

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA

LA MOLINA

FACULTAD DE CIENCIAS



**“INMOVILIZACIÓN DE COBRE EN SUELOS CONTAMINADOS
MEDIANTE FOSFATO”**

Presentada por:

CAROLINE NATALY HENRIQUEZ ANAYA

Tesis para Optar el Título Profesional de:

INGENIERO AMBIENTAL

Lima-Perú

2018

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA

LA MOLINA

FACULTAD DE CIENCIAS

**“INMOVILIZACIÓN DE COBRE EN SUELOS CONTAMINADOS
MEDIANTE FOSFATO”**

Presentada por:

CAROLINE NATALY HENRIQUEZ ANAYA

Tesis para Optar el Título Profesional de:

INGENIERO AMBIENTAL

Sustentada y aprobada por el siguiente jurado:

Dra. Rosemary Vela Cardich

PRESIDENTE

Mg. Sc. Braulio La Torre Martínez

MIEMBRO

Ing. Lawrence Quipuzco Ushñahua

MIEMBRO

Ph D. Klaus Peter Raven Willwater

ASESOR

AGRADECIMIENTOS

A las personas que dirigen y laboran en el Laboratorio de Análisis de Suelos, Plantas, Agua y Fertilizantes (LASPAF) de la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional Agraria la Molina (UNALM), por su apoyo en los análisis de suelos y por brindarme las instalaciones, equipos y materiales necesarios para mi investigación.

Al Ministerio de Educación, que a través del Convenio MINEDU – UNALM 2016 apoyó la compra de algunos materiales necesarios para mi investigación.

Al Dr. Raven Willwater Klaus Peter, patrocinador de esta investigación, por su valiosa orientación no solo en la realización de este trabajo sino en muchos aspectos de formación profesional y personal.

A mi madre, Eva Anaya Díaz, por todo el apoyo entregado, por ser un ejemplo de trabajo, dedicación continua y por ser una motivación en mi vida.

A mi hermana, Delia Henríquez Anaya, por el apoyo brindado, por ser como una segunda madre para mí y un ejemplo a seguir.

A mi hermana, Lizeth Henríquez Anaya, por ser un ejemplo de fortaleza y superación.

A mis sobrinos, por el gran amor que me dan y por ser una alegría en mi vida.

A Ricardo Herhuay Amable, por ser un amigo y compañero de vida que me apoyó y motivó en todo momento.

A mis amigos por los consejos, apoyo y ánimos brindados durante esta etapa de mi vida. En especial a Brigitte Leiva, por la motivación brindada y su amistad incondicional.

¡Para todos ellos mis más sinceros y profundos agradecimientos!

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
I. INTRODUCCIÓN	1
II. REVISIÓN DE LITERATURA	3
2.1. EL COBRE	3
2.1.1. Características físicas y químicas	3
2.2. COBRE EN EL SUELO	4
2.2.1. Fuentes de cobre	4
2.2.2. Formas químicas.....	4
2.2.3. Procesos químicos y físicos.....	9
2.3. TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON COBRE.....	13
2.3.1. Descripción.....	13
2.3.2. Mecanismo de inmovilización de metales pesados con fosfatos.....	15
2.3.3. Antecedentes sobre el uso de fosfatos en suelos contaminados con cobre ...	17
III. MATERIALES Y MÉTODOS	25
3.1. MATERIALES Y EQUIPOS	25
3.1.1. Materiales	25
3.1.2. Equipos	25
3.2. MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS	26
3.2.1. Tratamientos	26
3.2.2. Recolección de muestras de suelo y caracterización general	26
3.2.3. Preparación de suelos contaminados	30
3.2.4. Aplicación de fosfato.....	31

3.2.5.	Extracción secuencial de fracciones de cobre del suelo	31
3.2.6.	Lixiviación de cobre	33
3.2.7.	Análisis estadístico	33
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
4.1.	EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE COBRE	34
4.1.1.	Cobre soluble.....	34
4.1.2.	Cobre intercambiable.....	37
4.1.3.	Cobre enlazado a carbonatos	39
4.1.4.	Cobre enlazado a óxidos.....	42
4.1.5.	Cobre enlazado a materia orgánica.....	45
4.1.6.	Cobre residual.....	47
4.1.7.	Cobre móvil	50
4.2.	LIXIVIACIÓN DE COBRE	52
4.2.1.	Primera etapa de lixiviación	52
4.2.2.	Segunda etapa de lixiviación	55
4.2.3.	Tercera etapa de lixiviación.....	57
4.2.4.	Cuarta etapa de lixiviación	59
4.2.5.	Lixiviación total.....	61
V.	CONCLUSIÓN.....	65
VI.	RECOMENDACIONES	66
VII.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
VIII.	ANEXOS.....	74

