6) contienen cantidades casi iguales de arena y arcilla y un mayor contenido de limo.

El contenido de MO en los Andisoles es generalmente alto pero además en los suelos desarrollados sobre ceniza volcánica la MO es mucho más estable que en suelos desarrollados en otro material parental. La baja tasa de mineralización o degradación de N y C en los Andisoles es considerada como el mecanismo responsable del alto contenido de MO en este tipo de suelos. En general los compuestos orgánicos más estables en el suelo están representados largamente por las sustancias húmicas (23).

En los suelos volcánicos, la alofana, la imogolita y en general la superficie de los óxidos e hidróxidos de Al reaccionan con los radicales orgánicos, principalmente compuestos húmicos, formando complejos de alta estabilidad que protegen la MO y resisten a la descomposición. Esta es la razón de la coloración negra de muchos suelos volcánicos (29), (35).

Los resultados obtenidos en la determinación de MO van de acuerdo con lo enunciado en párrafos anteriores pues el porcentaje de MO es superior en los suelos derivados de cenizas volcánicas, alcanzando el mayor valor en S7.

Entre los suelos no volcánicos, S4 desarrollado en clima tropical presenta el menor contenido de MO, posiblemente este resultado se debe a que estos suelos sufren mayor descomposición de residuos orgánicos por efecto de la temperatura y humedad propio del clima.

Tabla 6.- Clase textural y porcentaje de materia orgánica de suelos ácidos del Ecuador

<i>Suelo</i>	<i>Arena</i>	<i>Arcilla (%)</i>	<i>Limo</i>	<i>Clase Textural</i>	<i>Materia Orgánica (%)</i>
S1	50	8	42	Franco	5.7
S2	60	8	32	Franco Arenoso	20.1
S3	42	10	42	Franco	6.5
S4	26	26	48	Franco	0.1
S5	26	32	42	Franco Arcilloso	5.5
S6	26	32	42	Franco Arcilloso	5.5
S7	80	0	20	Arenoso Franco	33.5

3.1.2 ALGUNAS PROPIEDADES QUIMICAS

En la tabla 7 y tabla 8 se indican algunas características químicas de los suelos estudiados. Los valores de pH se hallan dentro del rango que los categoriza como muy ácidos y ácido en el caso de S2. El pH más bajo (4.25) para los suelos volcánicos medido en agua (relación 1:2.5) se detectó en S7, mientras S2 registró el pH más alto (5.05). Los suelos de origen no volcánico (S4, S5 y S6) presentaron pH's muy similares entre sí.

La acidez intercambiable $[H^+ + Al^{+3}]$ fue mayor para S7 entre los de origen volcánico que registró precisamente el pH más bajo. En tanto que dentro de los suelos no volcánicos S4 presentó el valor mayor de acidez intercambiable.

El contenido de K registrado fue medio y alto dentro de los niveles requeridos en la fertilización. De igual manera ocurre con el Ca, excepto en S4 cuyo contenido fue bajo, correlacionándose con la alta acidez intercambiable presente en dicho suelo; ya que los iones Ca^{+2} son reemplazados de sus posiciones de cambio por el H^+ y el Al^{+3} siendo lixiviados a capas profundas (2), (17).

Para todos los suelos el contenido de Mg fue alto dentro de los niveles para fertilización; mientras el Na ocupó niveles bajos en todos los casos.

Tabla 7.- Algunos parámetros químicos correspondientes a suelos ácidos del Ecuador

<i>Suelo</i>	<i>pH</i>	$[Al^{3+} + H^+]$	<i>K</i>	<i>Ca</i> (<i>meq/100 ml</i>)	<i>Mg</i>	<i>Na</i>
S1	4.70	0.90	0.31	5.89	1.28	0.03
S2	5.05	2.61	0.49	1.91	1.21	0.02
S3	4.68	2.02	0.18	3.42	1.28	0.03
S4	4.53	11.85	0.47	0.84	1.05	0.01
S5	4.51	6.86	0.59	5.64	1.42	0.02
S6	4.53	4.12	0.77	6.51	1.51	0.02
S7	4.25	4.81	0.64	3.09	1.24	0.02

El contenido de N (tabla 8) en general fue alto para los suelos de origen volcánico y no estuvo en relación a la MO detectada en el suelo; ya que la cantidad de MO en los Andisoles no es un buen indicativo de la disponibilidad de N para los cultivos por su gran estabilidad (23).

El P estuvo en niveles altos para todos los suelos analizados, pues superaron el valor crítico de 15 ppm considerado en el Ecuador (INIAP, 1972).

Los micronutrientes como es de esperar en suelos ácidos tienden a estar más solubles, por lo que sus concentraciones fueron altas, exceptuando al Fe en S4 (16 ppm), cuyo valor es bajo.

Tabla 8.- Contenido de fósforo, nitrógeno y algunos micronutrientes en suelos ácidos del Ecuador

<i>Suelo</i>	P	N	Zn	Cu (ppm)	Mn	Fe	S	B
S1	34	67	3.4	3.8	7.6	158	54	0.1
S2	37	172	3.6	3.7	10.1	247	15	0.1
S3	36	89	5.1	7.3	9.0	229	46	0.1
S4	27	32	3.0	1.6	13.1	16	25	0.2
S5	39	84	1.8	0.6	17.0	252	53	0.2
S6	33	90	2.1	0.9	15.0	207	67	0.1
S7	28	95	5.0	1.6	4.6	82	39	0.1

3.2 ENSAYO DE ENCALADO EN INVERNADERO

3.2.1 EFECTO DEL ENCALADO SOBRE EL pH Y LA ACIDEZ INTERCAMBIABLE

Los suelos encalados de acuerdo a la tabla 3, después de 15 días de incubados fueron analizados; tanto pH y acidez intercambiable se evaluaron, obteniendo los resultados presentados en la tabla 9 y 10 (Anexo V) que responden al valor medio de tres repeticiones. Mientras en los gráficos 1 al 18 se muestran las tendencias de dichas variables en función de la adición de CaCO₃.

En todos los suelos el CaCO₃ reaccionó mejorando sus características químicas; como lo demuestran los incrementos de pH en agua que fueron superiores al testigo, la correlación niveles de CaCO₃ y pH responde a un coeficiente de 0.687^{**}. En cambio la acidez intercambiable [H⁺ + Al⁺³] se redujo con el encalado, con una correlación altamente significativa (r = - 0.578^{**}). Estos resultados coinciden con los encontrados por otros autores (55), (8), (65), (24), (61).

El análisis de varianza para pH y acidez intercambiable (Anexo IV) muestra diferencias altamente significativas para los factores en estudio, lo que indica claramente que los niveles de cal y los tipos de suelo influyen directamente sobre los cambios de pH y

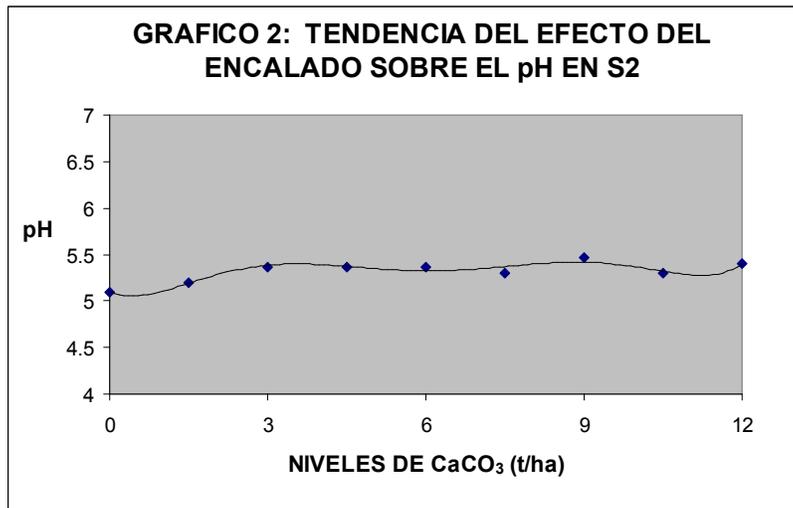
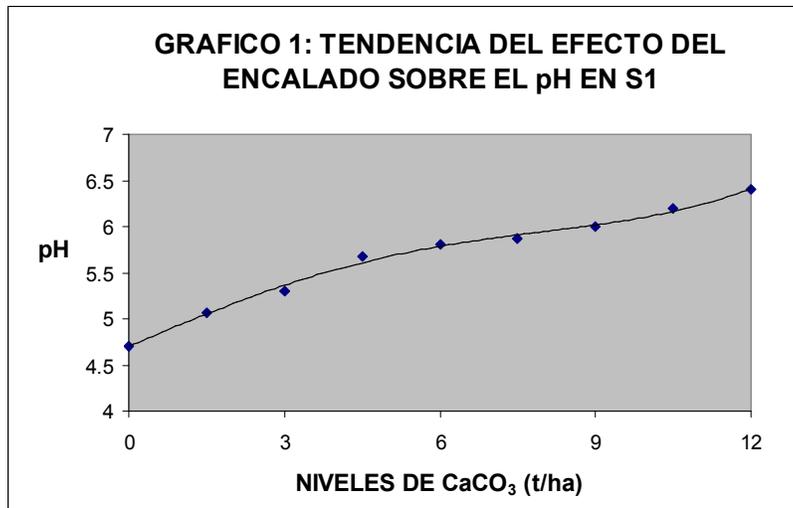
acidez intercambiable. Como era de esperarse, incluso dentro de cada grupo de suelos existe diferencias altamente significativas; en el caso de suelos derivados de cenizas volcánicas (S1, S2, S3 y S4) la magnitud de los incrementos de pH se debería a los factores de meteorización de la ceniza que son propios de cada sitio y determinan la capacidad tampón de los suelos (24).

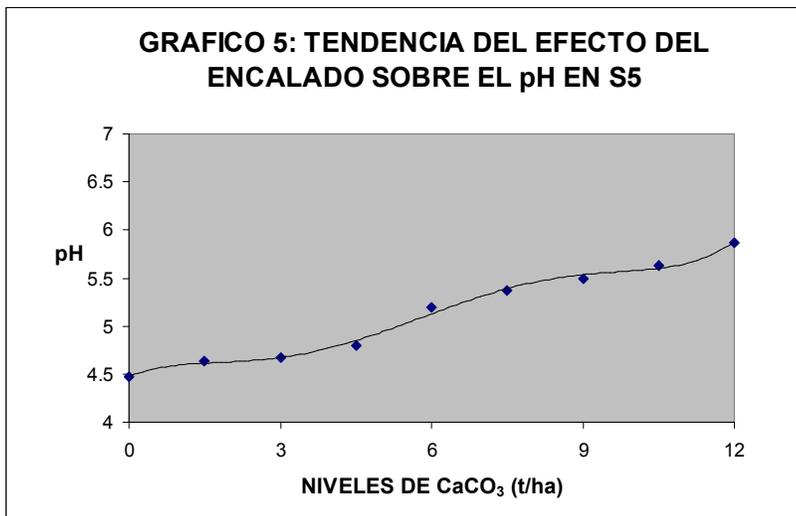
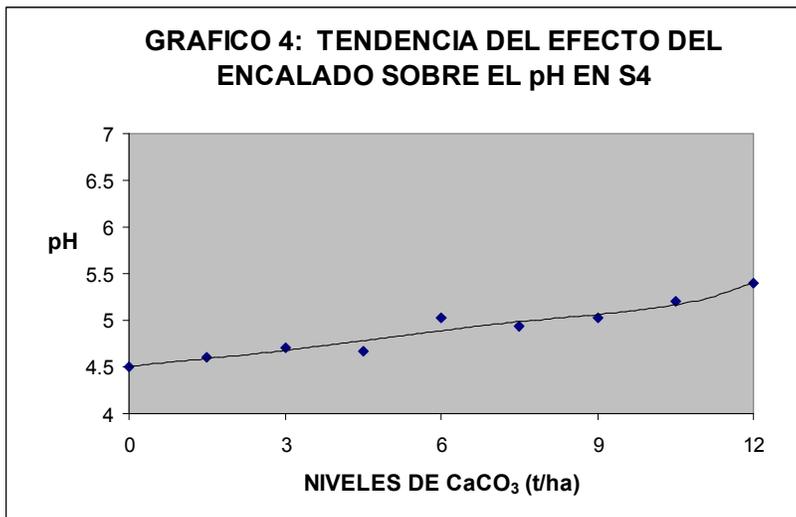
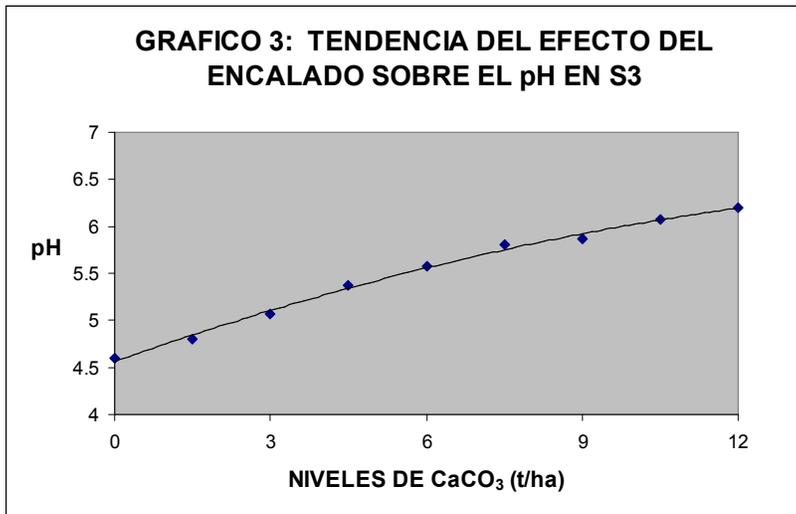
Ningún suelo llegó a pH 7.0 después del encalado ni en los niveles más altos, precisamente por la referida capacidad tampón de los suelos derivados de cenizas volcánicas; sin embargo, con los incrementos logrados se redujo la acidez intercambiable lo que permite considerar que los OH^- producidos por hidrólisis del ion CO_3^{2-} proveniente de la cal no sólo reaccionan con el Al^{+3} y lo precipita, sino también crean cargas en la superficie de las arcillas por pérdida de H^+ y consecuentemente el pH de la solución del suelo no se ve incrementado sustancialmente (69), (24).

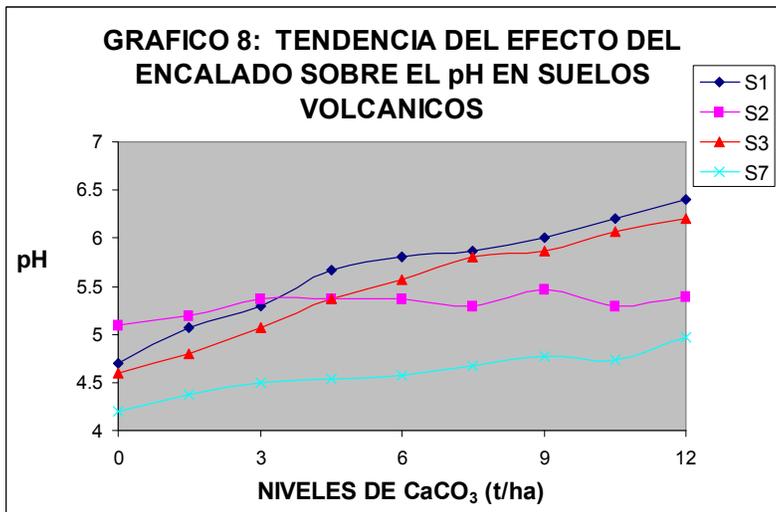
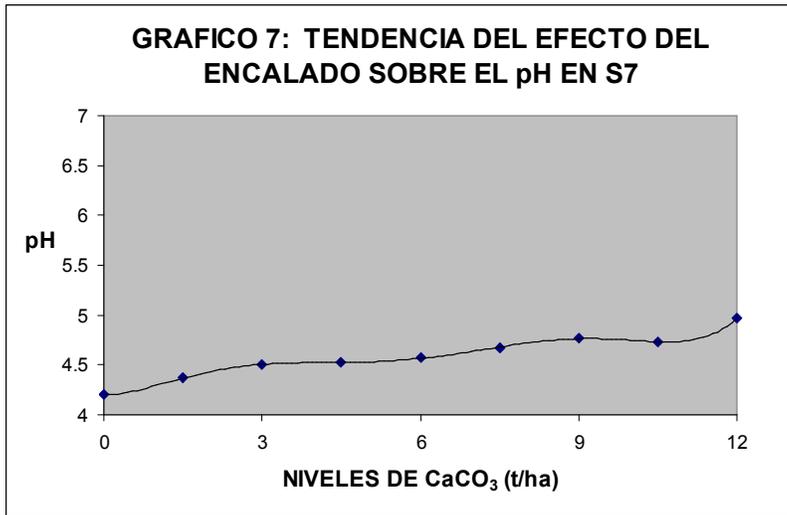
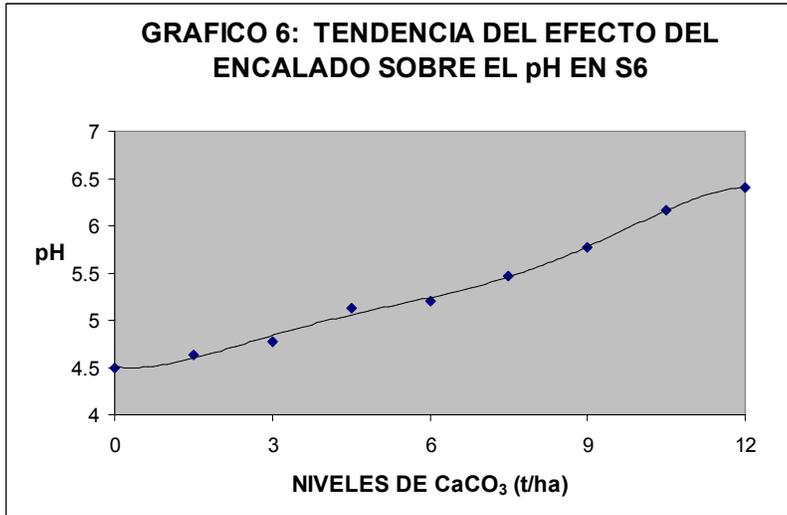
Con respecto a los suelos no volcánicos ensayados, posiblemente estaríamos frente a suelos con minerales arcillosos que han sufrido un proceso de meteorización (suelos de carga variable); en los cuales tampoco existen incrementos considerables de pH con el encalado, pero se logra una evidente disminución de la acidez intercambiable.

Al aplicar la prueba de Tukey para pH (5% de probabilidad) S1 se ubica en el rango más alto para tipos de suelo y precisamente es el suelo con menor acidez intercambiable. En cuanto a niveles de CaCO_3 , N9 tiene el pH más elevado. Para la interacción los tratamientos S1N9 y S6N9 corresponden al rango más alto, aunque S1 sea volcánico y S6 no volcánico lo cual hace suponer que se estaría frente a suelos de carga variable independiente de su origen; el rango más bajo lo ocupa S7N1, suelo volcánico rico en MO sin CaCO_3 y que precisamente tiene la acidez intercambiable más alta entre los suelos de su tipo estudiados.

La prueba de Tukey para acidez intercambiable (5 % de probabilidad) muestra a S4 como el tipo de suelo ubicado en el rango más alto, mientras S1 ocupa el rango más bajo. N1 es el nivel de encalado que obviamente presenta el rango más alto de acidez intercambiable. En cuanto a la interacción se refiere S4N1 representa a la media más alta y S1N9 como la más baja; sin embargo, existen muchos tratamientos (tabla 10) con valores de acidez intercambiable menor a 1.0 meq/100 ml que representan niveles medios y bajos en cuanto a recomendaciones de fertilización se refiere.