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades físicas y químicas del cobre	3
Tabla 2: Afinidad relativa de metales por suelos y constituyentes del suelo	6
Tabla 3: Cobre en las fracciones individuales de suelo (mg Cu kg ⁻¹ suelo seco).....	8
Tabla 4: Datos termodinámicos de fosfatos de cobre.....	15
Tabla 5: Incremento observado en la carga de la superficie de óxidos hidratados y suelos por la adsorción de aniones	16
Tabla 6: Antecedentes del uso de fosfatos en suelos contaminados con cobre.....	18
Tabla 7: Métodos empleados para el análisis de caracterización de suelos	27
Tabla 8: Análisis de caracterización de suelos	28
Tabla 9: Calificación de algunos parámetros de caracterización	29
Tabla 10: Concentración total inicial de cobre en los suelos evaluados	30
Tabla 11: Concentración de cobre soluble (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo	34
Tabla 12: Concentración de cobre intercambiable (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo	37
Tabla 13: Concentración de cobre enlazado a carbonatos (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo	40
Tabla 14: Concentración de cobre enlazado a óxidos (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo	42
Tabla 15: Concentración de cobre enlazado a materia orgánica (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo	45
Tabla 16: Concentración de cobre residual (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo	48
Tabla 17: Concentración de cobre móvil (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo	50

Tabla 18: Cantidad de cobre lixiviado (mg Cu kg^{-1}) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la primera etapa de lixiviación	52
Tabla 19: Cantidad de cobre lixiviado (mg Cu kg^{-1}) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la segunda etapa de lixiviación	56
Tabla 20: Cantidad de cobre lixiviado (mg Cu kg^{-1}) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la tercera etapa de lixiviación.....	58
Tabla 21: Cantidad de cobre lixiviado (mg Cu kg^{-1}) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la cuarta etapa de lixiviación.....	59
Tabla 22: Cantidad total de cobre lixiviado (mg Cu kg^{-1}) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Procesos químicos y físicos del cobre en el suelo	10
Figura 2: Concentración de cobre soluble en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo	35
Figura 3: Concentración de cobre soluble, expresado en mg Cu l ⁻¹ solución, en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo	36
Figura 4: Concentración de cobre intercambiable en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo	38
Figura 5: Concentración de cobre enlazado a carbonatos en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo.....	40
Figura 6: Concentración de cobre enlazado a óxidos en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo.....	42
Figura 7: Formación de complejo de superficie de metal sobre fosfato adsorbido en mineral oxido (Tu et al., 2000).....	44
Figura 8: Concentración de cobre enlazado a materia orgánica en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo	46
Figura 9: Concentración de cobre residual en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo.....	48
Figura 10: Concentración de cobre móvil en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo.....	50
Figura 11: Cantidad de cobre lixiviado en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la primera etapa de lixiviación	53
Figura 12: Variación del pH de la solución lixiviada al aplicar diferentes niveles de fosfato en suelos contaminados con cobre durante primera etapa de lixiviación.....	54
Figura 13: Cantidad de cobre lixiviado en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la segunda etapa de lixiviación	56
Figura 14: Cantidad de cobre lixiviado en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la tercera etapa de lixiviación.....	58

Figura 15: Cantidad de cobre lixiviado en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la cuarta etapa de lixiviación.....	60
Figura 16: Cantidad total de cobre lixiviado en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo.....	62

INDICE DE ANEXOS

ANEXO A: Resultados de prueba de extracción secuencial y prueba de lixiviación	74
Tabla A1: Resultados de extracción secuencia.....	74
Tabla A2: Resultados de test de lixiviación	76
ANEXO B: Análisis estadístico	78
Tabla B1: Análisis de variancia de la concentración de cobre soluble (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo.....	78
Tabla B2: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre soluble (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo	78
Tabla B3: Análisis de variancia de la concentración de cobre intercambiable (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo.....	79
Tabla B4: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre intercambiable (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo ..	79
Tabla B5: Análisis de variancia de la concentración de cobre en carbonatos (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo.....	80
Tabla B6: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre en carbonatos (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo....	80
Tabla B7: Análisis de variancia de la concentración de cobre en óxidos (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo.....	81
Tabla B8: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre en óxidos (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo	81
Tabla B9: Análisis de variancia de la concentración de cobre en materia orgánica (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo	82
Tabla B10: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre en materia orgánica (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo.....	82
Tabla B11: Análisis de variancia de la concentración de cobre residual (mg Cu kg ⁻¹)	

en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo.....	83
Tabla B12: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre residual (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo	83
Tabla B13: Análisis de variancia de la concentración de cobre móvil (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo.....	84
Tabla B14: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre móvil (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo.....	84
Tabla B15: Análisis de variancia de la concentración de cobre lixiviado (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la primera etapa de lixiviación	85
Tabla B16: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre lixiviado (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la primera etapa de lixiviación.....	85
Tabla B17: Análisis de variancia de la concentración de cobre lixiviado (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la segunda etapa de lixiviación	86
Tabla B18: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre lixiviado (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la segunda etapa de lixiviación.....	86
Tabla B19: Análisis de variancia de la concentración de cobre lixiviado (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la tercera etapa de lixiviación	87
Tabla B 20: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre lixiviado (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la tercera etapa de lixiviación.....	87
Tabla B21: Análisis de variancia de la concentración de cobre lixiviado (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la cuarta etapa de lixiviación	88
Tabla B22: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre lixiviado (mg Cu kg ⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la cuarta etapa de lixiviación	88

Tabla B23: Análisis de variancia de la concentración de cobre total lixiviado
(mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo..... 89

Tabla B24: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre
total lixiviado (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo.... 89

RESUMEN

El presente estudio tuvo como objetivo analizar el efecto del KH_2PO_4 sobre la inmovilización de cobre en cuatro suelos contaminados de características fisicoquímicas diversas. Se emplearon dos pruebas de evaluación: extracción secuencial (siguiendo una versión modificada del procedimiento de Tessier) y lixiviación en serie con agua desionizada. La primera prueba analizó el efecto del tipo de suelo y la aplicación de concentraciones crecientes de fósforo sobre la especiación de cobre; mientras que la segunda evaluó el efecto de estos factores sobre la lixiviación del metal. Para el estudio se utilizaron los siguientes suelos: suelo superficial de La Molina, subsuelo de La Molina, suelo superficial de Junín y suelo superficial de Pasco. Los suelos fueron contaminados hasta obtener una concentración de cobre igual a $400 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ suelo. Los niveles de fósforo aplicados fueron: 0, 100, 200, 400 y 800 mg P kg^{-1} suelo. Los resultados obtenidos indicaron que altas concentraciones de cobre soluble y altos niveles de fósforo en solución favorecen las reacciones de estabilización de cobre en el suelo. La presencia de carbonatos y materia orgánica en los suelos evaluados no favoreció la estabilización de cobre. La principal especie de cobre en los suelos, con o sin aplicación de fósforo, fue la enlazada a óxidos. La lixiviación de cobre disminuyó en aquellos suelos donde el KH_2PO_4 produjo un aumento del pH, y viceversa. El suelo superficial de Pasco fue el único que presentó una disminución de las cantidades de cobre lixiviadas, la lixiviación total disminuyó de 25.2 a $5.24 \text{ mg Cu kg}^{-1}$. Las cantidades totales lixiviadas en el suelo superficial de La Molina, subsuelo de La Molina y suelo superficial de Junín estuvieron por debajo de los $2.1 \text{ mg Cu kg}^{-1}$.

Palabras clave: Inmovilización, suelos contaminados, cobre, fosfato, extracción secuencial, lixiviación.

ABSTRACT

The aim of this study was to analyze the effect of KH_2PO_4 on the immobilization of copper in four polluted soils of diverse physicochemical characteristics. Two evaluation tests were used: sequential extraction (following a modified version of the Tessier procedure) and serial leaching with deionized water. The first test analyzed the effect of soil type and the application of increasing concentrations of phosphorus on copper speciation; while the second evaluated the effect of these factors on the leaching of the metal. For the study, the following soils were used: La Molina surface soil, La Molina subsoil, Junín surface soil and Pasco surface soil. The soils were contaminated until a copper concentration equal to $400 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ soil was obtained. The phosphorus levels applied were: 0, 100, 200, 400 and 800 mg P kg^{-1} soil. The results obtained indicated that high concentrations of soluble copper and high levels of phosphorus in solution favor the stabilization reactions of copper in the soil. The presence of carbonates and organic matter in the evaluated soils did not favor the stabilization of copper. The main copper species in the soils, with or without phosphorus application, was the one linked to oxides. Copper leaching decreased in those soils where KH_2PO_4 produced an increase in pH, and vice versa. The surface soil of Pasco was the only one that presented a decrease in the amounts of leached copper, the total leaching decreased from 25.2 to $5.24 \text{ mg Cu kg}^{-1}$. The total amounts leached in the surface soil of La Molina, subsoil of La Molina and surface soil of Junín were below $2.1 \text{ mg Cu kg}^{-1}$.

Key words: immobilization, polluted soil, copper, phosphate, sequential extraction, leaching.

I. INTRODUCCIÓN

Las prácticas agrícolas, las actividades industriales y el uso del suelo para la disposición de residuos urbanos e industriales han generado un incremento de las concentraciones de cobre en el suelo y en el ambiente (Bolan et al., 2003; Alloway, 2010). Este incremento representa una amenaza para todos los seres vivos debido a que el cobre, a pesar de ser un micronutriente esencial, es bioacumulable, no biodegradable y puede ser tóxico a altas concentraciones. Ante este riesgo, se genera la necesidad de saber cómo manejar suelos contaminados con cobre.