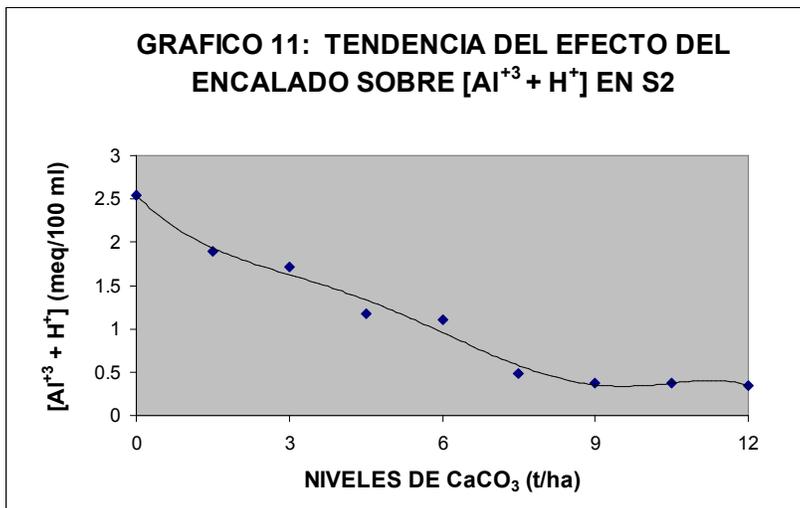
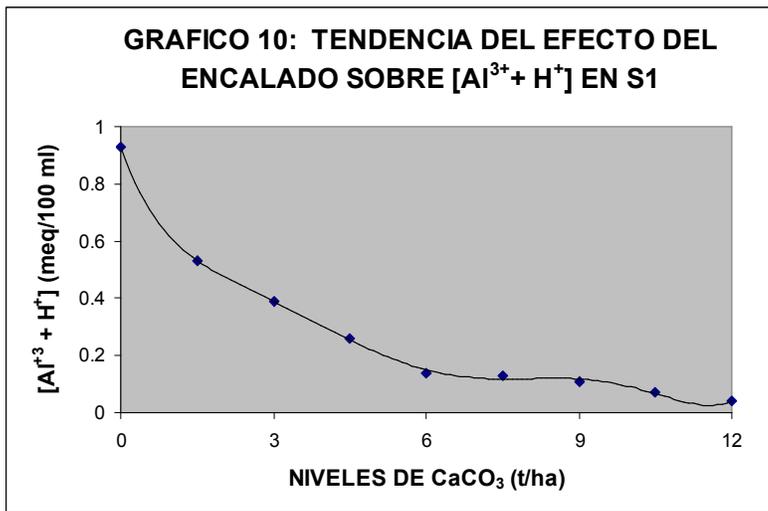
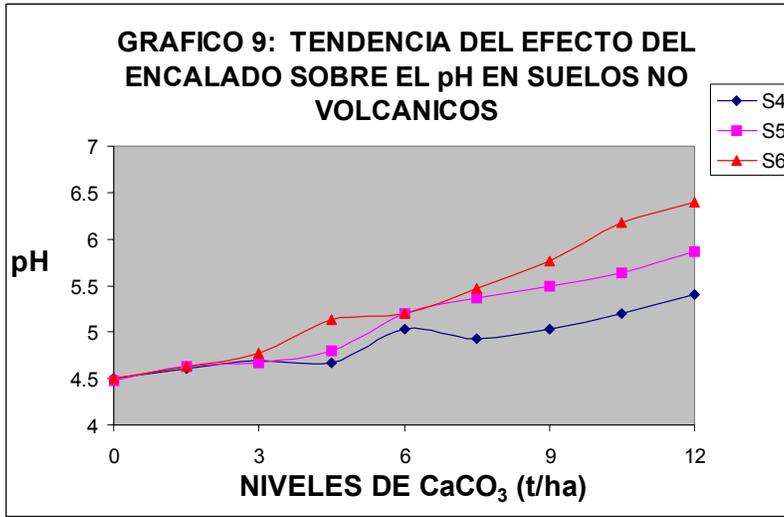


GRAFICO 12: TENDENCIA DEL EFECTO DEL ENCALADO SOBRE $[Al^{+3} + H^+]$ EN S3

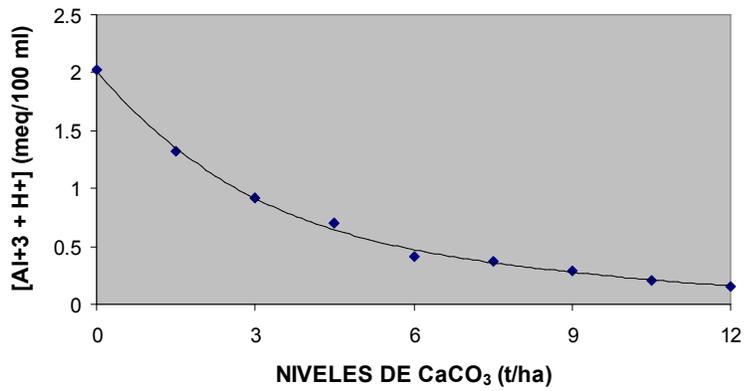


GRAFICO 13: TENDENCIA DEL EFECTO DEL ENCALADO SOBRE $[Al^{+3} + H^+]$ EN S4

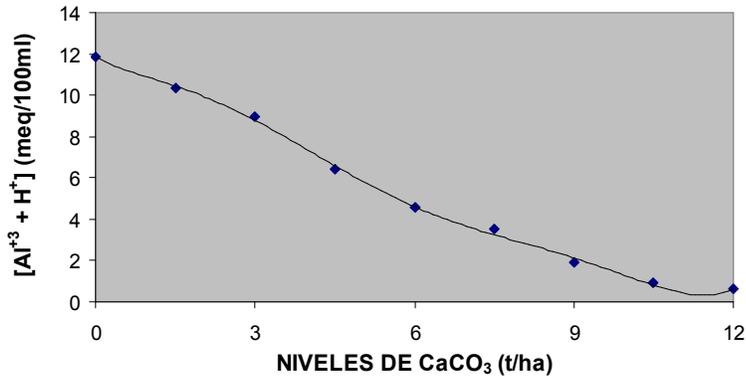


GRAFICO 14: TENDENCIA DEL EFECTO DEL ENCALADO SOBRE $[Al^{+3} + H^+]$ EN S5

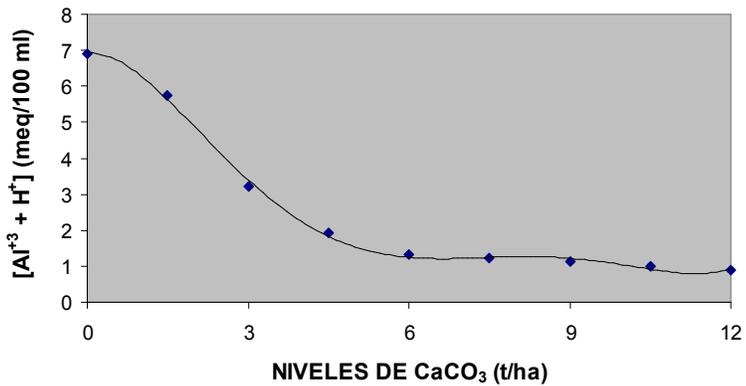


GRAFICO 15: TENDENCIA DEL EFECTO DEL ENCALADO SOBRE $[Al^{+3} + H^+]$ EN S6

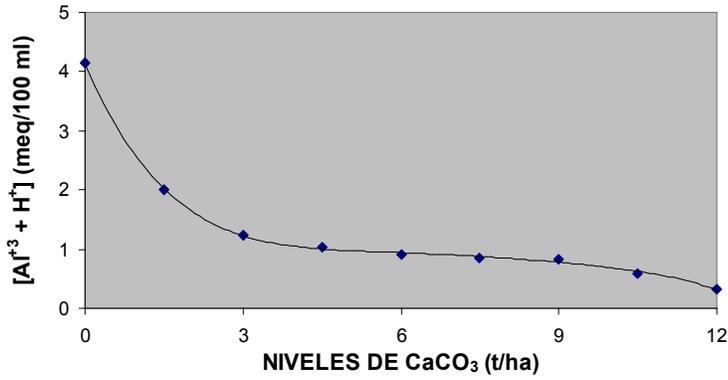


GRAFICO 16: TENDENCIA DEL EFECTO DEL ENCALADO SOBRE $[Al^{+3} + H^+]$ EN S7

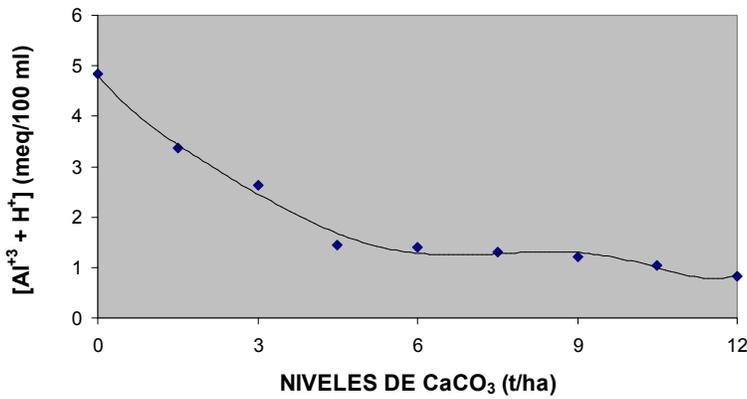
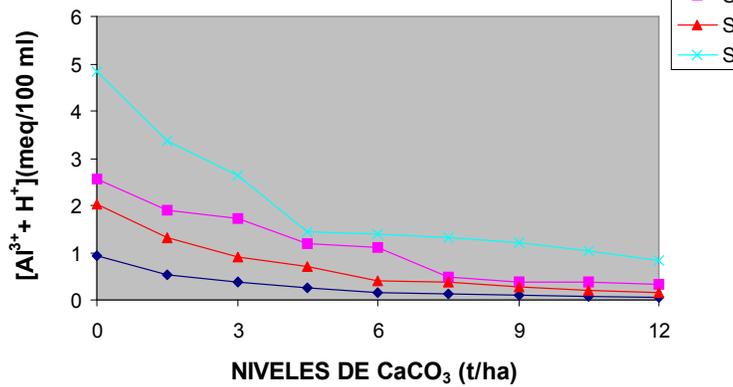
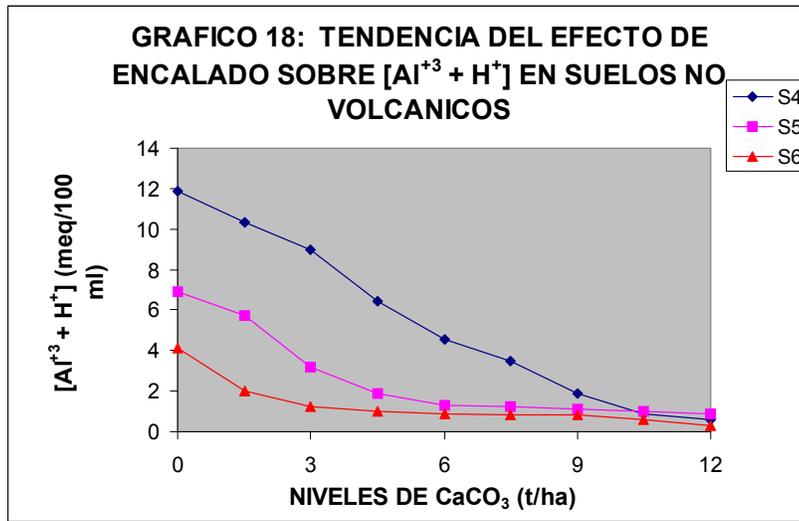


GRAFICO 17: TENDENCIA DEL EFECTO DEL ENCALADO SOBRE $[Al^{+3} + H^+]$ EN SUELOS VOLCANICOS





3.2.2 RENDIMIENTO DE MATERIA SECA

Sobre los suelos encalados e incubados se sembró cebada, después del corte se tomaron los datos de materia seca para cada suelo, obteniéndose los resultados presentados en la tabla 11 (anexo V), como media de tres repeticiones.

Los niveles de encalado y el rendimiento de materia seca están altamente correlacionados ($r = 0.682^{**}$). El aumento de la cantidad de materia seca obtenida con el encalado se debería a la reducción de la fitotoxicidad del Al^{+3} , y consecuentemente a un mayor aprovechamiento de los nutrientes presentes en la solución del suelo generado por el encalado como lo sugieren algunos autores (42), (44), (62), (24).

El rendimiento de materia seca para cada grupo de suelos es diferente, e incluso para cada suelo dentro de su respectivo grupo. Dichas tendencias se pueden observar en los gráficos 19 al 25.

Los niveles de $CaCO_3$ y los tipos de suelo utilizados en este experimento influyeron en el crecimiento de la cebada, lo cual se deduce de la alta significación estadística

alcanzada entre tratamientos (Anexo IV). Sin embargo, no existen diferencias significativas al comparar S2 Vs S7 y S5 Vs S6, en el primer caso probablemente por tratarse de dos suelos derivados de cenizas volcánicas con cantidades altas de MO esta última muy relacionada con la fitotoxicidad del Al; en el segundo caso son suelos no volcánicos de la misma provincia con características físico - químicas similares fundamentalmente en cuanto a pH, textura y MO se refiere.

En la prueba de Tukey (5 % de probabilidad) para tipos de suelo se encuentran dos rangos de medias el primero agrupa a S6, S1 y S5; precisamente los suelos con menor acidez intercambiable dentro de cada grupo respectivo y el segundo a S4, S3, S7 y S2. Se puede precisar entonces que suelos con mayor acidez intercambiable producen menos rendimiento de materia seca. En cuanto a niveles de cal se refiere, N9 se ubica en el rango más alto. En la interacción, el tratamiento S4N9 tiene el rendimiento más alto seguido por un rango que incluye a S6N8, S5N9, S6N9 y S4N8; todos suelos no volcánicos con los niveles más altos de encalado.

En el S1 estadísticamente el mejor promedio de rendimiento se obtuvo con N9; sin embargo, al analizar la curva de tendencia el rendimiento de materia seca ya con N3 es considerable pues se reduce el 58 % de la acidez intercambiable (0.39 meq/100 ml) y el pH sube a 5.3; a partir de N4 el rendimiento tiende a elevarse aunque no sustancialmente probablemente se deba al bajo contenido de acidez intercambiable de este suelo.

Entre las curvas de tendencia para suelos volcánicos S2 es el único suelo que presenta una curva típica de encalado; donde se observa el aumento de rendimiento de materia seca con un máximo para luego disminuir por sobre encalado ocasionado en este caso con más de 10.5 t/ha. Desde N6 el rendimiento se intensifica, y es que con este nivel se

logra reducir la acidez intercambiable en un 81% (0.49 meq/100 ml) elevando el pH hasta 5.3.

En S3 el rango más alto de rendimiento se ubica en N9 y N8; mientras N6, N7, N5 y N3 constituyen el rango siguiente. Precisamente con N5 el rendimiento es considerable y la acidez intercambiable ha disminuido en el 80 % (0.41 meq/100 ml), pH = 5.57; a partir de este nivel la acidez ya no disminuye sustancialmente pero el rendimiento sigue aumentando.

En S4 encontramos la cantidad más alta de acidez intercambiable (11,87 meq/100 ml) por lo que con ningún nivel de encalado obtenemos un máximo de rendimiento de materia seca; sin embargo, N9 es el tratamiento ubicado en el rango más alto no sólo para S4 sino también para toda la interacción y lo propio ocurre con N1 en el rango más bajo. Con N7 y N8 se obtienen rendimientos por debajo de N9, pero están asociados con reducciones de la acidez intercambiable inicial hasta 84 y 92 % respectivamente (1.89 y 0.90 meq/100 ml) y elevaciones de pH hasta 5.2.

En S5 estadísticamente los mejores promedios de rendimiento de materia seca se obtuvo con N9, pero si se analiza la curva de tendencia con N5 ya se observa un buen rendimiento donde la acidez se ve disminuida en un 80 % (1.22 meq/100 ml) y el pH se eleva hasta 5.2.

Para S6 la curva de tendencia es la única entre los suelos no volcánicos que muestra un posible efecto de sobre encalado con N9. El máximo rendimiento se encontró con N8, la acidez intercambiable bajó en un 86 % (0.59 meq/100 ml) y el pH llegó a 6.2.

En S7 el promedio más alto de rendimiento de materia seca se encontró con N9, nivel con el cual la acidez intercambiable se reduce en un 71 % (1.40 meq/100 ml) aun

cuando el pH no supere el valor de 4.97. Sin embargo, debe anotarse que desde N5 ya se obtienen buenos rendimientos de materia seca.

Si el encalado de un suelo cambia el pH y el contenido de $[Al^{+3}+H^+]$, evidentemente existe correlación entre el pH y el rendimiento de materia seca ($r = 0.576^{**}$) y además entre $[Al^{+3}+H^+]$ y el rendimiento de materia seca ($r = - 0.530^{**}$).

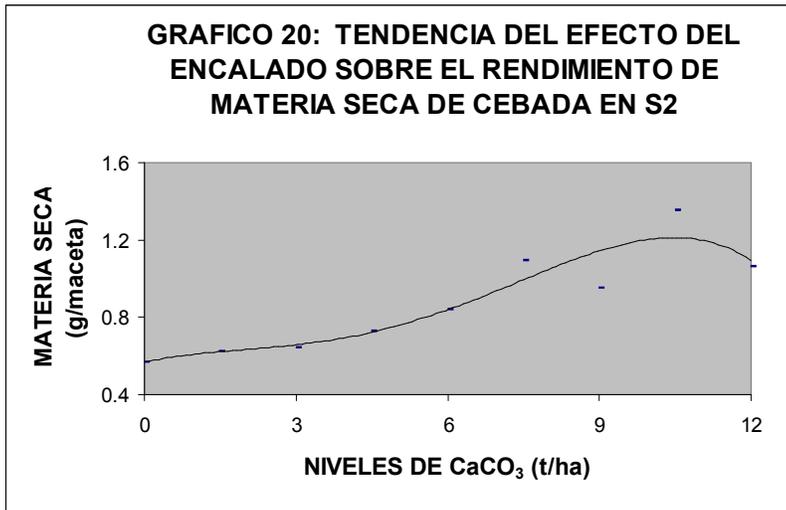
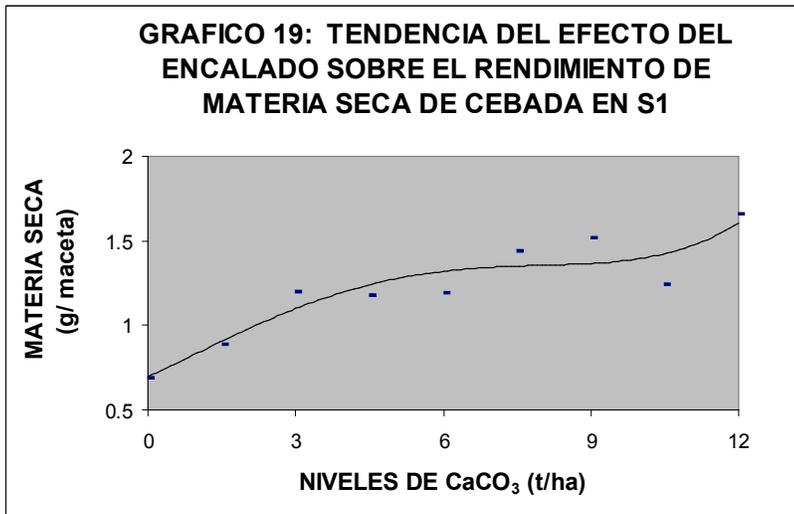


GRAFICO 21: TENDENCIA DEL EFECTO DE ENCALADO SOBRE EL RENDIMIENTO DE MATERIA SECA DE CEBADA EN S3

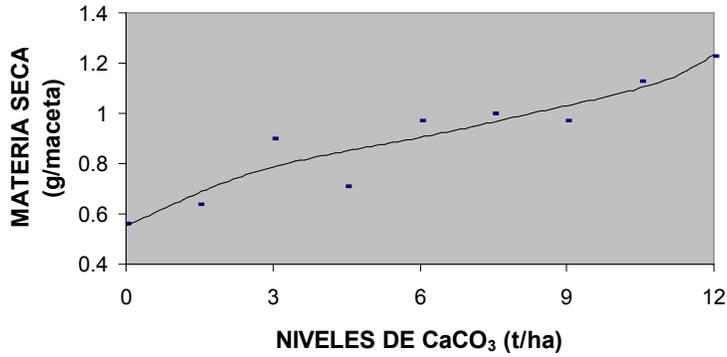


GRAFICO 22: TENDENCIA DEL EFECTO DEL ENCALADO SOBRE EL RENDIMIENTO DE MATERIA SECA DE CEBADA EN S4

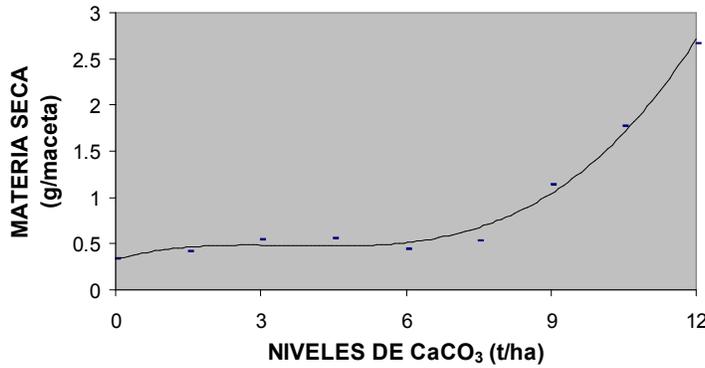
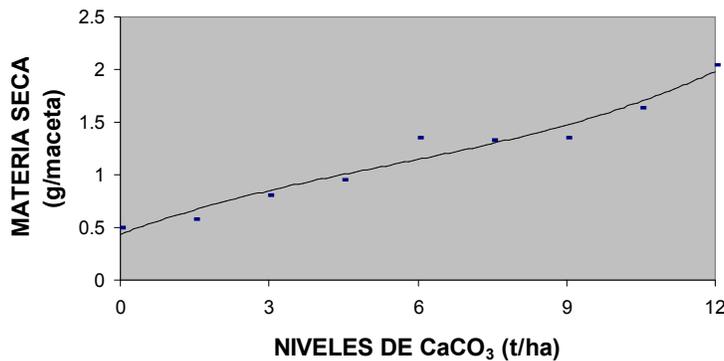
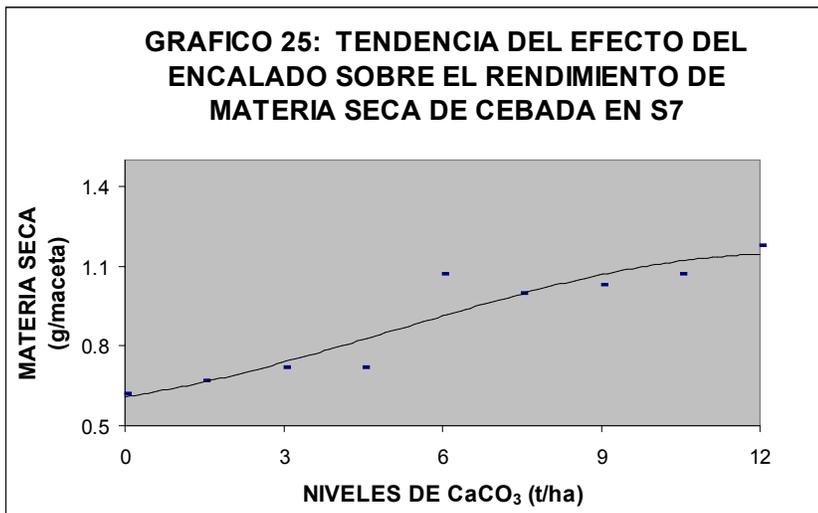
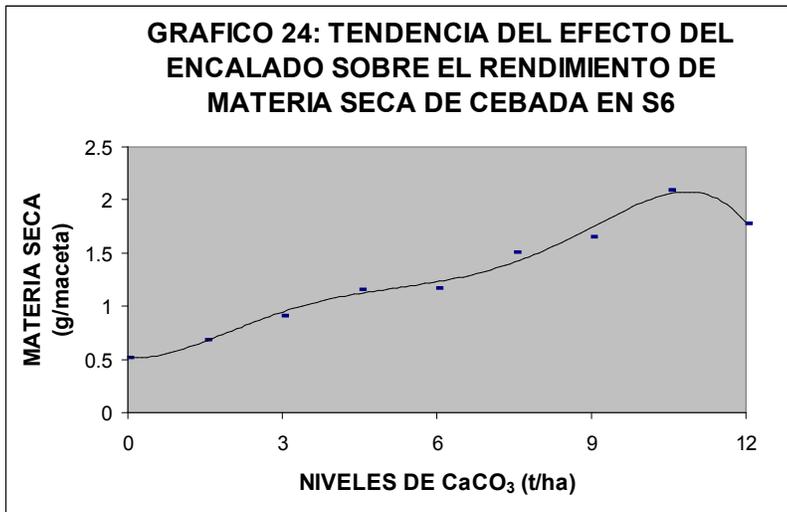


GRAFICO 23: TENDENCIA DEL EFECTO DEL ENCALADO SOBRE EL RENDIMIENTO DE MATERIA SECA DE CEBADA EN S5





3.2.3 EFECTO DEL ENCALADO SOBRE ALGUNAS PROPIEDADES QUIMICAS DE LOS SUELOS

Los resultados del análisis de los suelos encalados luego del corte de la cebada se presentan en las tablas 12 – 17 (anexo V) y las respectivas tendencias en los gráficos 26 – 32.

La CIC fue evaluada por el método del BaCl₂, ya que este método mide la capacidad del suelo de absorber cationes divalentes de una solución acuosa a un pH y fuerza iónica

similares a aquellos que el suelo tiene en sus condiciones naturales en el campo. Sin embargo, se ha demostrado que la CICE es una aproximación aceptable que indica bastante bien la CIC de un suelo de carga variable; la CICE se calcula sumando las bases intercambiables con el contenido de H^+ y Al^{+3} extraídos con KCl 1 N (24).

Tanto el tipo de suelo así como los niveles de encalado afectaron la CICE como se puede observar en el ADEVA respectivo (anexo IV); dentro de las comparaciones para tipos de suelo, S2 Vs S7 no presenta diferencias significativas probablemente por ser dos suelos ricos en MO con un punto de carga cero (pHo) bajo y muy parecido.

El encalado en general incrementó la CICE de los suelos, lo que hace suponer que estaríamos frente a suelos predominados por arcillas de carga variable; ya que sólo estos suelos son susceptibles de ser manipulados su carga con el cambio de pH a través de la fertilización. El aumento de la CICE se explica por el incremento de las cargas negativas de los coloides del suelo que crean la posibilidad de atraer más cationes (62). En cambio los iones Al^{+3} e H^+ son desplazados por los iones Ca^{+2} de las posiciones de intercambio, siendo el primero neutralizado y precipitado como $Al(OH)_3$ (17).

En la prueba de Tukey (5 % de probabilidad) para tipos de suelo el rango más alto lo ocupó S5, mientras S4 presenta la media más baja, además en este suelo se puede observar que la CICE llega al mayor valor con N7 y luego disminuye. En cuanto a niveles de encalado se refiere, las medias de CICE responden al mismo orden que niveles, esto es: con N9 se logra la CICE más alta y con N1 la más baja. En la interacción los tratamientos con niveles más altos de encalado (N8, N9) tanto para S2, S7 y S5 se ubican en los rangos superiores, S2N9 es el exponente máximo.

La correlación entre niveles de encalado y la CICE es altamente significativa, responde a un coeficiente $r = 0.858^{**}$, el rendimiento de materia seca también presenta una correlación altamente significativa con la CICE ($r = 0.549^{**}$).

Como era de esperar la saturación de bases estuvo influenciada con alta significancia por el tipo de suelo, así como por los niveles de encalado. Sin embargo la separación de medias (prueba de Tukey) para tipos de suelo muestra a S5, S6 y S1 como rango más alto por lo que no se ve diferenciación estadística entre el origen de los suelos (volcánico o no volcánico) y la saturación de bases alcanzada con el encalado. De otra parte para niveles con N9 se alcanza la media de saturación de bases más alta, en todos los suelos exceptuando a S4 se supera el 100%. En la interacción S2N9 ocupa el rango más alto y S4N1 el más bajo.

La correlación entre niveles de encalado y la saturación de bases es altamente significativa ($r = 0.848^{**}$), de igual manera la concentración de Ca con la saturación de bases ($r = 0.932^{**}$). Si la CICE aumenta con el encalado, entonces existe correlación entre CICE y saturación de bases la cual es altamente significativa ($r = 0.980^{**}$).

En cuanto al Ca se refiere; estadísticamente tanto los niveles de cal así como los tipos de suelo influyeron en su contenido, pues los tratamientos muestran diferencias altamente significativas (Anexo IV). Si el material de encalado fue CaCO_3 el aumento del contenido de Ca^{+2} registrado (tabla 13) se debe simplemente a que dicho elemento está en grandes cantidades en el material utilizado. El grado de correlación entre niveles de encalado y contenido de Ca es altamente significativo ($r = 0.846^{**}$); de igual forma entre el contenido de Ca y la CICE ($r = 0.881^{**}$). Sin embargo, no existe correlación entre el contenido de Ca y el de Mg, lo cual es justificable ya que como

material se utilizó CaCO_3 de grado reactivo y no cal agrícola, en la que puede existir cantidades apreciables de Mg.

De acuerdo con la prueba de Tukey (5 % de probabilidad) S6 muestra la media más alta en el contenido de Ca, en cuanto a niveles de encalado, el N9 y el N8 ocupan el rango más alto y evidentemente N1 (sin encalado) el más bajo. En la interacción S1N9 es el tratamiento que alcanza el contenido más alto, mientras S4N1 la media más baja; guardando estos últimos resultados una relación directa con el contenido de acidez intercambiable.

De otra parte, los dos factores en estudio: niveles de encalado y tipos de suelo influyeron en el contenido de K y Mg (Anexo IV); los niveles de CaCO_3 tendieron a reducir la disponibilidad de K y Mg debido a efectos antagónicos de estos elementos con el Ca^{+2} suministrado a través del encalado. La correlación entre niveles de cal y K es altamente significativa ($r = 0.461^{**}$); de igual manera para niveles de cal y Mg ($r = 0.475^{**}$).

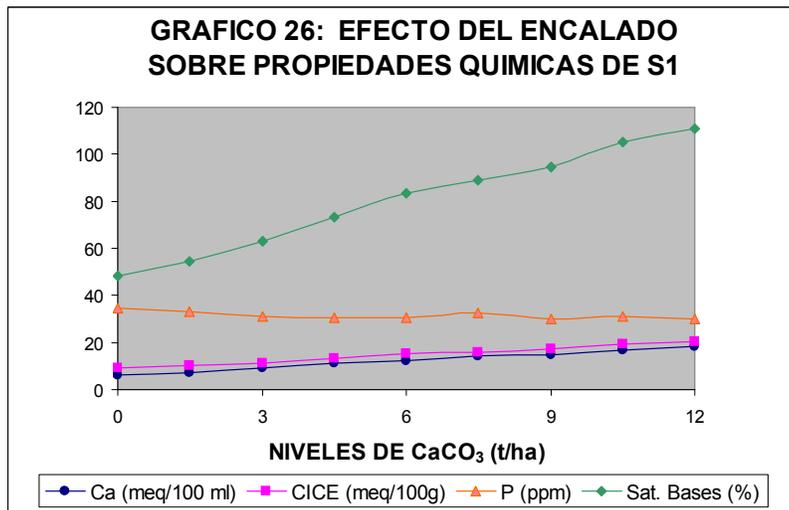
Analizado Tukey (5 % de probabilidad) para K se puede observar a S6 como la media más alta entre tipos de suelo y es que aún con N9 el contenido de K no pasa a rangos medios o bajos de los requeridos en la fertilización; no ocurre así con S3 que se ubica en el rango más bajo y cuyos contenidos de K desde N5 ya son bajos. En cuanto a niveles N1 es la media más alta y aunque N7, N8 y N9 se constituyen en el rango más bajo tienen contenidos medios de K. La interacción muestra como media más alta a S6N1 y S3N6 como la más baja.

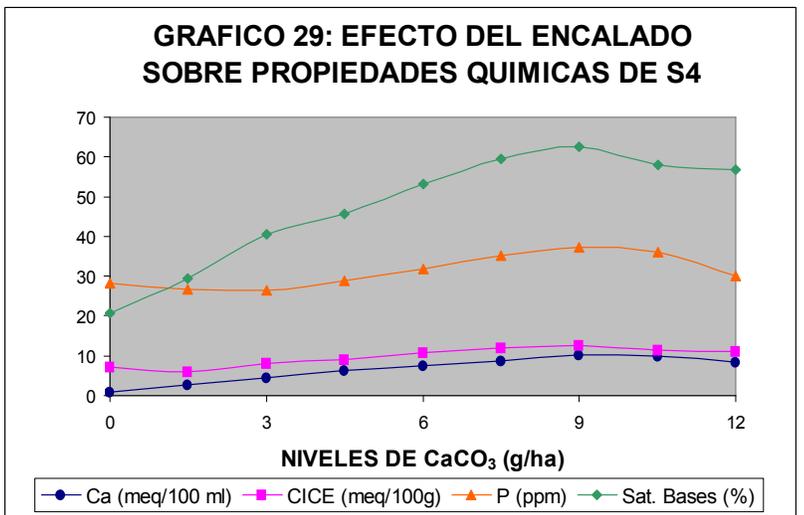
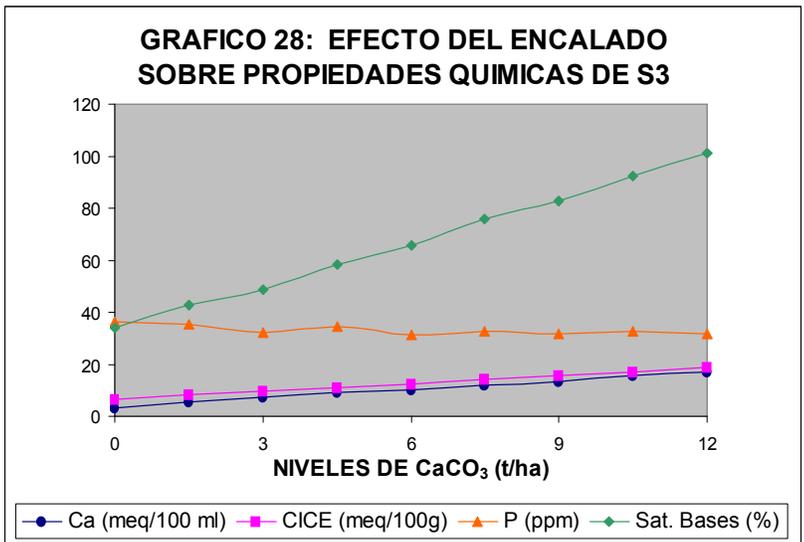
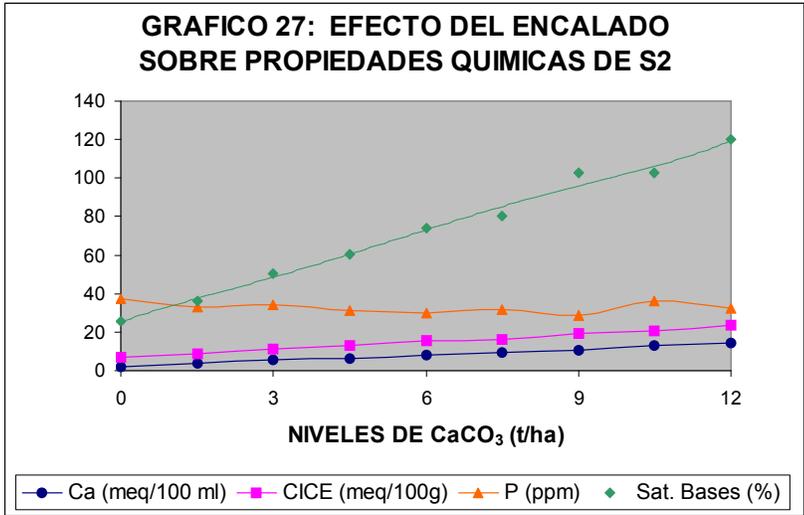
Tukey (5 % de probabilidad) para Mg ubica a S1, S6 y S3 en el rango más alto entre tipos de suelos; mientras N1 y N2 serían los niveles de encalado asociados con los más altos contenidos de Mg. En la interacción se encuentra S6N1 con la media más alta,

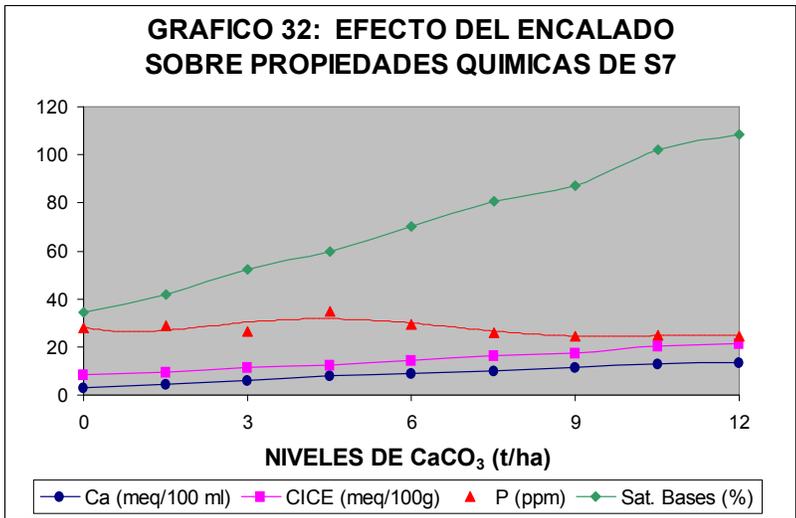
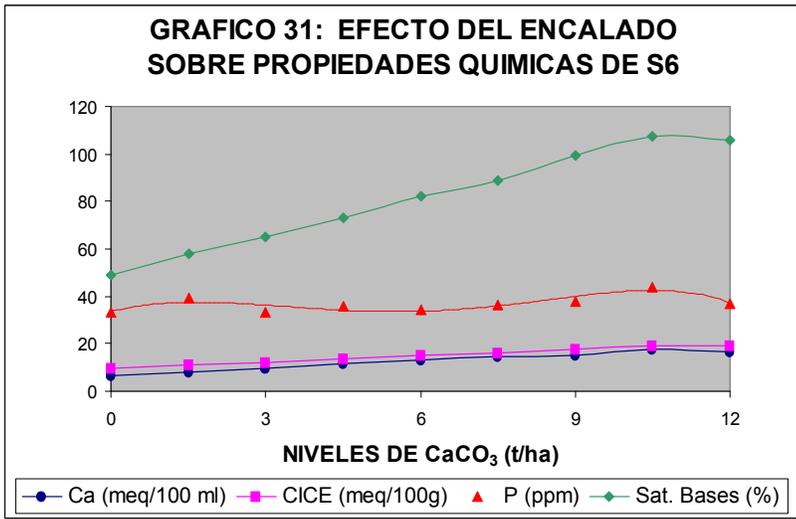
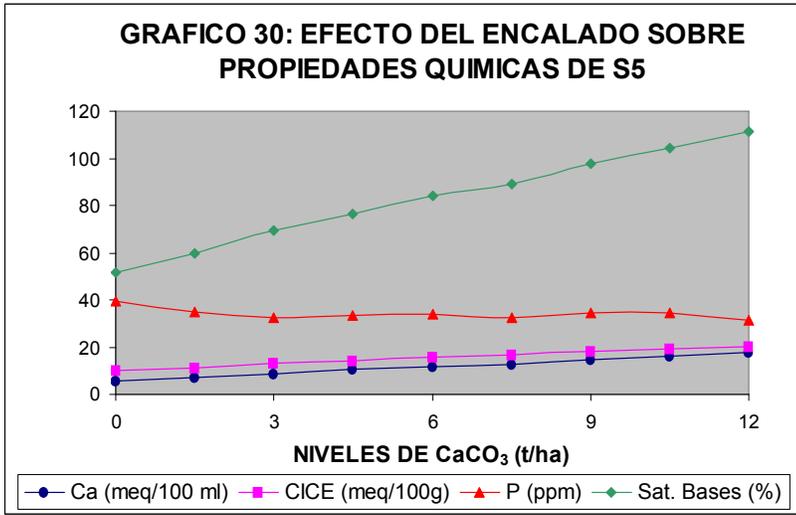
mientras S4N6 tiene la media de Mg más baja; precisamente S4 es el suelo que mayor disminución sufre en el contenido de Mg.

Con el encalado se vio un ligero descenso en el P disponible sobre todo en los suelos volcánicos; sin embargo, estadísticamente no existen diferencias significativas para niveles de cal como se puede observar en el ADEVA respectivo (Anexo IV). El encalado al corregir la toxicidad de Al^{+3} y la deficiencia de Ca^{+2} permite un incremento en la absorción de P, no obstante; en suelos tropicales esta práctica tiene muy poco efecto en la disponibilidad y fijación de P principalmente a pH's mayores de 5.0 – 5.5, donde la retención del P ocurre mayormente por reacciones en las superficies de las arcillas que tienen gran afinidad por ese elemento (24).

Al realizar la separación de medias para tipos de suelo (prueba de Tukey), S6 se ubica en el rango más alto de contenido de P, mientras S7 en el más bajo; sin embargo, ningún suelo incluso de los rangos más bajos tiene P disponible por debajo de los niveles críticos.







3.3 ESPECIACION DEL ALUMINIO

3.3.1 DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE FLUOR

3.3.1.1 DETERMINACION DE LA CANTIDAD DE FLUOR TOTAL Y RANGO DE ALUMINIO TOTAL A UTILIZAR

Para que la complejación del Al se dé en forma estequiométrica y obtener una buena respuesta del electrodo frente al exceso de F, es necesario que la cantidad de F_T adicionado sea la apropiada. Al ensayar con una concentración de 0.09 M de F_T los cálculos arrojaron resultados satisfactorios para concentraciones altas de Al_T (120 - 40 ppm) mientras la concentración de Al_T baja, la cantidad de F detectada alcanza valores muy cercanos a la cantidad adicionada por lo que no es factible ni siquiera calcular el Al libre. Con una concentración 0.05 M de F_T para concentraciones de Al_T entre 40 y 12 ppm se obtiene muy buenos resultados, como se puede observar en la tabla 18. Considerando que en los suelos a ensayar el Al_T no supera los 1000 ppm (en la alícuota a complejar se tendrá 40 ppm de Al_T); es de suponer que se utilizará una concentración de F_T de 0.05 M.

Tabla 18.- Al libre calculado en base al F detectado por el electrodo en soluciones con diferente concentración de Al_T

Aluminio Total		Fluor Total 0.09 M		Fluor total 0.05 M	
(ppm)	(M)	F ⁻ (Electrodo) (M)	Al _{libre} (calculado) (M)	F ⁻ (Electrodo) (M)	Al _{libre} (calculado) (M)
200	7.41×10^{-3}	0.04779	8.44×10^{-3}	0.00789	0.01022
120	4.45×10^{-3}	0.06470	4.88×10^{-3}	0.02495	5.23×10^{-3}
40	1.48×10^{-3}	0.08316	1.10×10^{-3}	0.04226	1.43×10^{-3}
12	4.45×10^{-4}	0.08947	NC	0.04884	9.44×10^{-5}
2.4	8.90×10^{-5}	0.08996	NC	0.05010	NC

Los resultados de la tabla 18 fueron obtenidos con un tampón ácido acético - acetato de sodio de pH = 5.1 en KCl 1 N. Valores semejantes fueron obtenidos utilizando el tampón antes referido enriquecido con NaCl, NaNO₃ y KNO₃ todas las sales en una concentración 1M.

3.3.1.2 DETERMINACION DEL pH

El fabricante del electrodo indicador recomienda un rango de pH de 5.0 a 5.5 para evitar interferencias de iones OH⁻ en medios básicos o la formación de complejos de F con el ion H⁺ en medios fuertemente ácidos. Sin embargo; a pH superiores a 5.3 el Al empieza a precipitar como Al(OH)₃ por esta razón se ensayo con pH's de 5.1 y 5.2 utilizando una concentración de 0.05 M de F_T, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 19. Con un pH de 5.2 fundamentalmente para concentraciones bajas de Al se obtienen los mejores resultados.

Tabla 19.- Aluminio libre calculado en base al F detectado por el electrodo en soluciones con diferente pH

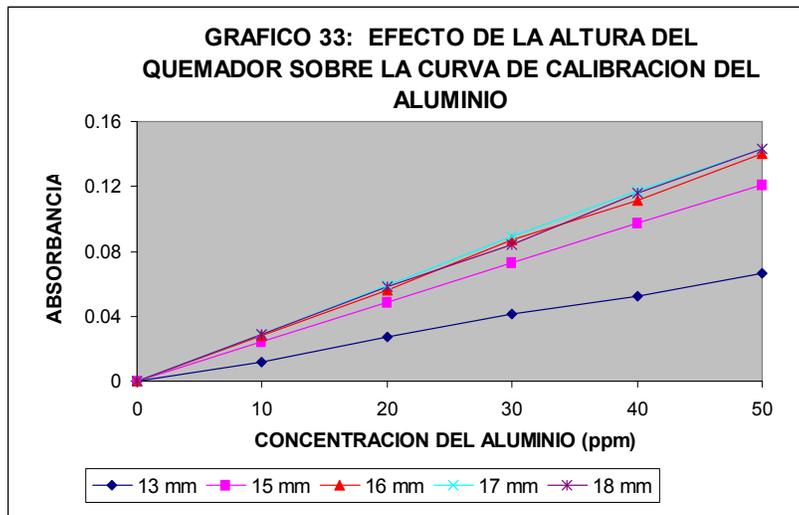
Aluminio Total		pH = 5.1		pH = 5.2	
(ppm)	(M)	F (electrodo) (M)	Al _{libre} (calculado) (M)	F (electrodo) (M)	Al _{libre} (calculado) (M)
50	1.85x10 ⁻³	0.04105	1.62x10 ⁻³	0.04068	1.78x10 ⁻³
40	1.48x10 ⁻³	0.04263	1.37x10 ⁻³	0.04230	1.44x10 ⁻³
30	1.11x10 ⁻³	0.04289	1.31x10 ⁻³	0.04419	1.03x10 ⁻³
20	7.41x10 ⁻⁴	0.04511	8.52x10 ⁻⁴	0.04567	7.33x10 ⁻⁴
10	3.70x10 ⁻⁴	0.04626	6.74x10 ⁻⁴	0.04726	4.05x10 ⁻⁴

Ya así, se pudo definir los parámetros para la complejación del Al y posterior determinación potenciométrica del exceso de F: una alícuo de 20 ml del extracto de KCl 1 N (5 ml de suelo en 50ml), se mezcla con 20 ml de solución tampón ácido acético - acetato de sodio de pH = 5.2 en KCl 1 N y con 10 ml de una solución de NaF 0.25 M (F_T = 0.05 M). Para luego leer con el electrodo indicador de F.