Si bien existen múltiples técnicas de remediación de suelos contaminados con cobre, la aplicación de fosfato como enmienda para su inmovilización tiene potencial para su desarrollo. Esto se debe a que es una técnica económicamente viable, no disruptiva y puede proveer una estabilización a largo plazo (McGowen et al., 2001; Cao et al., 2009). Por otra parte, la liberación progresiva de cantidades pequeñas de cobre en un periodo largo de tiempo no representaría un riesgo en comparación con otros metales potencialmente tóxicos, debido a que el cobre es un micronutriente esencial para plantas.

Diferentes investigaciones han demostrado la efectividad de las enmiendas de fosfato para la inmovilización de metales pesados, tales como Pb, Zn, Cd y Cr (McGowen et al., 2001; Cao et al., 2004; Chen et al., 2007; Cao et al., 2009). Sin embargo, poco se ha investigado sobre el efecto del fosfato como agente de estabilización de cobre. Aunque existen algunos trabajos relacionados al tema, la mayoría no se centra en el efecto aislado de inmovilización del fosfato sobre este metal, lo cual no permite un adecuado análisis del fenómeno. Así mismo, a nivel nacional en Perú no existen trabajos de investigación relacionados con el tema.

El gran potencial de esta técnica, el déficit de información sobre el efecto del fosfato aplicado sobre los suelos contaminado con cobre y la necesidad de saber cómo manejar estos suelos son la base que justifica la presente investigación. El objetivo general que la enmarca es el de evaluar el efecto de la enmienda de fosfato sobre la inmovilización del

cobre en cuatro suelos contaminados de características fisicoquímicas diversas. Para este fin, se consideraron los siguientes objetivos específicos:

- Analizar el efecto del tipo de suelo sobre las fracciones químicas y lixiviabilidad de cobre en los suelos enmendados.
- Evaluar el efecto de concentraciones crecientes de fosfato sobre las fracciones químicas y la lixiviación de cobre.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1. EL COBRE

El cobre es un elemento traza o micronutriente esencial requerido en bajas concentraciones por todos los organismos vivos. Éste es el tercer metal más importante usado por el hombre, por lo que su ciclo biogeoquímico sufre una significativa perturbación antropogénica (Sposito, 2008; Alloway, 2010). El cobre en el medio ambiente se divide en tres fases: (1) acuosa, como ion libre y complejos solubles; (2) sólida, en partículas, coloides, suelos y sedimentos; y (3) biológica, adsorbido e incorporado (Flemming y Trevors, 1989).

2.1.1. Características físicas y químicas

El cobre es un metal de transición de la primera fila del bloque d y pertenece al grupo 11 de la tabla periódica. Al tener una densidad de 8.96 g cm^{-3} , que es mayor a 6 g cm^{-3} , éste es clasificado como un metal pesado (Bolan et al., 2003). El cobre presenta los estados de oxidación +I, +II, +III y +IV, siendo los iones cuproso (Cu^{+1}) y cúprico (Cu^{+2}) las formas más importantes (Alloway, 2010).

La Tabla 1 muestra algunas propiedades físicas y químicas del cobre.

Tabla 1: Propiedades físicas y químicas del cobre

Propiedad	Valor	Referencia
Grupo	11	Housecroft y Sharpe, 2006
Periodo	d	Housecroft y Sharpe, 2006
Número atómico	29	Housecroft y Sharpe, 2006
Configuración electrónica	$[\text{Ar}]4s^13d^{10}$	Housecroft y Sharpe, 2006
Masa atómica relativa (g mol^{-1})	63.54	Housecroft y Sharpe, 2006
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	1083	Beatty, 2001
Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	2567	Beatty, 2001
Densidad (kg m^{-3})	8960	Beatty, 2001
Estados de oxidación comunes	+I, +II	Housecroft y Sharpe, 2006

«Continuación»

Propiedad	Valor	Referencia
Energía de ionización (kJ mol ⁻¹)	EI ₁ = 745.5	Housecroft y Sharpe, 2006
	EI ₂ = 1958	
	EI ₃ = 3555	
	EI ₄ = 5536	
	EI ₅ = 7700	

2.2. COBRE EN EL SUELO

2.2.1. Fuentes de cobre

La fuente natural más importante de cobre en el suelo es el material parental (Alloway, 2010). Sus niveles de fondo en suelo y sedimentos resultan de la meteorización de las rocas que contiene cobre y, por lo tanto, varían de acuerdo a la geología local y al clima (Flemming y Trevors, 1989). El cobre es uno de los pocos metales que se presenta en la naturaleza como un mineral no compuesto (cobre nativo). Otras fuentes minerales de cobre son: cuprita (Cu₂O), tenodorita (CuO), azurita (Cu₃(CO₃)₂(OH)₂), malaquita (Cu₂CO₃(OH)₂), calcopirita (CuFeS₂), bornita (Cu₅FeS₄), covelita (CuS) y calcocita (Cu₂S). A medida que la meteorización se dé el cobre se liberará de estas fases sólidas a la solución del suelo (Sposito, 2008).