3.3.2 DETERMINACION DE ALUMINIO POR AAS

3.3.2.1 AJUSTE DE LA ALTURA DEL QUEMADOR

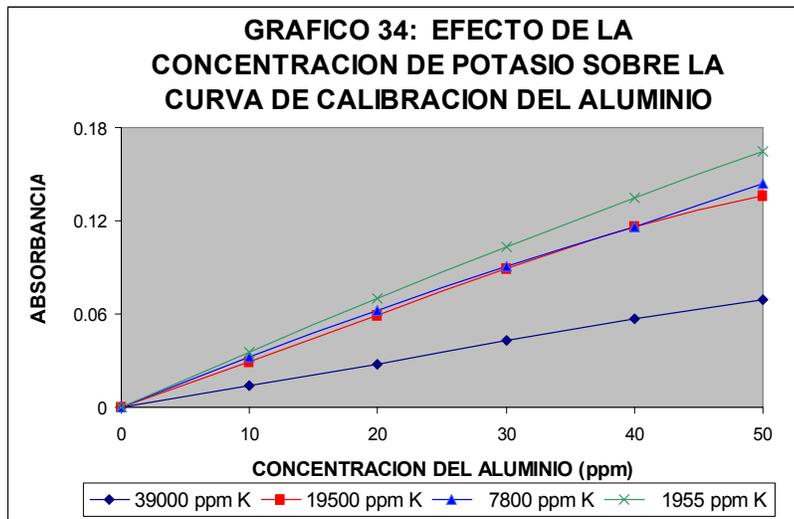
La sensibilidad analítica varía de acuerdo a la posición de la llama por donde el haz de luz pasa, normalmente la altura del quemador es 13 mm para la llama de N_2O/C_2H_2 . Al ensayar hasta una altura de 18 mm se observó que la absorbancia máxima se logra con una altura de 17 mm, significa entonces que esta altura del quemador es la necesaria para que el haz de luz pueda pasar por la parte más sensitiva de la llama. Las tendencias de los valores obtenidos (tabla 20, anexo V) se muestran en el gráfico 33, debiendo anotar que se trabajó con soluciones de Al puro ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) preparadas en una solución de 978 ppm de K (KCl).



3.3.2.2 DETERMINACION DEL GRADO DE DILUCION DE LA SOLUCION DE KCl 1 N

La solución con la que se extrae del suelo el Al intercambiable es precisamente una solución de KCl 1 N (39000 ppm de K). Sin embargo, se recomienda concentraciones de metales alcalinos hasta de 2000 ppm para evitar interferencias de tipo químico

(ionización) en la determinación de Al por AAS. Es por esta razón necesario diluir el extracto de KCl 1 N; pero si alcanzamos los 2000 ppm de K, el nivel de Al para algunas muestras por efecto de dilución llega a valores indetectables. Se ensayó entonces con las siguientes diluciones: (1:1), (20:100) y (5:100) que responden a 19500, 7800, y 1955 ppm de K respectivamente. Las absorbancias más altas se observaron para las soluciones de Al con 1955 ppm de K; sin embargo, con 19500 ppm de K el valor de absorbancia también es considerable y además por su dilución (1:1) es apropiada para determinar Al en suelos con baja concentración del mismo. En la tabla 21 (anexo V) se presentan los resultados alcanzados y en el gráfico 34 se ilustra el efecto de dilución.



3.3.2.3 DETERMINACION DEL PORCENTAJE DE RECUPERACION EN EL ANALISIS DE ALUMINIO POR AAS

Para asegurar la calidad de un análisis es necesario evaluar el método a través de varias formas, una de estas es la determinación del porcentaje de recuperación; en el caso del análisis de Al_T por AAS se observó que para soluciones de 5 y 10 ppm de Al el

porcentaje de recuperación es cercano al 100 % (tabla 22), lo que garantiza los resultados a obtenerse con este análisis.

Tabla 22.- Porcentaje de recuperación en el análisis de Al por AAS

	Sln Al puro	Ext Al (KCl 1 N)
[Al] inicial en la muestra (O)	10.1310 (ppm)	5.0696 (ppm)
[Al] añadida (S)	5.0000 (ppm)	3.0000 (ppm)
[Al] final (F)	9.9663 (ppm)	5.2894 (ppm)
% R	98.02	92.82

3.3.2.4 DETERMINACION DE LA REPETIBILIDAD EN EL ANALISIS DE ALUMINIO POR AAS

En la prueba de repetibilidad se llegó a una desviación estándar de 1.25 para el conjunto de datos obtenidos (Tabla 23).

Tabla 23.- Prueba de repetibilidad en el análisis de Al por AAS

# análisis	[Al] en la muestra original (ppm)	[Al] en el duplicado (ppm)	Promedio
1	18.04	20.24	19.14
2	17.62	21.38	19.50
3	22.95	20.53	21.74
4	17.47	21.43	19.45
5	22.80	20.52	21.66
6	20.74	22.17	21.46
		Promedio	20.49
		Desviación estándar	1.25

3.3.2.5 DETERMINACION DE ALUMINIO TOTAL EXTRAIDO CON KCl 1 N

La determinación de Al_T se realiza sobre una alícuota del mismo extracto de KCl 1 N preparado para la complejación con F y diluido (1:1) con agua destilada y desmineralizada. La curva de calibración empleada se extiende de 0 a 50 ppm de Al utilizando AlCl₃.6H₂O con la misma concentración de K de las muestras; los resultados

se presentan en la tabla 24 (anexo V) y la tendencia del efecto de encalado sobre el Al_T para cada grupo de suelos en los gráficos 35 y 36.

El contenido de Al_T en los suelos encalados muestra diferencias altamente significativas tanto para tipos de suelo, así como para niveles de $CaCO_3$ (Anexo IV), lo que nos indica que los dos factores en estudio intervienen en la precipitación del Al al encalar el suelo. La separación de medias por la prueba de Tukey (5 % de probabilidad) para tipos de suelo ubica a S4 como la más alta mientras a S1 como la más baja; resultados concordantes con los obtenidos para la acidez intercambiable. Para los niveles de encalado, como era de esperarse N1 tiene el Al_T en el rango más elevado y N8 junto a N9 ocupa el más bajo. En la interacción S4N1 se ubica con la media de valor más alto, mientras S3N9 es la media de valor más bajo para esta variable.

Al analizar el comportamiento de S1 (gráfico 37) se evidencia que con N3 ya se logra una disminución del contenido de Al_T en un 75 % (pH = 5.3), nivel de encalado que permitió obtener un buen rendimiento de materia seca. Sin embargo; con N5 el Al_T disminuye en un 86%, el rendimiento de materia seca no se incrementa, pero sí el pH (5.8). Desde N6 los decrementos de Al_T y los incrementos de rendimiento de materia seca no son significativos.

Para S2 (gráfico 39) el Al_T disminuye en un 65 % con N5, sin embargo el máximo de rendimiento de materia seca se obtiene con N8, nivel de encalado con el que se logra un pH de 5.3 y una disminución del orden del 96 % para el contenido de Al_T .

Con N5 para S3 (gráfico 41) se logra reducir el contenido de Al_T en un 83 %, obteniendo un buen rendimiento de materia seca; aunque el nivel de encalado se aumente y consecuentemente el Al_T disminuya, los incrementos en el rendimiento de materia seca ya no son marcados.

Como se mencionó antes S4 es el suelo con mayor contenido de Al_T , a medida que se aumenta el nivel de encalado disminuye sustancialmente dicho contenido (gráfico 43), con N7 el Al_T ya llegó al 12 % del valor inicial; sin embargo con N8 y N9 el valor alcanza el 3 y el 2 % respectivamente, niveles con los cuales se obtienen también los máximos de rendimiento de materia seca.

Para S5 (gráfico 45) con N5 disminuye el contenido de Al_T hasta un 94 % con un buen rendimiento de materia seca; a partir de N6 el Al_T sigue disminuyendo aunque ya no en forma considerable, pero sí se acompaña con aumentos de rendimiento de materia seca hasta N9.

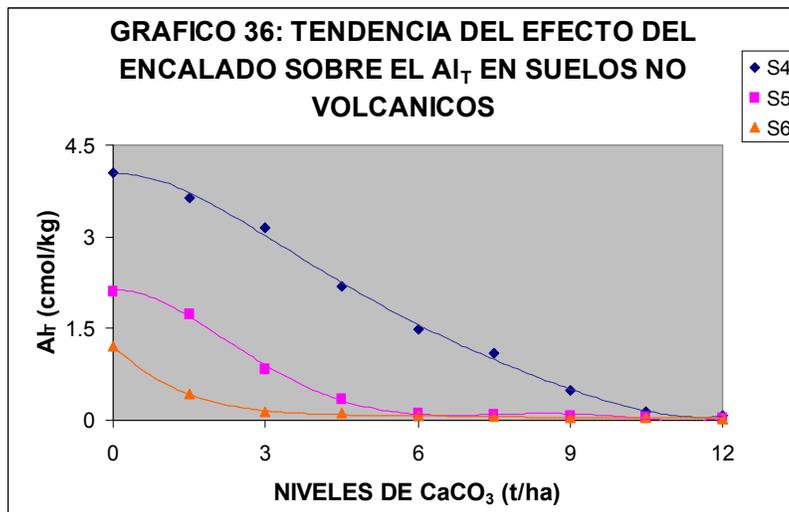
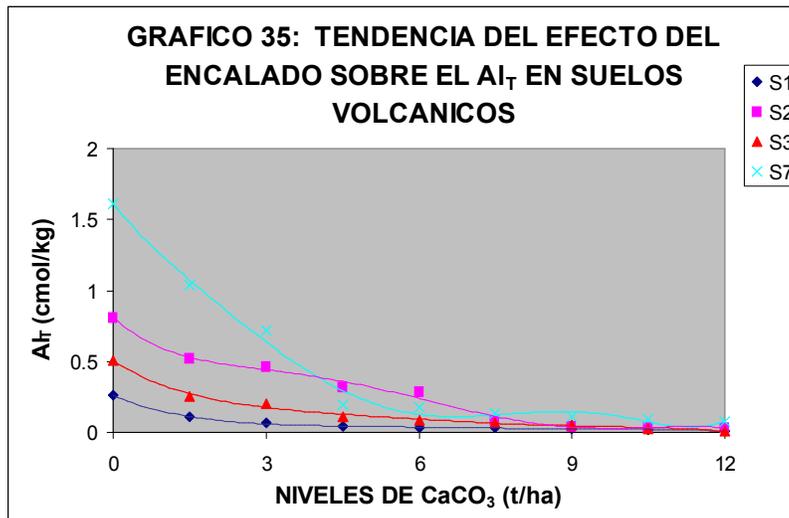
En S6 (gráfico 47) el contenido de Al_T disminuye en un 89 % con N3, pero el rendimiento de materia seca alcanzado no es muy bueno ya que el máximo se obtiene con N8 que provoca una disminución del orden del 97 % para el Al_T .

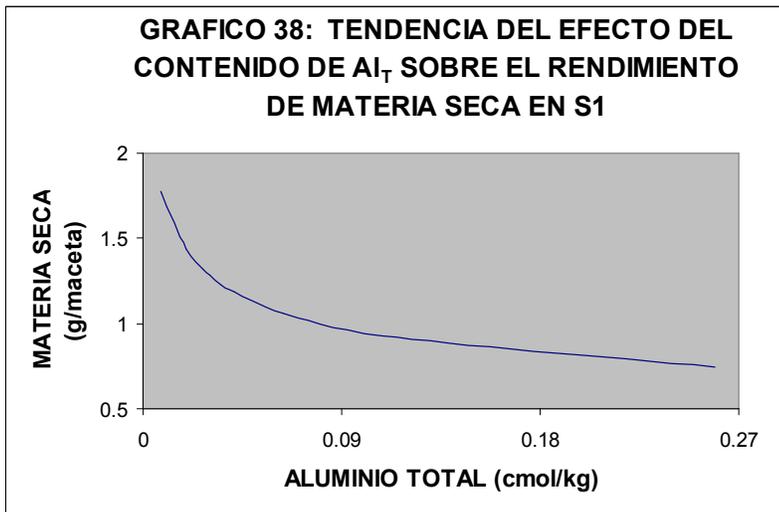
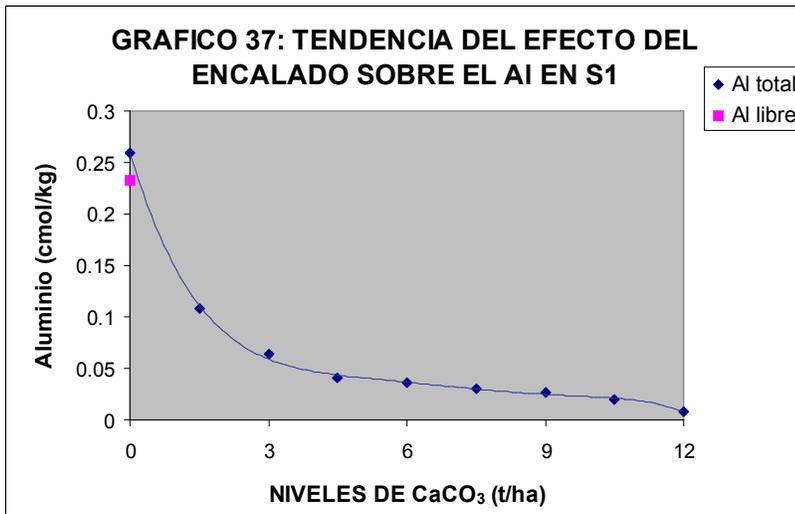
Cuando se analiza el comportamiento de S7 (gráfico 49) se observa que el Al_T disminuye en un 89 % con N5 y se obtiene un buen rendimiento de materia seca. Conforme aumenta el nivel de encalado el contenido de Al_T disminuye hasta un 95 % con N9; no obstante con este nivel no se logra superar el pH de 4.77 ni disminuir la acidez intercambiable más allá del 56 %.

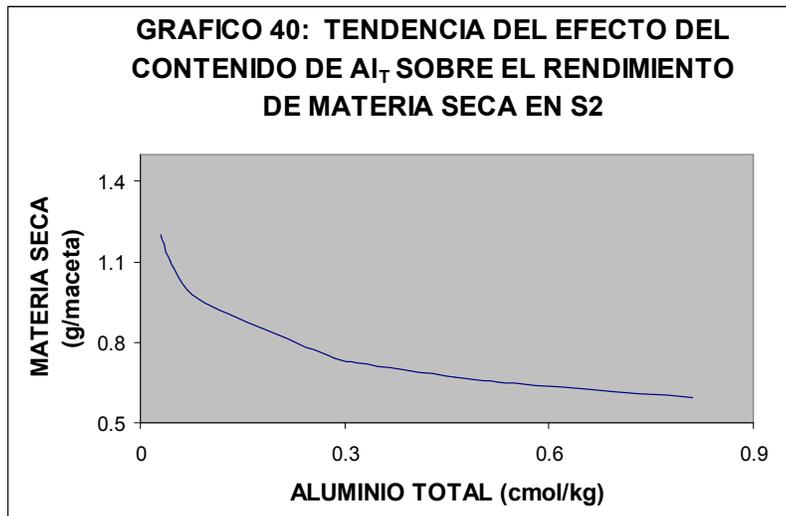
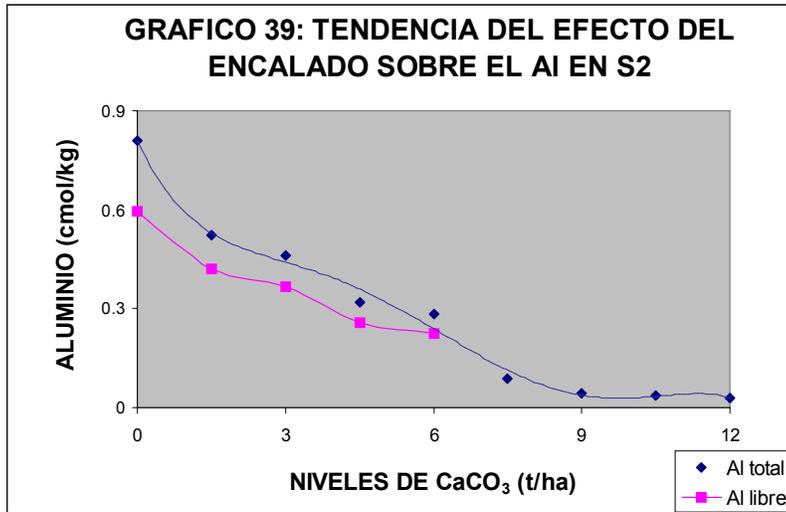
En general, la correlación entre los niveles de encalado y el contenido de Al_T es altamente significativa ($r = - 0.527^{**}$), de igual manera para el Al_T y el rendimiento de materia seca ($r = - 0.516^{**}$) cuyas tendencias se pueden observar en los gráficos 38, 40, 42, 44, 46, 48 y 50.

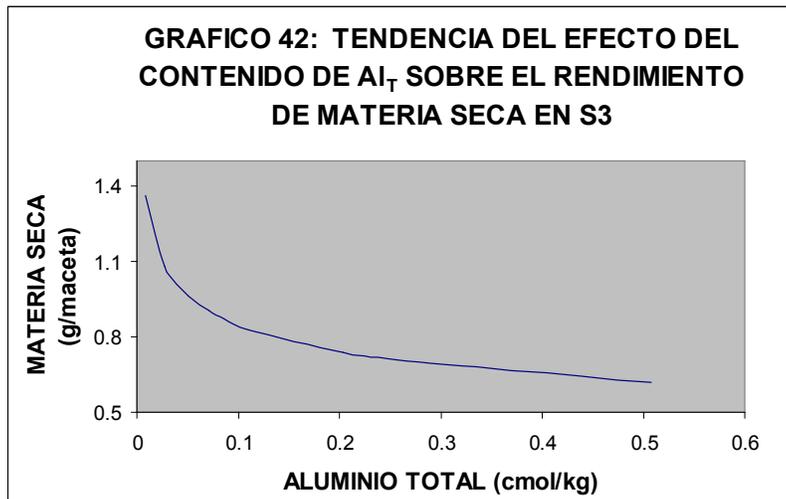
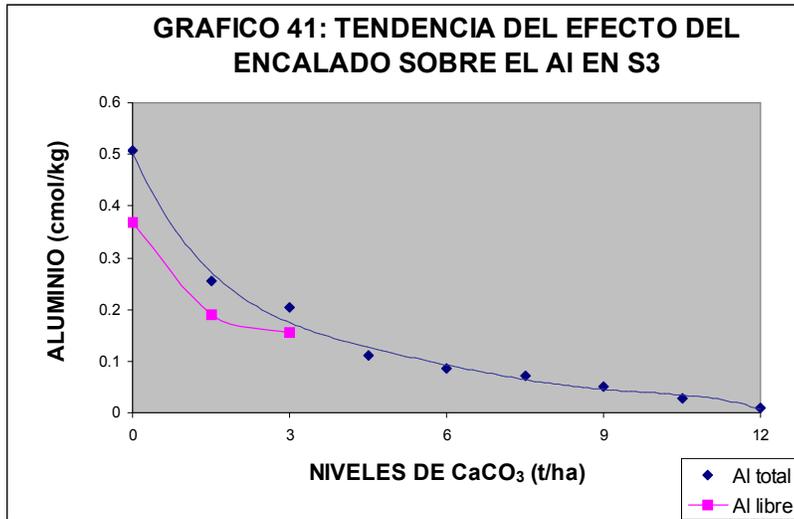
Un resumen del comportamiento tanto de pH, acidez intercambiable, aluminio total y rendimiento de materia seca en función del encalado para cada suelo estudiado se tiene en los gráficos 51 - 57.

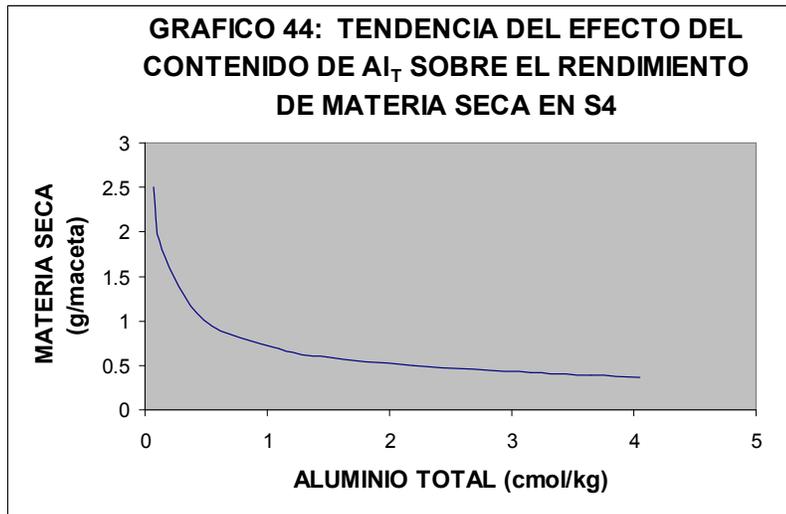
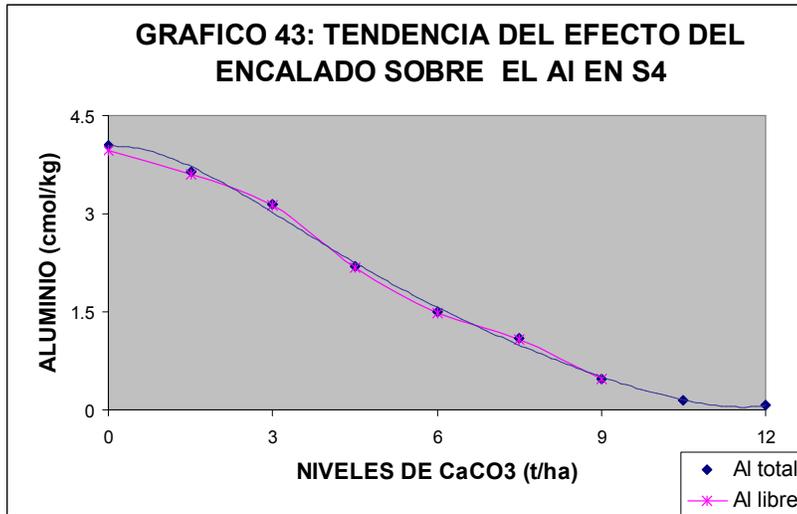
Si bien un suelo ácido es caracterizado por su acidez intercambiable $[Al^{+3} + H^+]$ y el pH; es interesante considerar que conociendo el contenido de Al_T (AAS) es factible determinar por diferencia la cantidad aproximada de H^+ intercambiable, para los suelos en estudio estos valores se pueden revisar las tablas 25 – 26. La correlación entre $[Al^{+3} + H^+]$ y Al_T es altamente significativa ($r = 0.924^{**}$) de la misma forma para pH y Al_T ($r = - 0.529^{**}$).