Por otra parte, las fuentes antropogénicas de cobre en el suelo son: (1) las prácticas agrícolas (aplicación de fungicidas y fertilizantes que contienen cobre), (2) las actividades industriales (minería, fundiciones, refinerías, entre otras) y (3) la disposición de residuos urbanos e industriales en el suelo (Flemming y Trevors, 1989; Bolan et al., 2003; Alloway, 2010). Su uso generalizado ha dado lugar a un incremento significativo de aportaciones antropogénicas de cobre en el suelo y ha causado el aumento de sus concentraciones hasta niveles tóxicos para los seres vivos y los ecosistemas.

2.2.2. Formas químicas

a. Descripción

La abundancia promedio del cobre en la corteza terrestre es de 60 mg Cu kg⁻¹ (Alloway, 2010). Las concentraciones de fondo típicas en suelos varían entre 2 y 50 mg Cu kg⁻¹ peso seco, pero concentraciones por encima de 100 mg Cu kg⁻¹ también se pueden encontrar en algunos suelos (Alloway, 2010). El cobre en el suelo se encuentra distribuido en dos fases: acuosa (solución del suelo) y sólida (adsorbido y/o precipitado).

En la solución del suelo, la concentración típica de cobre varía de 0.03 a 0.3 mg Cu l⁻¹ (Bohn et al., 2001). La especie más tóxica y biodisponible de cobre en la solución del suelo es el ion Cu²⁺. La forma real de este ion en la solución es como catión hidratado [Cu(H₂O)₆]²⁺, que recibe el nombre de “ion libre”. El Cu²⁺ es un agente complejante fuerte y, en forma catiónica libre, tiene una gran tendencia a la hidrólisis (Flemming y Trevors, 1989). Así mismo, el Cu²⁺ tiende a enlazarse con la materia orgánica disuelta (ácidos fúlvicos y húmicos) formando complejos estables con los grupos –NH₂, –SH y, en menor medida, con grupos –OH (Alloway, 2010). Los ligandos inorgánicos comunes en solución suelo son: OH⁻, CO₃²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ y SO₄²⁻ (McLean y Bledsoe, 1992). El rol de éstos en la complejación de cobre dependerá de las concentraciones de estos ligandos y de los iones libres de cobre en la solución suelo. El cobre formará productos de hidrólisis (CuOH⁺ y Cu(OH)₂⁰) y complejos de carbonato (CuCO₃⁰, Cu(CO₃)₂²⁻ y CuHCO₃⁺) con los ligandos OH⁻ y CO₃²⁻, respectivamente. En presencia de iones Cl⁻, podrían formarse los siguientes complejos: CuCl⁺, CuCl₂⁰, CuCl₃⁻ y CuCl₄²⁻. Iones PO₄³⁻ y SO₄²⁻ pueden formar complejos CuHPO₄⁰ y CuSO₄⁰, respectivamente. Por otra parte, el Cu⁺ en solución es inestable y formará iones Cu²⁺, otros compuestos y/o precipitados (Alloway, 2010). Los iones y ligandos presentes en solución influirán considerablemente en la solubilidad relativa de las especies Cu⁺ y Cu²⁺.

El cobre, como la mayoría de metales, puede ser adsorbido por constituyentes del suelo como materia orgánica, óxidos y minerales de arcilla. Su adsorción en éstos tiene el siguiente orden: óxidos de Mn > materia orgánica > óxidos de Fe > minerales de arcilla (Alloway, 2010). Según McLaren y Crawford (1973), la adsorción específica (quimisorción) del cobre en suelos puede ser dominada por la materia orgánica. Esto es debido a que los grupos reactivos de la materia orgánica, incluyendo los grupos hidroxilo, fenoxilo y carboxilo, pueden controlar eficazmente la adsorción y complejación de metales pesados (Alloway, citado por Khan y Jones 2009). Los óxidos hidratados de Fe, Al y Mn son químicamente muy activos y también ejercen control sobre el cobre de la solución del suelo al actuar como centros de adsorción y precipitación. Torrent y Barrón (2013) reportaron la formación de complejos de esfera interna de cobre sobre la superficie hidroxilada de los óxidos. Estudios realizados por Schindler, citado por Rivas y Cala (1995), muestran que el cobre y el plomo son los metales que encabezan la serie de estabilidad de complejos de esfera externa con las superficies de óxidos de Fe. Por otra parte, los minerales de arcilla también contribuyen a la adsorción de cobre, a través del

intercambio iónico y/o adsorción específica. En suelos calcáreos, el cobre puede ser adsorbido específicamente en la superficie del CaCO_3 , lo cual puede controlar su concentración en solución. La Tabla 2 muestra secuencias de afinidad de metales por suelos y sus constituyentes, en la cual se observa al cobre como uno de los metales con mayor grado de sorción.