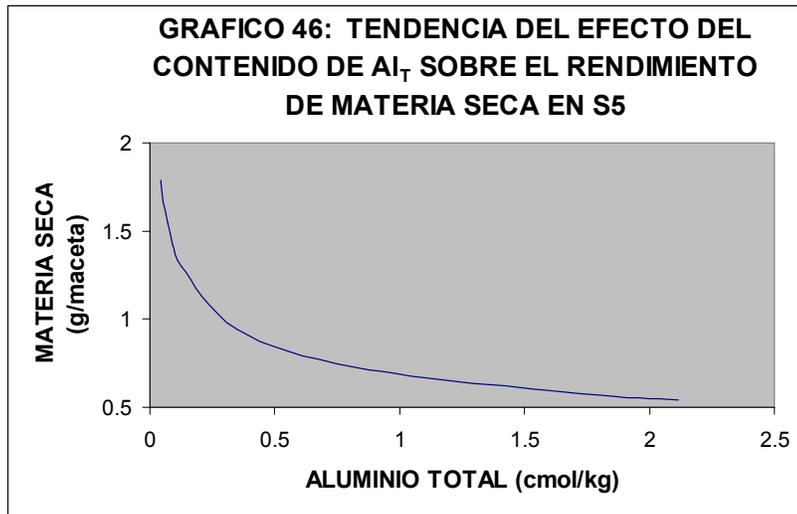
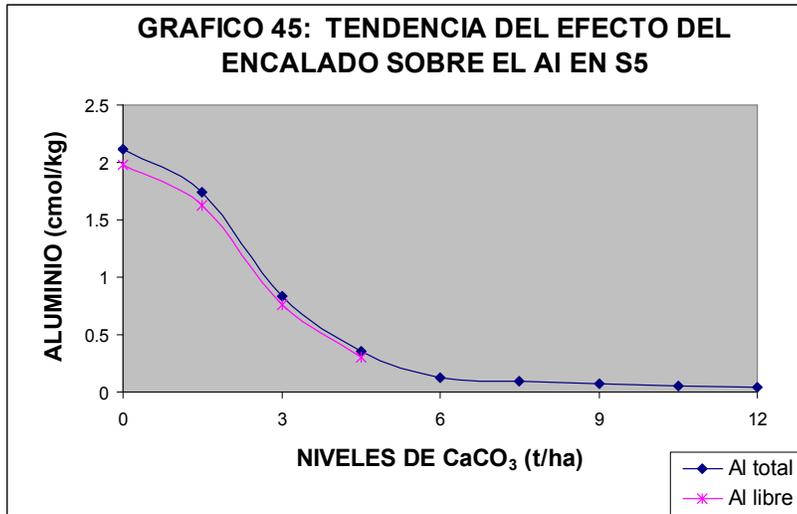


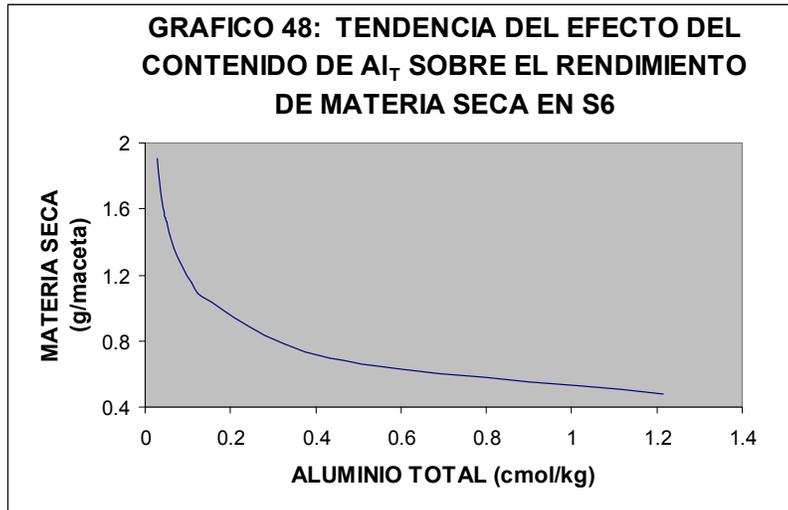
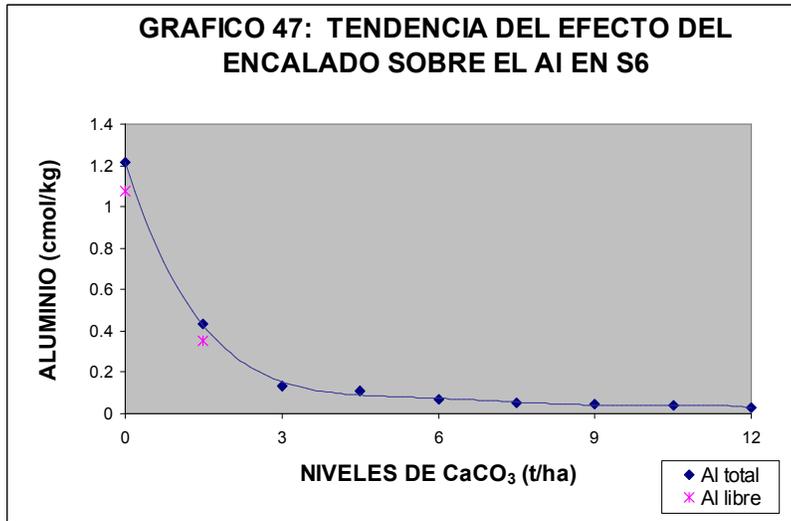


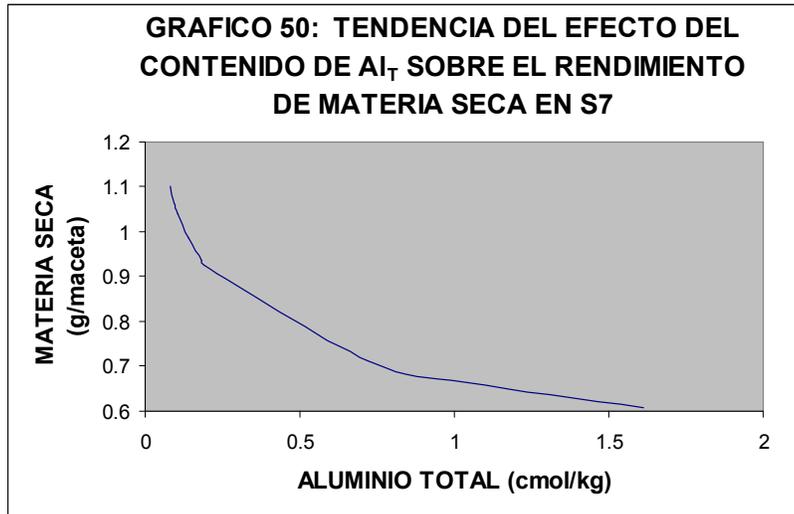
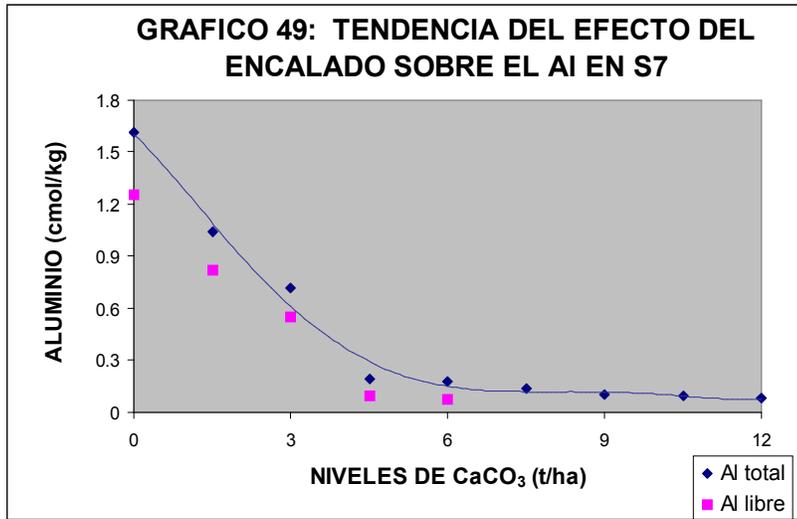




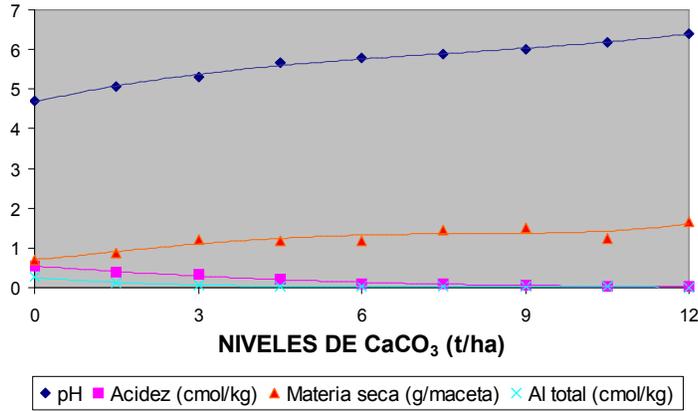




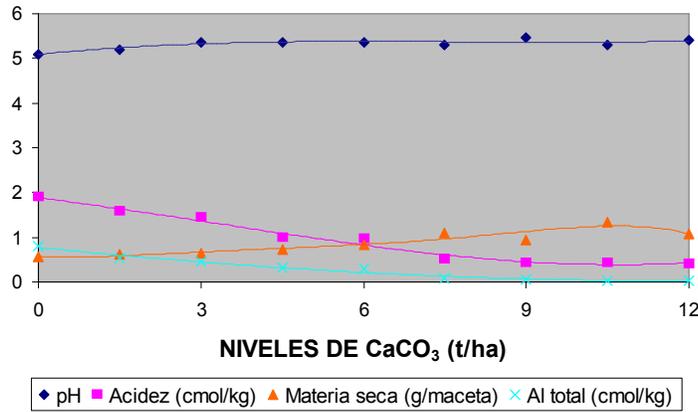




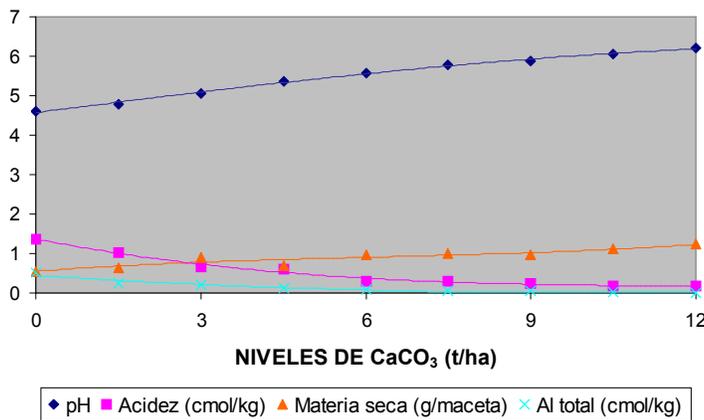
**GRAFICO 51: COMPORTAMIENTO DE S1
FRENTE AL ENCALADO**



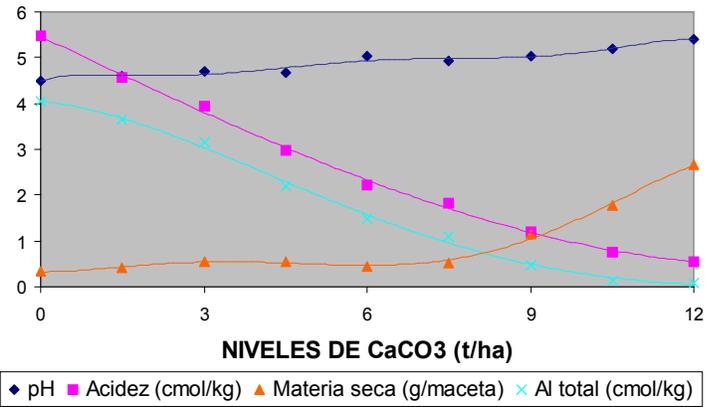
**GRAFICO 52: COMPORTAMIENTO DE S2
FRENTE AL ENCALADO**



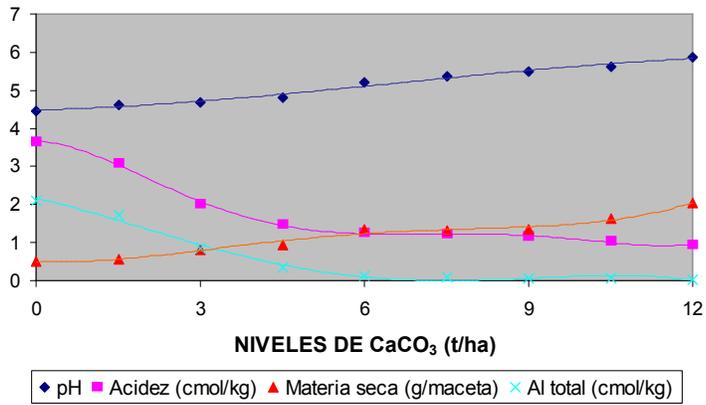
**GRAFICO 53: COMPORTAMIENTO DE S3
FRENTE AL ENCALADO**



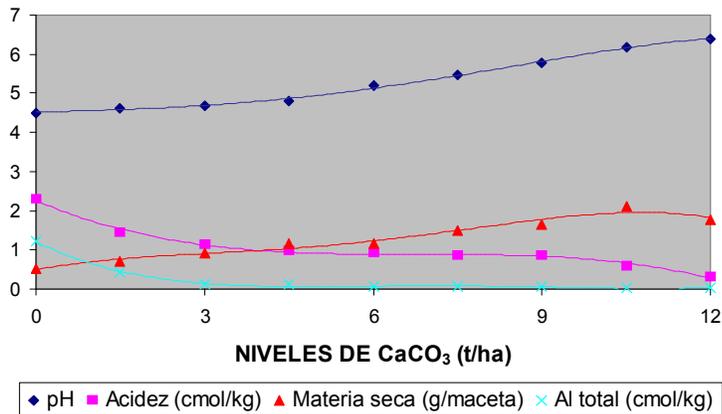
**GRAFICO 54: COMPORTAMIENTO DE S4
FRENTE AL ENCALADO**



**GRAFICO 55: COMPORTAMIENTO DE S5
FRENTE AL ENCALADO**



**GRAFICO 56: COMPORTAMIENTO DE S6
FRENTE AL ENCALADO**



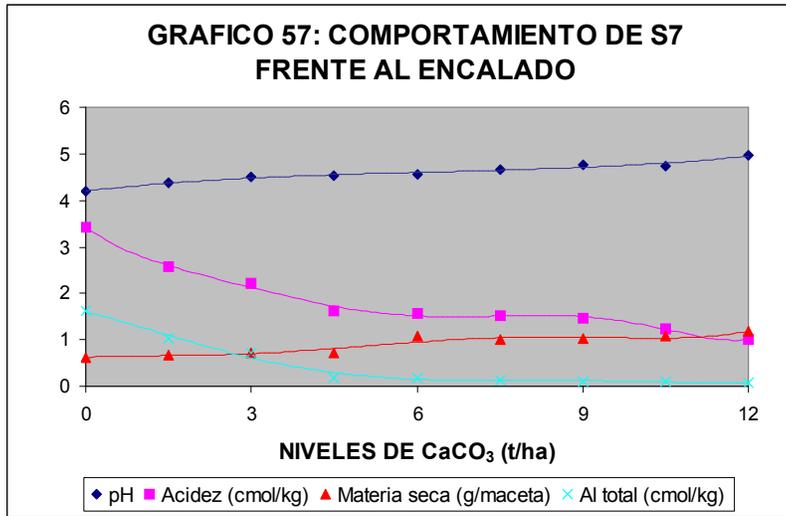


Tabla 25.- Comparación entre acidez intercambiable y aluminio total en suelos ácidos de origen volcánicos del Ecuador

CaCO ₃ (t/ha)	S1		S2		S3		S7	
	Al ⁺³ + H ⁺ (cmo/kg)	Al _T (cmol/kg)	Al ⁺³ + H ⁺ (cmo/kg)	Al _T (cmol/kg)	Al ⁺³ + H ⁺ (cmo/kg)	Al _T (cmol/kg)	Al ⁺³ + H ⁺ (cmo/kg)	Al _T (cmol/kg)
0.0	0.5450	0.2589	1.8970	0.8101	1.3620	0.5072	3.4363	1.6129
1.5	0.3893	0.1082	1.5724	0.5241	1.0425	0.2552	2.5650	1.0416
3.0	0.3185	0.0636	1.4488	0.4618	0.6753	0.2035	2.2022	0.7196
4.5	0.2148	0.0412	0.9901	0.3187	0.6020	0.1106	1.6171	0.1914
6.0	0.0890	0.0355	0.9622	0.2844	0.3103	0.0860	1.5685	0.1813
7.5	0.0880	0.0303	0.5047	0.0856	0.2929	0.0712	1.5288	0.1391
9.0	0.0718	0.0269	0.4356	0.0443	0.2385	0.0513	1.4577	0.1056
10.5	0.0414	0.0193	0.4414	0.0345	0.1921	0.0275	1.2448	0.0948
12.0	0.0290	0.0084	0.4080	0.0301	0.1717	0.0083	0.9993	0.0797

Nota: Para el cambio de unidades en la acidez intercambiable se consideró las densidades de cada suelo (S1 = 0.875, S2 = 0.725, S3 = 0.850, S7 = 0.725 g/ml).

Tabla 26.- Comparación entre acidez intercambiable y aluminio total en suelos ácidos de origen no volcánicos del Ecuador

CaCO ₃ (t/ha)	S4		S5		S6	
	Al ⁺³ + H ⁺ (cmo/kg)	Al _T (cmol/kg)	Al ⁺³ + H ⁺ (cmo/kg)	Al _T (cmol/kg)	Al ⁺³ + H ⁺ (cmo/kg)	Al _T (cmol/kg)
0.0	5.4697	4.0480	3.6533	2.1162	2.3034	1.2140
1.5	4.5539	3.6431	3.0912	1.7401	1.4313	0.4329
3.0	3.9464	3.1525	1.9977	0.8355	1.1381	0.1357
4.5	2.9659	2.1913	1.4822	0.3504	0.9919	0.1085
6.0	2.2177	1.4912	1.2640	0.1223	0.9030	0.0685
7.5	1.8237	1.0939	1.2119	0.0912	0.8706	0.0504
9.0	1.1954	0.4823	1.1519	0.0698	0.8640	0.0480
10.5	0.7487	0.1399	1.0346	0.0541	0.5932	0.0405
12.0	0.5579	0.0696	0.9542	0.0429	0.3119	0.0269

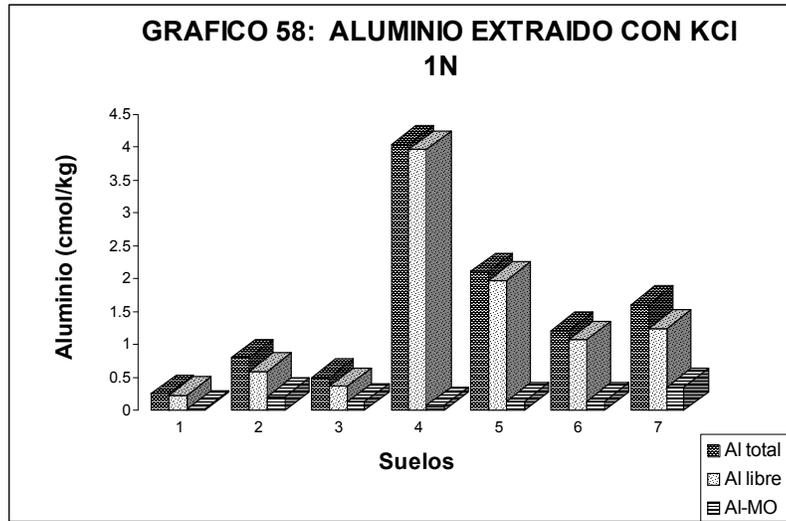
Nota: Para fines de cálculos se utilizaron las siguientes densidades; S4 = 0.875, S5 = 0.875, S6 = 0.875 g/ml).

3.3.3 DETERMINACION DE ALUMINIO LIGADO A LA MATERIA ORGANICA

Con una concentración de F_T 0.05 M y a pH 5.2 la modificación del método del electrodo selectivo de F para la determinación de Al⁺³ y de Al – MO respondió efectivamente hasta valores de 0.20 cmol de Al_T/kg de suelo (tabla 27), por debajo de estos valores el método se distorsiona por lo que no es factible especiar el Al en todos los niveles de encalado. Sin embargo, en aquellos suelos especiados se puede evidenciar que en la acidez intercambiable extraída con el KCl 1 N existe una cantidad considerable de Al - MO (gráfico 58); resultados que concuerdan con los obtenidos por Zapata (73).

Tabla 27.- Aluminio extraído con KCl 1 N en forma libre y ligado a la materia orgánica

SUELO	CaCO₃ (t/ha)	Al_{total} (cmol / kg)	Al_{libre} (cmol / kg)	Al-MO (cmol / kg)
S1	0	0.2589	0.2327	0.0262
S2	0	0.8101	0.5943	0.2156
	1.5	0.5241	0.4198	0.1043
	3.0	0.4618	0.3670	0.0948
	4.5	0.3187	0.2593	0.0594
	6.0	0.2844	0.2234	0.0610
S3	0	0.5072	0.3688	0.1384
	1.5	0.2552	0.1905	0.0647
	3.0	0.2035	0.1545	0.0490
S4	0	4.0480	3.9701	0.0779
	1.5	3.6431	3.5949	0.0482
	3.0	3.1525	3.1244	0.0281
	4.5	2.1913	2.1688	0.0225
	6.0	1.4912	1.4740	0.0172
	7.5	1.0939	1.0797	0.0142
	9.0	0.4823	0.4775	0.0048
S5	0	2.1162	1.9769	0.1393
	1.5	1.7401	1.6296	0.1105
	3.0	0.8355	0.7582	0.0773
	4.5	0.3504	0.3049	0.0455
S6	0	1.2140	1.0737	0.1403
	1.5	0.4329	0.3525	0.0804
S7	0	1.6129	1.2520	0.3609
	1.5	1.0416	0.8190	0.226
	3.0	0.7196	0.5522	0.1674
	4.5	0.1914	0.0984	0.0930
	6.0	0.1813	0.0768	0.1045



3.4 ESTUDIO DE ACIDEZ EN EL ENSAYO DE ENCALADO EN EL CAMPO

Los resultados de las determinaciones realizadas se hallan en la tabla 28 (anexo V) como media de tres repeticiones y las respectivas tendencias en los gráficos 59 - 61.