Tabla 2: Afinidad relativa de metales por suelos y constituyentes del suelo

Suelo o constituyente de suelo	Orden relativo de sorción	Referencia
Goethita	Cu>Pb>Zn>Co>Cd	Forbes et al., 1976
Oxido de Fe	Pb>Cu>Zn>Cd	Benjamin y Leckie, 1981
Suelo	Pb>Cu>Zn>Cd>Ni	Biddappa et al., 1981
Suelos Minerales	Pb>Cu>Zn>Cd	Elliott et al., 1986
Suelos Orgánicos	Pb>Cu>Cd>Zn	Elliott et al., 1987
Suelo	Pb>Cu>Zn>Ni	Harter, 1983

FUENTE: McLean y Bledsoe (1992)

El cobre también puede encontrarse en los suelos como precipitado, siendo parte de compuestos puros o mixtos. En ausencia de ligandos distintos de OH^- y dependiendo de las concentraciones de cobre, la solubilidad del cobre por encima de pH 7 a 8 puede ser muy baja debido a su precipitación como $\text{Cu}(\text{OH})_2$ amorfo y tenorita (CuO) (Alloway, 2010). En abundante presencia de carbonatos, minerales relativamente insolubles como malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) y azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) pueden precipitar. Así mismo, el cobre puede ser coprecipitado con óxidos de hierro y manganeso o incorporado en redes cristalinas de arcilla. Por otra parte, los fosfatos podrían formar precipitados de cobre si ambos están presentes en cantidades elevadas (Flemming y Trevors, 1989).

b. Esquemas de Fraccionamiento de Especies Químicas de Cobre en el Suelo

Los esquemas de fraccionamiento pueden ser usados para identificar y cuantificar la especiación de metales en los suelos. Estos esquemas se pueden emplear para obtener información sobre la movilidad y biodisponibilidad potencial de los metales. Así mismo, pueden ser usados para evaluar la eficiencia de tratamientos de descontaminación de suelos. Uno de los métodos más usados es la extracción secuencial de Tessier et al. (1979). Esta se basa en la extracción selectiva del metal en diferentes fracciones químicas usando solventes específicos.

La Tabla 3 presenta las fracciones químicas de cobre en diferentes tipos de suelos usando el método de Tessier y sus variantes; y a continuación, se describe brevemente los estudios evaluados.

Maiz et al. (1997) evaluaron la disponibilidad de cobre y otros metales en suelos mediante el método de Tessier. Los suelos presentaron concentraciones de cobre total menores a 80 mg Cu kg^{-1} . Como puede apreciarse en la Tabla 3, el cobre se presentó principalmente como cobre residual y cobre enlazado a materia orgánica. La fracción residual representó entre el 40 y 70 por ciento del contenido total de cobre; la fracción orgánica, más del 25 por ciento; y el resto de fracciones, menos del 20 por ciento.

Ma y Rao (1997) reportaron que la fracción no residual de cobre fue la más abundante en aquellos suelos que presentaron concentraciones mayores a $640 \text{ mg Cu kg}^{-1}$. La suma de las fracciones enlazadas a carbonatos, óxidos y materia orgánica representó más del 65 por ciento del contenido total en estos suelos, mientras que las fracciones soluble e intercambiable fueron menos del 1 por ciento. Por otra parte, los suelos 4, 5 y 6 de la Tabla 3 presentaron las menores concentraciones totales de cobre, y más del 97.6 por ciento de éste estuvo asociado con la fracción residual.

Yusuf (2007) analizó suelos con concentraciones totales de cobre entre 8 y 10 mg Cu kg^{-1} . El metal estuvo, en gran parte, enlazado a óxidos y en forma residual. La especiación de cobre presentó el siguiente orden: óxidos de Fe y Mn > residual > orgánico > carbonato \cong intercambiable > soluble en agua. Yusuf (2007) afirmó que los óxidos de Fe y Mn, al ser excelentes sumideros de metales, controlan la solubilidad de cobre en suelos, estando en promedio el 42 por ciento del cobre total asociado a esta fase. Así mismo, el 40 por ciento del cobre total fue residual.

Valipour et al. (2016) analizaron cuatro suelos contaminado con cobre, los cuales presentaron concentraciones totales entre 270 y $290 \text{ mg Cu kg}^{-1}$. El cobre estuvo principalmente enlazado a óxidos, representando dicha fracción entre el 29 y 61 por ciento de cobre total de los suelos. El cobre residual representó entre 14 y 31 por ciento del cobre total. Las fracciones de cobre soluble e intercambiable se analizaron conjuntamente como una sola, y representaron de 2.4 a 6.3 por ciento del total.

Tabla 3: Cobre en las fracciones individuales de suelo (mg Cu kg⁻¹ suelo seco)

Suelo	Cu-S	Cu-In	Cu-C	Cu-Ox	Cu-Mo	Cu-Re	Cu-Total	Referencia
1	-	N.D.	0.66 ± 0.13	5.63 ± 0.69	14.9 ± 1.8	35.7 ± 2.8	33.2	Maiz et al., 1997
2	-	N.D.	1.08 ± 0.2	10.9 ± 0.3	29.6 ± 0.4	29.3 ± 3.3	79.2	Maiz et al., 1997
3	-	N.D.	0.15 ± 0.04	0.56 ± 0.05	7.32 ± 0.47	18.8 ± 2.6	32.2	Maiz et al., 1997
4	N.D.	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	46 ± 3.5	46.5 ± 3.5	Ma y Rao, 1995
5	N.D.	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	20 ± 1.5	20.5 ± 1.5	Ma y Rao, 1995
6	N.D.	0.8	N.D.	N.D.	N.D.	60.0 ± 2.4	60.8 ± 2.4	Ma y Rao, 1995
7	1.5 ± 0	3.1 ± 0.2	256 ± 10	229 ± 11	411 ± 20	310 ± 12	1210 ± 52	Ma y Rao, 1995
8	1.5 ± 0	2 ± 0	100 ± 5.2	120 ± 6.5	225 ± 8.2	200 ± 7.2	648 ± 27	Ma y Rao, 1995
9	N.D.	0.5 ± 0	N.D.	N.D.	0.4 ± 0	240 ± 12	241 ± 12	Ma y Rao, 1995
10	1.5 ± 0	2.5 ± 0	12.3 ± 1	19.2 ± 0.5	15.6 ± 1.1	70 ± 7.3	120 ± 6.2	Ma y Rao, 1995
11	1.5 ± 0	1.1 ± 0	N.D.	N.D.	0.6 ± 0	100 ± 7.1	102 ± 7.1	Ma y Rao, 1995
12	0.75	0.8	261 ± 9.2	352 ± 11	99.8 ± 6.9	300 ± 15	1010 ± 43	Ma y Rao, 1995
14	0.15	0.20	0.2	4.33	1.4	4.53	9.78	Yusuf, 2007
15	0.10	0.20	0.20	3.38	1.28	3.13	8.69	Yusuf, 2007
16	0.13	0.18	0.25	3.38	0.55	3.3	8.18	Yusuf, 2007
17	0.13	0.2	0.35	3.37	1.35	3.58	9.28	Yusuf, 2007
18	0.2	0.25	0.28	4.36	0.8	3.32	8.31	Yusuf, 2007
19	0.18	0.23	0.35	3.41	0.75	3.3	8.8	Yusuf, 2007
20		8.05	23.80	111.0	53.10	81.38	277.33	Valipour et al., 2016
21		6.65	24.10	122.0	31.60	85.00	276.00	Valipour et al., 2016
22		16.80	25.55	166	7.10	38.38	270.63	Valipour et al., 2016
23		16.20	54.65	83.0	50.80	68.13	288.98	Valipour et al., 2016

Cu-S: cobre soluble; Cu-In: cobre intercambiable; Cu-C: cobre enlazado a carbonato; Cu-Ox: cobre enlazado a óxidos de Fe-Mn; Cu-Mo: cobre enlazado a materia orgánica; Cu-Re: cobre residual; N.D.: no detectado

Las investigaciones muestran que el cobre está principalmente asociado a la fracción residual en suelos con concentraciones totales bajas del metal. A mayores concentraciones totales, las fracciones enlazadas a óxidos y materia orgánica cobran mayor importancia. En casi todos los suelos, los porcentajes de cobre soluble e intercambiable fueron menos del 3 por ciento del cobre total, a excepción del suelo 21 y 22 que presentaron porcentajes entre el 5 y 7 por ciento. Así mismo, si bien los óxidos de Fe y Mn y la materia orgánica actúan como sumideros de metales traza, estas fracciones son fuente importante de metales potencialmente disponibles (Tessier et al., 1979). Por ello, estas deberían ser consideradas de manera explícita al evaluar la biodisponibilidad potencial de un metal en particular (Tessier et al., 1979).

2.2.3. Procesos químicos y físicos

El suelo es un sistema dinámico en el que los procesos físicos y químicos a los que se encuentra sometido el cobre interactúan entre sí e influyen en su especiación, biodisponibilidad y movilidad (Figura 1).