Los niveles de encalado guardan una correlación altamente significativa con el pH, $[Al^{3+} + H^+]$ y Al_T , como lo indican los respectivos coeficientes ($r = 0.974^{**}$, $r = -0.904^{**}$ y $r = -0.876^{**}$).

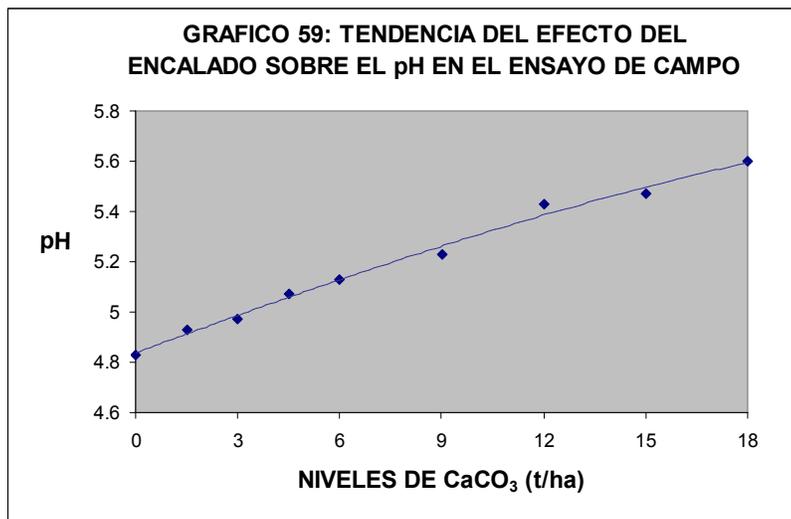
Con 9 t de cal/ha se ha logrado disminuir el 95 % del Al_T y el 83 % de acidez intercambiable, a partir de este nivel los decrementos conseguidos en estas dos variables no son considerables. Sin embargo, ya con 6 t de cal/ha el Al_T disminuye en un 81 % resultados muy similares a los obtenidos en el ensayo en invernadero con el mismo suelo (S3); es de suponer que la cal agrícola utilizada tuvo un poder neutralizante muy semejante al $CaCO_3$ de grado reactivo.

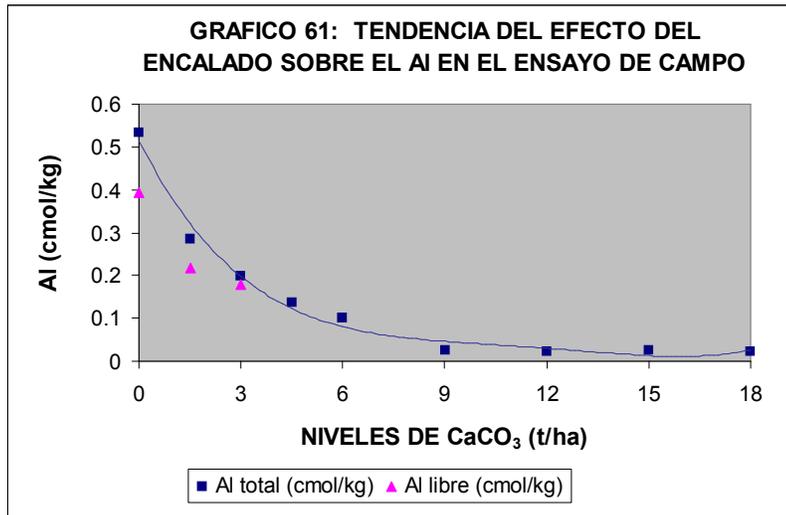
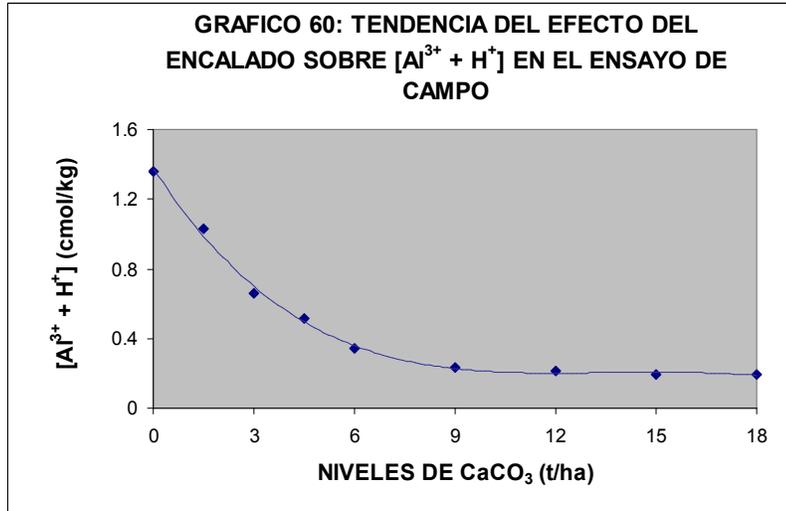
Como era de esperar siendo un suelo de origen volcánico muestra capacidad tampón, pues aún con el nivel más alto de encalado el pH no llega ni a un valor de 6. La relación

entre pH y acidez es inversa y altamente correlacionada ($r = - 0.833^{**}$), lo propio ocurre con el pH y el Al_T ($r = - 0.818^{**}$).

La diferencia entre el contenido de $[H^+ + Al^{+3}]$ y Al_T nos da el contenido aproximado de H^+ presente en la fase de intercambio.

Al especiar el Al_T intercambiable extraído con KCl 1 N se encontró aluminio ligado a la MO, por ejemplo en el primer tratamiento (suelo sin encalar) el 26 % está como Al - MO; sin embargo no fue factible especiar todos los tratamientos por la sensibilidad del método hecha referencia anteriormente.





CAPITULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

4.2 RECOMENDACIONES

CAPITULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

Considerando los objetivos planteados en ésta investigación se llegó a las siguientes conclusiones:

1. El encalado de suelos ácidos tanto volcánicos como no volcánicos del Ecuador disminuyó el contenido de Al_T , la acidez intercambiable, la disponibilidad de K y Mg; pero incrementó la CICE, el pH, la saturación de bases y el contenido de Ca.
2. La acidez intercambiable $[Al^{+3} + H^+]$ extraída del suelo con KCl 1N sobre estima la cantidad de aluminio libre (Al^{+3}) de características fitotóxicas presente en el mismo, ya que la solución de KCl 1 N es capaz de extraer Al en varias formas iónicas incluso ligado a la MO soluble; esta última forma de Al es susceptible de ser cuantificada a través de una especiación química por la modificación del método del electrodo selectivo de fluor, siempre que la concentración del Al_T intercambiable no sea inferior a 0.20 cmol/kg bajo las condiciones de laboratorio trabajadas en esta investigación.
3. Por la sensibilidad del método de especiación del Al, no es posible determinar requerimientos de cal a través del mismo; sin embargo, las curvas encontradas para el Al_T intercambiable extraído con KCl 1 N y analizado por AAS sí permiten determinar requerimientos de cal tanto en suelos de origen volcánico y no volcánico, encontrándose que dichos requerimientos de cal no son uniformes aún dentro de cada grupo de suelos.

4. Bajo condiciones de invernadero los mejores rendimientos de materia seca de cebada se obtuvo con los niveles más altos de encalado en todos los suelos ensayados.
5. Tratándose del mismo suelo (S3) el ensayo de campo muestra gran concordancia con los resultados obtenidos en el invernadero, lo que hace suponer que los datos para los demás suelos estudiados son perfectamente aplicables en el campo.

4.2 RECOMENDACIONES

Se recomienda lo siguiente:

1. Realizar la especiación del aluminio por métodos diferentes a la modificación del método del electrodo selectivo de fluor presentada por el Dr. Zapata y utilizado como base en esta investigación, para comparar fundamentalmente sensibilidades analíticas.
2. Mejorar la sensibilidad del método de especiación de Al aquí utilizado, trabajando sobre la etapa de complejación del aluminio con el fluor y más específicamente sobre el tipo de regulador de fuerza iónica y la solución tampón.
3. Ampliar los niveles de encalado en el ensayo de invernadero para evidenciar el efecto de sobre encalado, pues solamente en S2 y S6 se obtuvo una curva de rendimiento de materia seca con este comportamiento.

RESUMEN

En la presente investigación se evaluaron los requerimientos de cal en suelos ácidos del Ecuador, utilizando cuatro suelos de origen volcánico y tres no volcánicos.

En las muestras de suelo se realizó el análisis físico – químico para la caracterización, luego se incubaron con diferentes cantidades de carbonato de calcio [CaCO₃] grado reactivo. Terminada la incubación se sembró cebada como planta indicadora, para finalmente analizar algunas propiedades químicas y especiar el aluminio sobre los suelos encalados.

Para el estudio del aluminio fue necesario estandarizar la especiación del mismo a través de la modificación del método del electrodo selectivo de fluor.

Los resultados muestran que a nivel de invernadero los mejores rendimientos de materia seca de cebada se obtienen con los niveles más altos de encalado para todos los suelos estudiados. De otra parte; el encalado disminuyó el contenido de aluminio total intercambiable, la acidez intercambiable, la disponibilidad de potasio y magnesio; pero incrementó la CICE, el pH, la saturación de bases y el contenido de calcio. La acidez intercambiable extraída con solución de KCl 1 N sobre estima la cantidad de aluminio libre (Al⁺³) de características fitotóxicas, ya que esta solución es capaz de extraer varias formas iónicas de aluminio incluso ligado a la materia orgánica soluble; esta última puede ser cuantificada a través de la modificación del método del electrodo selectivo de fluor, siempre que la concentración de aluminio total no sea inferior a 0.2 cmol/kg bajo las condiciones de laboratorio trabajadas en esta investigación.

Los requerimientos de cal para suelos ácidos volcánicos y no volcánicos guardan relación directa con la cantidad de aluminio total intercambiable; para S1, S3, y S5 se requieren 6 t de CaCO₃/ha para precipitar la mayoría de aluminio y alcanzar buenos

rendimientos; mientras para S2 se requiere 9.5 t/ha, para S6 10.5 t/ha, para S7 y S4 12 t/ha. El estudio de acidez y aluminio del ensayo de encalado en el campo muestra gran concordancia con los resultados obtenidos en el invernadero.

Se recomienda especiar el aluminio por métodos diferentes al utilizado, fundamentalmente para comparar sensibilidades analíticas; así como también mejorar la sensibilidad del método aquí estandarizado, trabajando sobre la etapa de complejación del aluminio con el fluor y más específicamente sobre el tipo de regulador de fuerza iónica y solución tampón. A nivel de invernadero convendría ampliar los niveles de encalado para evidenciar el efecto de sobre encalado.

SUMMARY

In this investigation the requeriment of lime was valued for acid soils from Ecuador, four volcanic and three no volcanic were used.

The analysis physical – chemistry of soils was realized for the characterization, then the soils were limed with different quantity of the CaCO_3 reactive grade. The incubation was finished and the barley was sowed. Too were analized some chemistry propertys and the aluminium was speciated in the soils limed.

For the investigation of the aluminium, was speciated utilizing the modification of the method the fluoride –sensitive electrode.

In the hothouse, the results show that the best weariness of dry matter for the barley was obtained with the more high levels of lime for all the soils studied. With the limed decreased the total interchangeable aluminium, the interchangeable acidity, the availability of potassium and magnesium; but increased the CICE, the pH, the saturation of bases and the availability of calcium. The interchangeable acidity extracted with KCl 1 N upon value the free phytotoxic aluminium (Al^{+3}), because this solution extract many ionics forms of the aluminium like the organically complexed forms of aluminium. The speciation of aluminium for the modification of the method the fluoride – sensitive electrode permitted to measure the organically complexed forms of aluminium, but if the total aluminium is upon the 0.2 cmol/kg with the conditions of the laboratory in this investigation.

The need of lime for acid volcanic and no volcanic soils have a high correlation with the total interchangeable aluminium; S1, S3 and S5 need 6 t/ha for to precipite the majority of the aluminium and to obtain good yeild; S2 need 9.5 t/ha, S6 10.5 t/ha, S7

and S4 12 t/ha. The study of acidity and aluminium of the experiment in the camp show grand correlation with the results of the hothouse.

Is necessary to spice the aluminium with other different methods for to compare analytical sensibility, too is necessary to improve the sensibility of the modification of the method the fluoride – sensitive electrode, working in the complexation for the aluminium with the fluoride and more on the type the buffer and ionic strength regulating. The experiment of hothouse could need to amplify the levels of lime for to observe the upon limed efect.

ANEXOS

ANEXO I: TECNICAS DE ANALISIS FISICO - QUIMICO DE SUELOS

DETERMINACION DE TEXTURA (METODO DE BOUYOUCOS MODIFICADO)

PRINCIPIO ANALITICO: El método se basa en la diferente velocidad de sedimentación de las partículas sólidas, que caen dentro de un fluido viscoso. La cantidad de sólidos se determina midiendo la densidad de la suspensión por medio de un hidrómetro especial en intervalos adecuados. La densidad disminuye a medida que las partículas sólidas se van sedimentando.

PROCEDIMIENTO:

- Se pesa 5.0 g de suelo y molido, añadir 40 ml de NaOH 0.1 N (floculante). Se deja en reposo por 24 horas.
- Terminado el reposo se agita la muestra durante 10 minutos, añadiendo agua hasta los 2/3 del volumen del vaso de agitación.
- Se trasvasa la muestra a una probeta de Bouyoucos y se afora a 1000 ml procurando que no quede en el frasco restos de suelo.
- Se agita el contenido por 20 seg y se deja en reposo 40 seg. Se hace la primera lectura con el hidrómetro de Bouyoucos.
- Se deja en reposo 2 horas y se toma la segunda lectura con el hidrómetro después de 40 seg de colocado el mismo.

CALCULOS:

$$\% \text{ Arena} = 100 - (1^{\text{ra}} \text{ lectura} \times 2)$$

$$\% \text{ Arcilla} = 2^{\text{da}} \text{ lectura} \times 2$$

$$\% \text{ Limo} = 100 - (\% \text{ Arena} + \% \text{ Arcilla})$$

Con los porcentajes calculados, se determina la textura del suelo de acuerdo al triángulo de texturas.

DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE CAMPO

PRINCIPIO ANALITICO: La capacidad de campo es el contenido de humedad de un suelo previamente saturado, luego de haber drenado de 24 a 48 horas de acuerdo a la textura.

PROCEDIMIENTO:

- Se pesa en un embudo 100 g de suelo, el fondo del embudo deberá estar previamente humedecido.
- Se humedece lentamente el suelo hasta que empiece a percolar en el fondo del embudo.
- Se deja percolar por 24 horas y se pesa el embudo con el suelo luego del percolado; por diferencia se obtiene el agua retenida por el suelo a capacidad de campo.

DETERMINACION DE pH

PRINCIPIO ANALITICO: El pH es medido potenciométricamente, luego de haber puesto en contacto un suelo con agua destilada, agitación y reposo.

PROCEDIMIENTO:

- Se toma 20 ml de suelo y se agrega 50 ml de agua; se agita por 5 min. Se deja en reposo por 30 min, luego se lee en el aparato previamente estandarizado. La lectura es tomada mientras se agita la mezcla.

DETERMINACION DE ACIDEZ INTERCAMBIABLE

PRINCIPIO ANALITICO: El ion Al^{+3} así como H^{+} son susceptibles de ser extraídos del suelo con una solución 1 N de una sal de ácido fuerte como lo es el KCl. Una vez extraídos dichos iones son dosificados por titulación directa con una solución de NaOH.

Los meq consumidos en la titulación constituyen la acidez intercambiable del suelo analizado.

PROCEDIMIENTO:

- A 2.5 gramos de suelo se agrega 25 ml de KCl 1 N y luego de agitar por 10 min se filtra.
- Se toma una alícuota de 10 ml del filtrado y se lleva a un volumen de 20 ml utilizando para el efecto agua destilada y desmineralizada.
- Se agrega de 3 a 5 gotas de fenolftaleína (0.1 % en etanol del 96 %) y se titula con NaOH 0.01 N.

CALCULOS :

Acidez intercambiable [meq/100 ml suelo] = $V \times F$; donde :

V = Volumen de NaOH 0.01 N consumidos en la titulación

f = Factor de corrección de la normalidad del NaOH

DETERMINACION DE MATERIA ORGANICA (METODO DE WALKLEY Y BLACK)

PRINCIPIO ANALITICO: Oxidación en frío del carbón por un exceso de dicromato de potasio en medio sulfúrico. Después, dosificación del dicromato no consumido con la sal de Morh.

PROCEDIMIENTO:

- Se pesa de 0.1 a 0.5 g de suelo molido y tamizado (0.1 g cuando el contenido de MO es alto y 0.5 g cuando es bajo).
- Se agrega 5 ml de dicromato de potasio 1 N, 10 ml de ácido sulfúrico al 97 % y se agita por un min. Se deja en reposo durante 30 min. Luego de este tiempo se agrega 100 ml de agua, 5 ml de ácido fosfórico al 85 % y 10 ó 15 gotas de

difenilamina; se titula el exceso de dicromato de potasio por medio de una solución de sulfato ferroso 0.5 N. El viraje es de azul a verde.

Se debe realizar un blanco, para el efecto se utiliza dicromato de potasio previamente secado.

CALCULOS:

$$\% \text{ MO} = \frac{(V_0 - V) \times N \times 0.003 \times 1.72 \times 1.1}{\text{PM}} \times 100; \text{ donde :}$$

V_0 = Volumen de sulfato ferroso consumido con el blanco

V = Volumen de sulfato ferroso consumido con la muestra

0.003 = Peso químico equivalente de carbono

1.72 = Constante de conversión de carbono a materia orgánica

1.1 = Error de conversión (10 %)

PM = Cantidad de suelo pesado

SOLUCION EXTRACTANTE PARA ANALISIS DE MACRO Y MICROELEMENTOS (METODO DE CAROLINA DEL NORTE / Dr. Hunter).

La muestra se extrae con una solución de NaHCO_3 a pH 8.5 (OLSEN). Este método es adecuado para suelos calcáreos, alcalinos o neutros que contienen fosfatos de calcio, porque la concentración de Ca es disminuida por precipitación de CaCO_3 .

El procedimiento también puede ser aplicado a suelos ácidos porque el carbonato transformado disminuye la solubilidad del Al y Fe.

PROCEDIMIENTO:

Se pesan 420 gramos de NaHCO_3 , 37.2 gramos de EDTA y 1 gramos de Superfloc 127 y se disuelve en agua cada uno de los reactivos en forma separada. Luego se mezcla las tres soluciones y se afora a 10 litros con agua.

DETERMINACION DE FOSFORO

PRINCIPIO ANALITICO: El complejo azul de fosfomolibdeno se forma por reacción del ion ortofosfato con el ion molibdato en medio ácido. El ácido ascórbico reduce parcialmente el complejo formado y genera el color azul.

Solución A reactivo concentrado

- Se disuelve 1 g tartrato de potasio y antimonio en 400 ml de agua. Se añade 165 ml de ácido sulfúrico concentrado.
- En 300 ml de agua destilada, se disuelve 7.5 g de molibdato de amonio.
- Cuando la solución de ácido de antimonio se ha enfriado, se añade la solución de molipdato de amonio y se afora a 1000 ml.

La solución es sensible a la temperatura y a la luz, por lo que se la deberá guardar en refrigeración.

Solución B, reactivo de color

Se diluye 1 g de goma de acacia, 1 g de ácido ascórbico y 150 ml de solución A en 1000 ml de agua.

Solución patrón de fósforo

Se pesa 4.39 g de fósforo diácido de potasio, se disuelve en agua y se afora a 1000 ml con agua. Se toma 12 ml de ésta solución y se lleva a 1000 ml con la solución extractante (OLSEN).

PROCEDIMIENTO:

- Se coloca 2.5 ml de suelo y 25 ml de solución extractante (OLSEN), se agita por 10 min a 400 rpm.
- A 2 ml de alícuota de filtrado se añade 8 ml de agua, 10 ml de reactivo de color B y se deja en reposo por 1 hora.

- Se hace la curva de calibración usando como blanco la solución OLSEN y como punto alto la solución patrón de fósforo.
- Se lee las absorbancias a 680 nm.

DETERMINACION DE POTASIO, CALCIO Y MAGNESIO

PRINCIPIO ANALITICO: Los elementos K, Ca, Mg en solución son atomizados en la llama acetileno - aire, lo cual permite que los mismos absorban la radiación emitida por una lámpara específica para cada tipo de elemento analizado. La absorción es proporcional al número de átomos presentes en la solución. El óxido de lantano es usado para evitar las interferencias de carácter químico.

PROCEDIMIENTO:

- A 2.5 ml de suelo se agrega 25 ml de solución extractante, se agita por 10 min y se filtra.
- A 1 ml de filtrado se añade 9 ml de agua y 15 ml de solución de La_2O_3 al 10 %.
- Se hace la curva de calibración para lo cual como punto blanco se usa la solución extractante y como punto alto de concentración una solución de 50 - 250 - 50 ppm de K, Ca y Mg respectivamente.
- Se realiza las lecturas en el espectrofotómetro de absorción atómica.

ESTUDIOS DE ADSORCION O CURVAS DE FIJACION DE P, K, Cu, Mn, Y Zn (METODO DE HUNTER)

PRINCIPIO: El cambio o reactividad de los elementos del suelo (adsorción) afecta la disponibilidad de los mismos para las plantas; no sólo al añadir un elemento, sino también de los ya presentes en el suelo. Si se añaden varios niveles de los elementos nutritivos en solución a la muestra de suelo, provocando una condición anaeróbica en la muestra por 4 días, se permitirá que los elementos reaccionen con el suelo bajo

condiciones de humedad hasta la sequedad; lo cual estima en un corto tiempo las reacciones que se llevan a cabo cuando sucede a nivel del campo. Pudiendo determinar, los niveles de fijación de dichos elementos nutritivos en los suelos analizados.

PROCEDIMIENTO:

Solución A

Se disuelve 7.2 g de cloruro de manganeso, 2.14 g de cloruro de cobre y 3.34 g de cloruro de zinc en agua en forma individual. Se mezcla las tres soluciones y se aforan a 1000 ml con agua.

Solución B

Se disuelve 6.15 g de fosfato diácido de potasio en agua.

- Se agrega 100 ml de la solución A a la anterior solución y se afora a 2000 ml con agua destilada. La solución resultante contendrá 700, 40, 100, 80 $\mu\text{g/ml}$ y 2.27 meq/100 ml de P, Cu, Mn, Zn y K respectivamente.
- Se toma 5, 10, 20, 40 y 80 ml de la solución B y se afora a 100 ml cada alícuota.
- A 2.5 ml de suelo se agrega 2.5 ml de cada dilución anteriormente preparada, se trabaja por duplicado y como blanco se usa agua destilada. Se agita los frascos y se los deja destapados en un lugar libre de polvo hasta que su contenido esté seco, lo cual ocurre generalmente en 3 o 4 días.
- Después que las muestras se han secado al aire, se hace una extracción con solución OLSEN y se analiza los elementos en el filtrado respectivo.
- Se construyen gráficas para cada elemento, en X la cantidad de elemento agregado y en Y la cantidad de elemento extraído.
- Estas curvas de adsorción se utilizan para determinar la cantidad de elementos a agregar en los estudios de invernadero.

DETERMINACION DE CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

PRINCIPIO ANALITICO: La CIC de un suelo es la cantidad de cationes que pueden situarse en sus posiciones de intercambio, expresada en meq/100 g de suelo. Es una característica del suelo que depende de su composición química, fundamentalmente de las arcillas y de la MO. Uno de los métodos utilizados para la determinación de la CIC es el del BaCl_2 . En este método los iones del suelo son extraídos con una solución de BaCl_2 , con el fin de reemplazar todos los cationes por Ba. Posteriormente se sustituye el Ba fijado por Mg, mediante una solución de MgSO_4 . La determinación del Mg invertido en reemplazar al Ba por valoración del Mg presente en una alícuota del extracto obtenido con la solución de MgSO_4 , nos permite calcular la CIC.

PROCEDIMIENTO:

- Se pesan en un tubo de centrifuga limpio, dos g de suelo.
- Se añade 20 ml de cloruro de bario 0.1 M (24.428 g BaCl_2 /l) y se agita por 2 horas.
- Se centrifuga por 10 min, se saca el sobrenadante y se filtra; en el filtrado se analiza Ca, Mg, K y Na, expresar estos resultados en meq/100 g suelo.
- Se añade 20 ml de cloruro de bario 0.002 M (0.4886 g/l), se agita por 1 hora y se centrifuga por 10 min; se descarta el sobrenadante.
- Se repete el paso anterior dos veces más.
- Se añade 20 ml de sulfato de magnesio 0.01 M (2.4648 g/l = 243.12 ppm Mg). Se agita toda la noche y se centrifuga por 5 min.
- Se determina el contenido de Mg en el sobrenadante y en la solución 0.01 M de sulfato de magnesio, para establecer la diferencia.

CALCULOS:

$$\text{CIC (meq/100 g)} = \frac{\text{Diferencia x 10}}{121.56}$$

$$\% \text{ Saturación de Bases} = \frac{\text{Suma de bases (Ca}^{+2}, \text{Mg}^{+2}, \text{K}^{+}, \text{Na}^{+})}{\text{CIC}} \times 100$$

$$\text{CICE (meq/100 g)} = (\text{H}^{+} + \text{Al}^{+3} + \text{K}^{+} + \text{Mg}^{+2} + \text{Ca}^{+2})$$

**ANEXO II: CONSTANTES DE ESTABILIDAD UTILIZADAS EN EL
CALCULO DE ESPECIACION DEL ALUMINIO**

Reacciones de complejación	log K	ΔZ^2	log °K
$Al^{+3} + F^- = AlF^{+2}$	6.980	6	6.526
$Al^{+3} + 2F^- = AlF_2^+$	12.6	10	11.844
$Al^{+3} + 3F^- = AlF_3$	16.7	12	15.793
$Al^{+3} + 4F^- = AlF_4^-$	19.0	12	18.093
$Al^{+3} + 5F^- = AlF_5^{-2}$	20.9	10	20.144
$Al^{+3} + 6F^- = AlF_6^{-3}$	20.9	6	20.446

Fuente: log K (36)

ΔZ^2 , log °K (calculados por el autor, para soluciones de 85 mS/m³ de conductividad eléctrica).

ANEXO III: CALCULO DEL ALUMINIO LIGADO A LA MATERIA ORGANICA PARA SI

DATOS:

$$Al_T \text{ (en el suelo)} = 0.2589 \text{ cmol/kg} = 2.2657 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$Al_T \text{ (en la alicuta a complejar)} = 9.098 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$F_T = 0.04877 \text{ M}$$

$$F^- \text{ (detectado por el electrodo)} = 0.04742 \text{ M}$$

$$pH = 5.15$$

$$HF = 9.51 \times 10^{-4} \text{ M} \text{ (Kd} = 3.53 \times 10^{-4} \text{)}$$

CALCULOS:

$$[Al-F] = [F_T] - [F^-] - [HF] = 3.9899 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[Al^{+3}] = \frac{[Al-F]}{{}^cK_1 [F^-] + 2{}^cK_2 [F^-]^2 + 3{}^cK_3 [F^-]^3 + 4{}^cK_4 [F^-]^4 + 5{}^cK_5 [F^-]^5 + 6{}^cK_6 [F^-]^6}$$

$$[Al^{+3}] = 1.8721 \times 10^{-18} \text{ M}$$

$$[AlF^{+2}] = {}^cK_1 [Al^{+3}][F^-] = 2.98 \times 10^{-13} \text{ M}$$

$$[AlF_2^+] = {}^cK_2 [Al^{+3}][F^-]^2 = 2.94 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$[AlF^{+2}] = {}^cK_3 [Al^{+3}][F^-]^3 = 1.24 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[AlF^{+2}] = {}^cK_4 [Al^{+3}][F^-]^4 = 1.17 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[AlF^{+2}] = {}^cK_5 [Al^{+3}][F^-]^5 = 6.25 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[AlF^{+2}] = {}^cK_6 [Al^{+3}][F^-]^6 = \underline{5.94 \times 10^{-6} \text{ M}}$$

$$8.14 \times 10^{-5} \text{ M} = [Al_{libre}] = 0.2327 \text{ cmol/kg}$$

$$[Al-MO] = [Al_T] - [Al_{libre}] = 0.02619 \text{ cmol/kg}$$

ANEXO IV: ADEVA PARA LAS VARIABLES EN ESTUDIO

Rendimiento de Materia Seca

Fuente de variación	G L	C M	F c
Repetición	2	0.11	1.49 NS
Tratamientos	62	0.63	8.33**
Tipos de suelo	(6)	0.84	11.06**
S vol. Vs S no vol.	1	1.10	14.61**
S1 Vs S3	1	1.40	18.50**
S2 Vs S7	1	0.01	0.11 NS
S1, S3 Vs S2, S7	1	0.86	11.31**
S5 Vs S6	1	0.15	1.99 NS
S5, S6 Vs S4	1	1.54	20.36**
Niveles de carbonato de calcio	8	2.89	37.94**
Tipos de suelo x niveles de carbonato de calcio	48	0.23	2.96**
Error	126	0.08	

C V = 26.57 %

pH

Fuente de variación	G L	C M	F c
Repetición	2	0.23	29.45**
Tratamientos	62	0.92	115.75**
Tipos de suelo	(6)	3.60	312.49**
S vol. Vs S no vol.	1	0.96	121.02**
S1 Vs S3	1	0.46	58.26**
S2 Vs S7	1	7.19	904.47**
S1, S3 Vs S2, S7	1	10.39	1307.74**
S5 Vs S6	1	0.60	75.72**
S5, S6 Vs S4	1	2.02	254.51**
Niveles de carbonato de calcio	8	3.47	300.56**
Tipos de suelo x niveles de carbonato de calcio	48	0.16	13.84**
Error	126	0.01	

C V = 2.06 %

Acidez titulable

Fuente de variación	G L	C M	F c
Repetición	2	0.048	2.07 NS
	62	3.920	167.49**
Tratamientos			
Tipos de suelo	(6)	18.84	791.58**
S vol. Vs S no vol.	1	38.99	1665.88**
S1 Vs S3	1	1.60	68.14**
S2 Vs S7	1	10.54	450.54**
S1, S3 Vs S2, S7	1	28.83	1231.95**
S5 Vs S6	1	6.87	293.52**
S5, S6 Vs S4	1	26.21	1120.00**
Niveles de carbonato de calcio	8	11.19	470.07**
Tipos de suelo x niveles de carbonato de calcio	48	0.84	35.44**
Error	126	0.02	

C V = 12.05 %

Aluminio Total

Fuente de variación	G L	C M	F c
Repetición	2	0.002	2.69 NS
Tratamientos	62	2.30	2544.99**
Tipos de suelo	(6)	9.72	10487.49**
S vol. Vs S no vol.	1	19.12	21186.02**
S1 Vs S3	1	0.09	98.03**
S2 Vs S7	1	0.41	456.48**
S1, S3 Vs S2, S7	1	1.96	2168.29**
S5 Vs S6	1	1.81	2007.06**
S5, S6 Vs S4	1	34.93	38699.83**
Niveles de carbonato de calcio	8	5.60	6045.09**
Tipos de suelo x niveles de carbonato de calcio	48	0.82	882.82**
Error	126	0.001	

C V = 5.90 %

Potasio

Fuente de variación	GL	CM	Fc
Repetición	2	0.02	4.42*
Tratamientos	62	0.08	18.84**
Tipos de suelo	(6)	0.58	125.57**
S vol. Vs S no vol.	1	0.65	148.63**
	1	0.12	27.00**
S1 Vs S3			
S2 Vs S7	1	0.31	71.60**
S1, S3 Vs S2, S7	1	1.50	341.78**
S5 Vs S6	1	0.26	59.63**
S5, S6 Vs S4	1	0.64	145.71**
Niveles de carbonato de calcio	8	0.16	34.06**
Tipos de suelo x niveles de carbonato de calcio	48	0.01	1.71**
Error	126	0.005	

C V = 20.27 %

Calcio

Fuente de variación	GL	CM	Fc
Repetición	2	1.38	1.84 NS
Tratamientos	62	56.35	75.09**
	(6)	138.56	182.22**
Tipos de suelo			
S vol. Vs S no vol.	1	9.13	12.17**
S1 Vs S3	1	43.85	58.43**
S2 Vs S7	1	5.01	6.68*
S1, S3 Vs S2, S7	1	217.63	289.99**
S5 Vs S6	1	11.29	15.04**
S5, S6 Vs S4	1	544.46	725.50**
Niveles de carbonato de calcio	8	323.04	424.82**
Tipos de suelo x niveles de carbonato de calcio	48	1.63	2.14**
Error	126	0.76	

C V = 8.72 %

Magnesio

Fuente de variación	G L	C M	F c
Repetición	2	0.03	2.54 NS
Tratamientos	62	0.15	15.14**
Tipos de suelo	(6)	0.94	93.44**
S vol. Vs S no vol.	1	1.09	111.16**
S1 Vs S3	1	0.03	2.95 N S
S2 Vs S7	1	0.001	0.08 N S
S1, S3 Vs S2, S7	1	0.49	49.54**
S5 Vs S6	1	0.12	12.10**
S5, S6 Vs S4	1	3.90	398.51**
Niveles de carbonato de calcio	8	0.30	30.06**
Tipos de suelo x niveles de carbonato de calcio	48	0.02	2.40**
Error	126	0.01	

C V = 9.14 %

Fósforo

Fuente de variación	G L	C M	F c
Repetición	2	5.05	0.31 N S
Tratamientos	62	43.81	2.70**
Tipos de suelo	(6)	218.63	13.62**
S vol. Vs S no vol.	1	365.45	22.51**
S1 Vs S3	1	40.18	2.48 N S
S2 Vs S7	1	357.64	22.03**
S1, S3 Vs S2, S7	1	132.25	8.15**
S5 Vs S6	1	103.86	6.40*
S5, S6 Vs S4	1	312.42	19.24**
Niveles de carbonato de calcio	8	28.89	1.80 N S
Tipos de suelo x niveles de carbonato de calcio	48	24.45	1.52*
Error	126	16.06	

C V = 12.37 %

CICE

Fuente de variación	G L	C M	F c
Repetición	2	0.16	0.29 N S
Tratamientos	62	55.61	104.47**
	(6)	104.79	199.10**
Tipos de suelo			
S vol. Vs S no vol.	1	36.30	68.20**
S1 Vs S3	1	56.77	106.66**
S2 Vs S7	1	1.31	2.46 N S
S1, S3 Vs S2, S7	1	41.65	78.25**
S5 Vs S6	1	5.57	10.46**
S5, S6 Vs S4	1	487.14	915.13**
Niveles de carbonato de calcio	8	324.13	615.83**
Tipos de suelo x niveles de carbonato de calcio	48	4.72	8.96**
Error	126	0.53	

C V = 5.24 %

Saturación de bases

Fuente de variación	G L	C M	F c
Repetición	2	41.96	2.26 N S
Tratamientos	62	1859.04	100.03**
Tipos de suelo	(6)	4030.83	212.63**
S vol. Vs S no vol.	1	224.70	12.09**
S1 Vs S3	1	2420.04	130.21**
S2 Vs S7	1	39.20	2.11 N S
	1	112.75	6.07*
S1, S3 Vs S2, S7			
S5 Vs S6	1	38.02	2.05 N S
S5, S6 Vs S4	1	21350.28	1148.75**
Niveles de carbonato de calcio	8	10617.93	560.12**
Tipos de suelo x niveles de carbonato de calcio	48	127.75	6.74**
Error	126	18.96	

C V = 6.08 %

ANEXO V: TABLAS DE RESULTADOS

Tabla 9.- Variación del pH en función del encalado con CaCO₃, 15 días después de la incubación

CaCO ₃ (t/ha)	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
0.0	4.70	5.10	4.60	4.50	4.47	4.50	4.20
1.5	5.07	5.20	4.80	4.60	4.63	4.63	4.37
3.0	5.30	5.37	5.07	4.70	4.67	4.77	4.50
4.5	5.67	5.37	5.37	4.67	4.80	5.13	4.53
6.0	5.80	5.37	5.57	5.03	5.20	5.20	4.57
7.5	5.87	5.30	5.80	4.93	5.37	5.47	4.67
9.0	6.00	5.47	5.87	5.03	5.50	5.77	4.77
10.5	6.20	5.30	6.07	5.20	5.63	6.17	4.73
12.0	6.40	5.40	6.20	5.40	5.87	6.40	4.97

Tabla 10.- Variación de [Al³⁺+ H⁺] en función del encalado con CaCO₃, 15 días después de la incubación

CaCO ₃ (t/ha)	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
	(meq/100 ml)						
0.0	0.93	2.55	2.02	11.87	6.90	4.14	4.83
1.5	0.53	1.90	1.32	10.36	5.75	2.01	3.37
3.0	0.39	1.72	0.92	8.97	3.21	1.23	2.64
4.5	0.26	1.18	0.70	6.43	1.91	1.03	1.45
6.0	0.14	1.11	0.41	4.55	1.32	0.91	1.40
7.5	0.13	0.49	0.37	3.51	1.22	0.85	1.31
9.0	0.11	0.38	0.29	1.89	1.13	0.84	1.21
10.5	0.07	0.37	0.21	0.90	1.00	0.59	1.04
12.0	0.04	0.34	0.16	0.61	0.91	0.32	0.84

Tabla 11.- Rendimiento de materia seca de cebada en función del encalado sobre suelos ácidos del Ecuador (ensayo de invernadero)

CaCO ₃ (t/ha)	Materia seca (g/maceta de 400 ml)						
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
0	0.69	0.57	0.56	0.33	0.50	0.52	0.62
1.5	0.89	0.62	0.64	0.42	0.58	0.69	0.67
3.0	1.20	0.64	0.90	0.54	0.81	0.91	0.72
4.5	1.18	0.73	0.71	0.56	0.95	1.16	0.72
6.0	1.19	0.84	0.97	0.44	1.35	1.17	1.07
7.5	1.44	1.09	1.00	0.53	1.33	1.51	1.00
9.0	1.52	0.95	0.97	1.14	1.35	1.65	1.03
10.5	1.24	1.35	1.13	1.77	1.64	2.10	1.07
12.0	1.66	1.06	1.23	2.66	2.04	1.78	1.18

Tabla 12.- Variación del potasio con el encalado

CaCO ₃ (t/ha)	Potasio (meq/100 ml suelo)						
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
0	0.30	0.47	0.16	0.51	0.57	0.75	0.63
1.5	0.22	0.36	0.15	0.43	0.49	0.73	0.58
3.0	0.21	0.40	0.14	0.35	0.47	0.60	0.54
4.5	0.28	0.40	0.15	0.27	0.42	0.55	0.54
6.0	0.22	0.34	0.11	0.29	0.39	0.49	0.49
7.5	0.16	0.24	0.08	0.25	0.30	0.45	0.47
9.0	0.18	0.29	0.08	0.13	0.34	0.44	0.32
10.5	0.18	0.19	0.11	0.16	0.31	0.41	0.39
12.0	0.17	0.26	0.10	0.11	0.27	0.41	0.34

Tabla 13.- Variación del calcio con el encalado

CaCO ₃ (t/ha)	Calcio (meq/100 ml suelo)						
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
0	5.92	1.86	3.39	0.79	5.61	6.49	3.11
1.5	7.17	3.51	5.47	2.67	7.08	8.31	4.67
3.0	9.24	5.41	7.13	4.53	8.73	9.64	5.92
4.5	11.22	6.46	9.02	6.33	10.51	11.74	7.73
6.0	11.96	8.05	10.21	7.65	11.86	13.09	8.95
7.5	14.07	9.53	11.80	8.74	12.42	14.50	10.16
9.0	14.72	10.74	13.46	10.10	14.78	14.91	11.43

10.5	16.55	12.76	15.53	9.91	15.99	17.44	12.86
12.0	18.32	14.44	16.94	8.56	17.68	16.78	13.42

Tabla 14.- Variación del magnesio con el encalado

CaCO₃ (t/ha)	Magnesio (meq/100 ml suelo)						
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
0	1.33	1.19	1.25	1.03	1.45	1.50	1.22
1.5	1.33	1.12	1.30	0.95	1.35	1.47	1.11
3.0	1.27	1.19	1.28	0.79	1.28	1.32	1.19
4.5	1.38	1.08	1.26	0.67	1.22	1.30	1.01
6.0	1.20	1.08	1.20	0.63	1.16	1.17	1.09
7.5	1.31	1.07	1.16	0.51	0.98	1.09	1.08
9.0	1.19	1.08	1.13	0.55	0.89	1.07	1.07
10.5	1.17	0.98	1.16	0.58	0.90	1.01	1.12
12.0	1.09	1.03	1.10	0.57	0.81	0.96	1.00

Tabla 15.- Variación del fósforo con el encalado

CaCO₃ (t/ha)	Fósforo (ppm)						
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
0	34.66	37.06	36.10	28.37	39.73	33.23	27.89
1.5	32.86	33.28	35.62	26.87	34.84	39.37	28.94
3.0	31.00	34.00	32.02	26.51	32.28	33.17	26.38
4.5	30.46	31.42	34.66	28.78	33.23	35.55	34.84
6.0	30.49	29.80	31.06	31.77	33.77	34.42	29.59
7.5	32.56	31.66	32.80	35.22	32.40	36.27	25.84
9.0	30.10	28.48	31.84	37.38	34.24	38.06	24.59
10.5	30.88	35.86	32.68	36.08	34.24	43.95	25.07
12.0	29.98	32.44	31.74	30.10	31.38	37.04	24.53

Tabla 16.- Variación de la CICE con el encalado

CaCO₃ (t/ha)	CICE (meq/100 g suelo)						
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
0	8.92	6.74	6.54	7.14	10.13	9.61	8.43
1.5	10.20	8.51	8.19	6.05	11.31	10.93	9.62
3.0	11.43	10.90	9.52	8.14	13.04	12.01	11.36
4.5	13.21	13.00	10.88	9.15	14.33	13.42	12.41
6.0	15.20	15.40	12.39	10.88	15.60	14.91	14.65
7.5	15.89	16.34	14.29	12.14	16.46	16.01	16.41
9.0	17.39	19.55	15.44	12.58	18.02	17.81	17.58
10.5	19.27	20.62	17.13	11.55	19.20	19.13	20.25

12.0	20.14	23.94	18.79	11.20	20.43	18.92	21.50
------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tabla 17.- Variación de la saturación de bases con el encalado

CaCO ₃ (t/ha)	Saturación de bases (%)						
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
0	48.48	25.66	34.09	20.78	51.81	49.07	34.17
1.5	54.47	35.83	42.95	29.59	59.78	57.95	41.92
3.0	62.86	50.32	48.53	40.69	69.22	64.81	52.19
4.5	73.28	60.34	58.53	45.64	76.32	73.30	59.65
6.0	83.56	73.81	65.75	53.18	84.02	82.35	70.09
7.5	89.10	80.02	75.92	59.53	89.00	88.92	80.43
9.0	94.70	102.74	82.80	62.42	97.85	99.15	87.00
10.5	105.02	102.39	92.24	57.87	104.43	107.57	101.85
12.0	110.91	120.31	101.07	56.78	111.56	105.76	108.76

Tabla 20.- Absorbancias para la curva de Al a distintas alturas del quemador

[Al] (ppm)	ALTURA DEL QUEMADOR (mm)				
	13	15	16	17	18
0	0	0	0	0	0
10	0.012	0.024	0.028	0.029	0.029
20	0.027	0.049	0.056	0.059	0.058
30	0.041	0.073	0.087	0.089	0.084
40	0.052	0.097	0.111	0.117	0.116
50	0.066	0.121	0.140	0.143	0.143

Tabla 21.- Efecto de la concentración de K en la curva de calibración del Al

[Al] (ppm)	CONCENTRACION DE K (ppm)			
	39000 (KCl 1N)	19500 (1:1)	7800 (20:100)	1955 (5:100)
0	0.000	0.000	0.000	0.000
10	0.014	0.029	0.032	0.035
20	0.028	0.059	0.062	0.070
30	0.043	0.089	0.091	0.103
40	0.057	0.116	0.116	0.135
50	0.069	0.136	0.144	0.165

Tabla 24.- Variación del Al_T determinado por AAS en función del encalado con $CaCO_3$ en suelos ácidos del Ecuador

$CaCO_3$ (t/ha)	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
	(cmol/kg)						
0.0	0.2589	0.8101	0.5072	4.0480	2.1162	1.2140	1.6129
1.5	0.1082	0.5241	0.2552	3.6431	1.7401	0.4329	1.0416
3.0	0.0636	0.4618	0.2035	3.1525	0.8355	0.1357	0.7196
4.5	0.0412	0.3187	0.1106	2.1913	0.3504	0.1085	0.1914
6.0	0.0355	0.2844	0.0860	1.4912	0.1223	0.0685	0.1813
7.5	0.0303	0.0856	0.0712	1.0939	0.0912	0.0504	0.1391
9.0	0.0269	0.0443	0.0513	0.4823	0.0698	0.0480	0.1056
10.5	0.0193	0.0345	0.0275	0.1399	0.0541	0.0405	0.0948
12.0	0.0084	0.0301	0.0083	0.0696	0.0429	0.0269	0.0797

Tabla 28.- Variación del pH, $[Al^{3+} + H^+]$ y aluminio en función del encalado en el ensayo de campo (Lote A4)

Cal (t/ha)	pH	$[Al^{3+} + H^+]$		Al _{total} (cmol/kg)	Al _{libre} (cmol/kg)	Al - MO (cmol/kg)
		(meq/100 mol)	(cmol/kg)			
0.0	4.83	2.06	1.3583	0.5326	0.3939	0.1387
1.5	4.93	1.36	1.0325	0.2837	0.2163	0.0674
3.0	4.97	0.90	0.6616	0.1986	0.1796	0.0190
4.5	5.07	0.67	0.5123	0.1379		
6.0	5.13	0.46	0.3400	0.1006		
9.0	5.23	0.24	0.2326	0.0248		
12.0	5.43	0.22	0.2121	0.0233		
15.0	5.47	0.21	0.1943	0.0264		
18.0	5.60	0.20	0.1906	0.0223		

Nota: Para efectos de cambio de unidades en la acidez intercambiable, se utilizó la densidad del suelo de 0.850 g/ml.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. ADAMS, F. y LUND, B.F.- Effect of chemical activity of soil solution aluminium on cotton root penetration of acid subsoils.- Soil Science 101: 193-198, 1966 (citado en SALAS, R.- El Aluminio en la Relación Suelo - Planta.- San José (Costa Rica): Ed. Centro de Investigaciones Agronómicas, Universidad de Costa Rica, 1996.- pp. 109-112.).
2. ADAMS, F.- Alleviating chemical toxicities: Liming acid soils. In: Soil acidity and liming.- 2da ed., Agronomy 12, 1984 (citado en SALTOS, J. A.- Caracterización de la acidez de suelos volcánicos del Ecuador y su respuesta al encalado.- Tesis Magister Scientiarium en Ciencia del Suelo.- Maracay (Venezuela): Ed. Universidad Central de Venezuela, 1998.- 133 p.).
3. ALVA, A. K.- Evaluation of three Aluminum Assay Techniques for Excluding Aluminum Complexed with Fluoride or Sulfate.- Soil Sci. Am. J. 53 (1): 38-44, 1989.
4. AMEDEE, G. y PEECH, M.- The significance of KCl extractable Al (III) as an index to lime requirement of soils of Humic Tropic.- Soil Sci 121: 227-233, 1976 (citado en ZAPATA, R.- Especiación del Aluminio Extraído con KCl 1 N.- Suelos Ecuatoriales 3 (1): 97 – 101, 1996.).
5. ANDERSON, M.- Fluoro - Aluminum Complexes on Model and Soil Exchangers.- Soil Sci. Soc. Am. J. 55 (1): 71-75, 1991.
6. ANDERSON, M.- Dynamic of Aluminum Complexation in Multipleligand Systems.- Soil Sci. Soc. Am. J. 52 (6): 1597-1602, 1988.
7. BARTLETT, R.J. y RIEGO, D.C.- Effect of chelation on the toxicity of aluminium.- Plant and Soil 37: 419-423, 1972 (citado en SALAS, R.- El Aluminio en la

- Relación Suelo - Planta.- San José (Costa Rica): Ed. Centro de Investigaciones Agronómicas, Universidad de Costa Rica, 1996.- pp. 109-112.).
8. BASCO, M.- Aplicaciones de cal a los suelos del Amazonas.- Plamira (Colombia): Ed. Facultad de Agronomía, 1963 (citado en ZAMBRANO, E.- Comparación de cinco métodos para determinar los requerimientos de cal en suelos ácidos del Ecuador.- Tesis Ing. Agr.- Quito (Ecuador): Ed. Universidad Central del Ecuador, 1977.- 63 p.).
 9. BEATY, R.- Conceptos, Instrumentación y Técnicas en Espectrofotometría por Absorción Atómica. Estados Unidos: Ed. Perkin Elmer, 1979.- 79 p.
 10. BLACK, C.A. Editor. et al.- Methods of Soil Analysis; Chemical and Microbiological Properties.- Madison (Estados Unidos): Ed. American Society of Agronomy, 1965.- Part. 2, pp. 771-1572.
 11. BOLLARD, E.G. y BUTLER, G.W.- Mineral Nutrition of Plants; Annual Review of Plant Physiology, 1966.- pp. 77-112 (citado en LORA, R. y RIVEROS, G.- Problemas Fisiológicos en Suelos Ácidos.- Suelos Ecuatoriales "Acidez y Encalamiento en el Trópico" 3 (1): 24 – 42, 1971.).
 12. BREMMER, J.- Total Nitrogen; Methods of Soil and Plant Analysis.- Madison (Estados Unidos): Ed. American Society of Agronomy, 1965.- pp. 20-36.
 13. BRENES, E. y PEARSON, R.W.- Root responses of three cramineae species to soil acidity in an oxisol and ultisol.- Soil Science 116: 295-302, 1973 (citado en SALAS, R.- El Aluminio en la Relación Suelo - Planta.- San José (Costa Rica): Ed. Centro de Investigaciones Agronómicas, Universidad de Costa Rica, 1996.- pp. 109-112.).

14. BRICEÑO, J.A. y PACHECO, R. Editores.- Métodos Analíticos para el Estudio de Suelos y Plantas.- San José (Costa Rica): Ed. Universidad de Costa Rica.- 1984.- 152 p.
15. BUTLER, J. N.- Thermodynamic studies; Ion selective electrodes. N. B. S. Special publication.- Washington (Estados Unidos) 314: 349 - 359, 1969 (citado en FABARA, H.- Determinación Potenciométrica de Fluor, Cloro, Bromo, Iodo y Azufre en Harinas de Banano y Ramio.- Tesis Dr. Quim.- Quito (Ecuador): Ed. Universidad Central del Ecuador, 1977.- 85 p.
16. CAMERON, R.C. y RITCHIE, G.S.- The relative toxicities of inorganic aluminium complexes to barley (*Hordeum vulgare* L).- Soil Sc. Soc. Am. J. 50: 1231-1236, 1986 (citado en SALAS, R.- El Aluminio en la Relación Suelo - Planta.- San José (Costa Rica): Ed. Centro de Investigaciones Agronómicas, Universidad de Costa Rica, 1996.- pp. 109-112.).
17. CASANOVA, E.- Introducción a la ciencia del suelo.- Caracas (Venezuela): Ed. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Agronomía, 1991.- 393 p. (citado en SALTOS, J. A.- Caracterización de la acidez de suelos volcánicos del Ecuador y su respuesta al encalado.- Tesis Magister Scientiarium en Ciencia del Suelo.- Maracay (Venezuela): Ed. Universidad Central de Venezuela, 1998.- 133 p.).
18. CHERNOV, V.- The Nature of Soil Acidity.- Madison (Estados Unidos): Ed. Soil Science Society of America, 1964.- pp. 105-123.
19. COLEMAN, N. y THOMAS, G.- Buffer curves of acid clas as affected bay the presence of ferric iron and aluminum.- Soil Sci. Amer. Proc. 28: 187-190, 1964 (citado en Saltos, J. A.- Caracterización de la acidez de suelos volcánicos del

- Ecuador y su respuesta al encalado. Tesis Magister Scientiarium en Ciencia del Suelo.- Maracay (Venezuela): Ed. Universidad Central de Venezuela, 1998.- 133 p.).
20. COLEMAN, N. y THOMAS, G..- The basic chemistry of soil acidity; Soil acidity and liming.- Wisconsin (Estados Unidos): Ed. American Society of Agronomy, 1967.- 34 p.
 21. CORDERO, A..- Encalado de Ultisoles en Costa Rica.- Turrialba 37 (1): 59-70, 1987.
 22. DURST, R. A..- Analytical Techniques and applications of ion selective electrodes; Ion selective electrodes. N. B. S.- Washington (Estados Unidos) 314: 375 – 388, 1969 (citado en FABARA, H..- Determinación Potenciométrica de Fluor, Cloro, Bromo, Iodo y Azufre en Harinas de Banano y Ramio.- Tesis Dr. Quim..- Quito (Ecuador): Ed. Universidad Central del Ecuador, 1977.- 85 p.).
 23. ESPINOSA, J..- Suelos Volcánicos en el Ecuador.- Quito (Ecuador): s. ed., 1987.- pp. 1-8.
 24. ESPINOSA, J..- Acidez y Encalado de los Suelos.- Quito (Ecuador): Ed. INPOFOS, 1996.- pp. 1-21.
 25. EVANS, C.E. y KAMPRATH, E.J..- Lime response as related to procent saturation, soil solution, aluminium organic mater content.- Soil Sci. Amer. Proc. 34: 893-896, 1970 (citado en SALTOS, J. A..- Caracterización de la acidez de suelos volcánicos del Ecuador y su respuesta al encalado.- Tesis Magister Scientiarium en Ciencia del Suelo.- Maracay (Venezuela): Ed. Universidad Central de Venezuela, 1998.- 133 p.).

26. FABARA, C.- Determinación Potenciométrica de Fluor, Cloro, Bromo, Iodo y Azufre en Harinas de Banano y Ramio.- Tesis Dr. Quim.- Quito (Ecuador): Ed. Universidad Central del Ecuador, 1977.- 85 p.
27. FASSBENDER, H.- Química de Suelos con Enfoque en Suelos de América Latina.- 2da ed.- San José (Costa Rica): Ed. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, 1994.- 398 p.
28. FISHER, R. B.- Análisis Químico Cuantitativo.- s. l.: Ed. Interamericana, 1970. pp. 612 – 642 (citado en FABARA, H.- Determinación Potenciométrica de Fluor, Cloro, Bromo, Iodo y Azufre en Harinas de Banano y Ramio.- Tesis Dr. Quim.- Quito (Ecuador): Ed. Universidad Central del Ecuador, 1977.- 85 p.).
29. FOX, R.- Soils with variable charge; Agronomic fertility aspects. In Theng, G. Ed. Soils with variable charge Palmerston North.- New Zealand Society of Soil Science, 1980 (citado en ESPINOSA, J.- Suelos Volcánicos en el Ecuador.- Quito (Ecuador): s. ed., 1987.- pp. 1-8.).
30. FOY, C.D.- Effect of aluminium on plant growth; In The plant root and its environment.- Virginia (Estados Unidos): Ed. University of Virginia Press, Charlottesville, 1974.- pp. 601-642 (citado en SALAS, R.- El Aluminio en la Relación Suelo - Planta.- San José (Costa Rica): Ed. Centro de Investigaciones Agronómicas, Universidad de Costa Rica, 1996.- pp. 109-112.).
31. FRANT, M. S.- Potentiometric Titrations of Sulfate using an ion selective lead electrode.- Anal. Chem 41 (7): 967 – 969, 1969 (citado en FABARA, H.- Determinación Potenciométrica de Fluor, Cloro, Bromo, Iodo y Azufre en Harinas de Banano y Ramio.- Tesis Dr. Quim. Quito (Ecuador): Ed. Universidad Central del Ecuador, 1977.- 85 p.).

32. GALLEZ, E.; IVO, A.S. y HERBILLON, A.J.- Surface and charge characteristic of selected soil in the tropic.- *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40: 601-608, 1976 (citado en SALTOS, J. A.- Caracterización de la acidez de suelos volcánicos del Ecuador y su respuesta al encalado.- Tesis Magister Scientiarium en Ciencia del Suelo.- Maracay (Venezuela): Ed. Universidad Central de Venezuela, 1998.- 133 p.).
33. GARAVITO, A.N.- Propiedades químicas de los suelos.- 2da ed.- Bogotá (Colombia): Ed. IGAC, 1979.- 320 p. (citado en SALTOS, J. A.- Caracterización de la acidez de suelos volcánicos del Ecuador y su respuesta al encalado.- Tesis Magister Scientiarium en Ciencia del Suelo.- Maracay (Venezuela): Ed. Universidad Central de Venezuela, 1998.- 133 p.).
34. GARFIELD, F.- Quality Assurance Principles for Analytical laboratories.- 2 ed.- Washington (Estados Unidos): Ed. Association of Official Analytical Chemists'(AOAC) International, 1991.- 181 p.
35. GOH, K.- Dynamics and stability of organic matter; In Theng, Soils with variable charge.- Palmerston North: Ed. New Zeland Society of Soil Science, 1980 (citado en ESPINOSA, J.- Suelos Volcánicos en el Ecuador.- Quito (Ecuador): s. ed., 1987.- p. 18.).
36. HODGES, S.C.- Aluminum speciation: A comparison of five methods.- *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 57-64, 1987.
37. HUNTER, A.- Methods Commonly Used For Rotuine Soil Analysis In Cooperating Countries.- Carolina del Norte (Estados Unidos): Ed. International Soil Fertility Evaluation and Improvement Project North Carolina State University, s.f.- 14 p.

38. INSTITUTO DE LA POTASA Y EL FOSFORO.- Manual Internacional de Fertilidad de Suelos; Reacción y Encalado del Suelo.- Quito (Ecuador): Ed. Potash & Phosphate Institute, 1997.- pp. 1-13.
39. JACKSON, M.- Análisis Químico de Suelos.- 4ta ed.- Barcelona (España): Ed. Omega, 1982.- 662 p.
40. JONES, B.- Plant Analysis; Handbook.- Georgia (Estados Unidos): Ed. Micro - Macro Publishing, 1991.- 213 p.
41. KAMPRATH, E.- Acidez del Suelo y su Respuesta al Encalado.- Internacional Soil Testing 4 : 23 p, 1967.
42. KAMPRATH, E.- Soil acidity and liming.- Washington (Estados Unidos): Ed. In Soil of the Humid Tropic National Academy of Sciences, 1972.- pp. 136-149 (citado en SALTOS, J. A.- Caracterización de la acidez de suelos volcánicos del Ecuador y su respuesta al encalado.- Tesis Magister Scientiarium en Ciencia del Suelo.- Maracay (Venezuela): Ed. Universidad Central de Venezuela, 1998.- 133 p.).
43. LONDOÑO, R.- Control de Calidad de las Cales para Uso Agrícola.- Suelos Ecuatoriales "Acidez y Encalado en el Trópico" 3 (1): 240-251, 1971.
44. LOPEZ DE ROJAS, I.- Evaluación Biológica de métodos químicos para determinar requerimientos de cal en suelos ácidos de Venezuela.- Agronomía tropical 27 (4): 393 – 411, 1997 (citado en SALTOS, J. A.- Caracterización de la acidez de suelos volcánicos del Ecuador y su respuesta al encalado.- Tesis Magister Scientiarium en Ciencia del Suelo.- Maracay (Venezuela): Ed. Universidad Central de Venezuela, 1998.- 133 p.).

45. LOPEZ, M.- Respuestas al Encalado de un Suelo Derivado de Cenizas Volcánicas, Cambios en el pH y la Nitrificación.- Suelos Ecuatoriales "Acidez y Encalado en el Trópico" 3 (1): 156-168, 1971.
46. LORA, R. y RIVEROS, G.- Problemas Fisiológicos en Suelos Acidos.- Suelos Ecuatoriales "Acidez y Encalamiento en el Trópico" 3 (1) : 24 –42, 1971.
47. MALAVOLTA, E.- Avaliação Do Estado Nutricional Das Plantas: Princípios e Aplicações.- Brasília (Brasil): Ed. Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1989.- 201 p.
48. MEJIA, V.- Reconocimiento General de los Suelos del Ecuador en base a su Capacidad - Fertilidad.- Quito (Ecuador): s. ed., 1997.- 41 p.
49. PAGA, A.- Methods of Soil Analysis; Chemical and Microbiological Properties.- 2da ed.- Madison (Estados Unidos): Ed. American Society of Agronomy, 1982.- Part 2. pp. 1020-1160.
50. PAVAN, M.- Manual de Análise Química de Solo e Controle de Qualidade.- Londrina (Brasil): Ed. Instituto Agronômico de Paraná, 1992.- 37 p.
51. PEARSON, R.- Soil Acidity and Liming in the Humid Tropics.- Cornell International Agriculture 30 : 66 p, 1975.
52. PEARSON, R. y ADAMS, F. Editores.- Soil Acidity and Liming.- Madison (Estados Unidos): Ed. American Society of Agronomy, 1967.- 274 p.
53. PERKIN ELMER.- Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophometry.- Connecticut (Estados Unidos): Ed. Perkin Elmer, 1968.- pp. 20-23.
54. PLENECASSAGNE, A.; LUZURIAGA, C. Y MENDOZA, E. Editores.- Métodos de Análisis; Suelos y Foliares.- Quito (Ecuador): Ed. MAG, ORSTOM, 1992.- 59 p.

55. RIOS, V.- Efecto del Encalado sobre la Acidez y el Contenido de Aluminio y Hierro Extraíble en nueve Suelos de Panamá.- Turrialba 18 (2): 139-146, 1968.
56. RODRIGUEZ, M. y CORREA, J.- Efectos de la Aplicación de Cal en el Grado de Acidez de tres Suelos Rojos de Antioquía.- Agric. Trop. 22 (1): 47-53, 1966 (citado en ZAMBRANO, E.- Comparación de cinco métodos para determinar los requerimientos de cal en suelos ácidos del Ecuador.- Tesis Ing. Agr.- Quito (Ecuador): Ed. Universidad Central del Ecuador, 1977.- 63 p.).
57. ROMO, L. A.- Química Física; Análisis Químico Cuantitativo.- Quito (Ecuador): Ed. Universitaria, 1972.- pp. 453-498 (citado en FABARA, H.- Determinación Potenciométrica de Fluor, Cloro, Bromo, Iodo y Azufre en Harinas de Banano y Ramio.- Tesis Dr. Quim.- Quito (Ecuador): Ed. Universidad Central del Ecuador, 1977.- 85 p.).
58. ROSS, J. W.- Solid state and liquid membrane ion selective electrodes; Ion selective electrodes.- Washington (Estados Unidos): Ed. Durst, R. A. N. B., 1969.- pp. 57- 88 (citado por: FABARA, H.- Determinación Potenciométrica de Fluor, Cloro, Bromo, Iodo y Azufre en Harinas de Banano y Ramio.- Tesis Dr. Quim.- Quito (Ecuador): Ed. Universidad Central del Ecuador, 1977.- 85 p.).
59. SALAS, R.- El Aluminio en la Relación Suelo - Planta. San José (Costa Rica): Ed. Centro de Investigaciones Agronómicas, Universidad de Costa Rica, 1996.- pp. 109-112.
60. SALINAS, J.- Métodos Químicos para el Análisis de Suelos Acidos y Plantas Forrajeras.- Cali (Colombia): Ed. Centro Internacional de Agricultura Tropical, 1985.- 78 p.

61. SALTOS, J. A.- Caracterización de la acidez de suelos volcánicos del Ecuador y su respuesta al encalado.- Tesis Magister Scientiarium en Ciencia del Suelo.- Maracay (Venezuela): Ed. Universidad Central de Venezuela, 1998.- 133 p.
62. SANCHEZ, P.- Suelos del trópico: características y manejo.- San José (Costa Rica): Ed. IICA, 1981.- 634 p. (citado en SALTOS, J. A.- Caracterización de la acidez de suelos volcánicos del Ecuador y su respuesta al encalado.- Tesis Magister Scientiarium en Ciencia del Suelo.- Maracay (Venezuela): Ed. Universidad Central de Venezuela, 1998.- 133 p.).
63. SAPIO, S. P.- Ion selective electrodes.- Chem. 46 (6): 14 – 17, 1973 (citado por: FABARA, H.- Determinación Potenciométrica de Fluor, Cloro, Bromo, Iodo y Azufre en Harinas de Banano y Ramio.- Tesis Dr. Quim.- Quito (Ecuador): Ed. Universidad Central del Ecuador, 1977.- 85 p.
64. SKOOG, D. y WEST, D.- Análisis Instrumental.- 2da ed.- México (México): Ed. Mc Graw – Hill, 1989.- 787 p.
65. SOLORZANO, P.R.- Comparación de híbridos nacionales de sorgo granífero en suelos ácidos In. Jornadas Agronómicas (9, 1978, Maracay)..- Programa compendio de los trabajos presentados.- Maracay (Venezuela): Ed. Sociedad Venezolana de Ingenieros Agrónomos,1978 (citado en SALTOS, J. A.- Caracterización de la acidez de suelos volcánicos del Ecuador y su respuesta al encalado.- Tesis Magister Scientiarium en Ciencia del Suelo.- Maracay (Venezuela): Ed. Universidad Central de Venezuela, 1998.- 133 p.).
66. SPOSITO, G.- The Chemistry of Soils.- New York (Estados Unidos): Ed. Oxford University Press, 1989.- 277 p.

67. SPOSITO, G.- Soil Physical Chemistry; Thermodynamics of the Soil Solution.- Newark (Estados Unidos): Ed. University of Delaware, (1989).- pp. 147-178.
68. TOBON, S.L. y LEON, L.A.- Comparación de Varios Métodos para Determinar Requerimientos de Cal en algunos Suelos Colombianos.- ICA (5): 307-326, 1970 (citado en ZAMBRANO, E.- Comparación de cinco métodos para determinar los requerimientos de cal en suelos ácidos del Ecuador.- Tesis Ing. Agr.- Quito (Ecuador): Ed. Universidad Central del Ecuador, 1977.- p. 63.).
69. UEHARA, G. y GILLMAN, G.- The Mineralogy; Chemistry and Physics of Tropical Soils with Variable Charge Clays.- Colorado (Estados Unidos): Ed. Westview Press, 1981.- 170 p.
70. VARIAN TECHTRON.- Analytical Methods for Flame Spectroscopy.- s.l.: Ed. Varian Techtron, s.f.- 10 h (fotocopia).
71. YUFERA, P.- Química Agrícola I; Suelos y Fertilizantes.- Madrid (España): Ed. Alhambra, 1973.- 472 p.
72. ZAMBRANO, E.- Comparación de cinco métodos para determinar los requerimientos de cal en suelos ácidos del Ecuador.- Tesis Ing. Agr.- Quito (Ecuador): Ed. Universidad Central del Ecuador, 1977.- 63 p.
73. ZAPATA, R.- Especiación del Aluminio Extraído con KCl 1 N.- Suelos Ecuatoriales 3 (1): 97 – 101, 1996.
74. ZAPATA, R.- Propiedades químicas de las soluciones en fertirriego.- Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo. Santa Fé de Bogotá (Colombia): s. ed., 1997.- pp. 73 – 90.