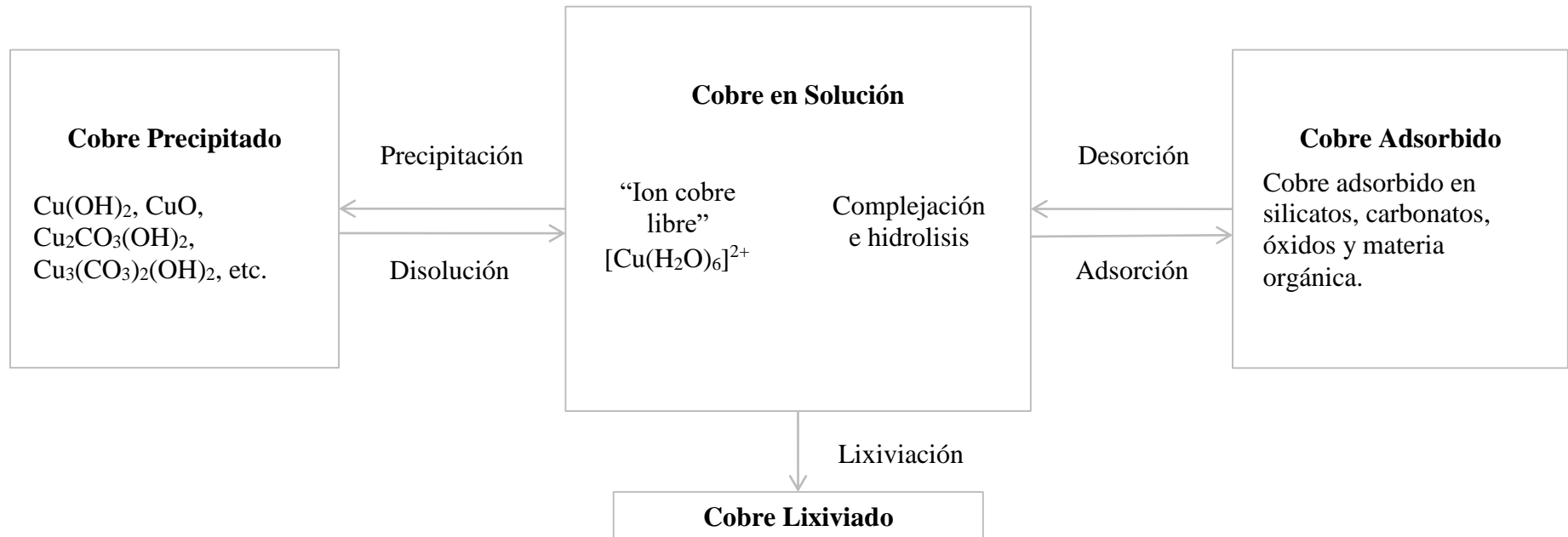


Figura 1: Procesos químicos y físicos del cobre en el suelo

a. Procesos Químicos

El cobre en la solución suelo se encuentra sometido a reacciones de complejación, hidrólisis y oxidación – reducción. Según el tipo de ligando presente en solución, se pueden formar diversos complejos de cobre soluble. Seaman (2001) observó que la presencia de materia orgánica disuelta incrementó la concentración de cobre en solución a través de la complejación. El Cu^{2+} es un agente complejante fuerte y, en forma catiónica libre, tiene una gran tendencia a la hidrólisis (Flemming y Trevors, 1989). Así mismo, condiciones reductoras pueden formar precipitados de cobre insolubles (Alloway, 2010).

En la interface sólido – solución el cobre puede sufrir reacciones de adsorción (fisorción y quimisorción) sobre los constituyentes del suelo. A bajas concentraciones de cobre en solución, la adsorción será el principal proceso que controle su especiación, generando formas más estables y menos móviles (McLaren y Crawford, 1973; Alloway, 2010). Si la adsorción es específica, cationes abundantes, incluyendo Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , no competirán con eficacia con el cobre, siendo éste preferentemente adsorbido y volviéndose relativamente inmóvil (McLean y Bledsoe, 1992). Conforme los sitios de adsorción específica se saturan con cobre, la adsorción no específica aumentará, y la competencia con los cationes principales del suelo se volverá importante. El cobre asociado con sitios de adsorción no específica será potencialmente móvil, debido a que puede ser intercambiable con otros cationes (McLean y Bledsoe, 1992). Se debe mencionar que los procesos de adsorción pueden ser seguidos por procesos de precipitación superficial. Por ello, se prefiere usar el término sorción como expresión que englobe a ambos fenómenos. La sorción se verá afectada por factores como la naturaleza y cantidad de iones en la solución del suelo, el pH, la fuerza iónica y los constituyentes del suelo, como materia orgánica, óxidos, filosilicatos y carbonatos (Bolan et al., 1999b). La precipitación y disolución de fases sólidas de cobre también dependerá de factores como la composición y pH de la solución del suelo.

b. Procesos Físicos

b.1. Lixiviación

Dentro de los procesos físicos a los que se encuentra sometido el cobre en los suelos, el proceso de lixiviación es uno de los más importantes. Esto se debe a que la lixiviación puede causar la migración de especies de cobre a través del perfil del suelo, contaminando cuerpos de agua subterránea y/o zonas profundas del suelo.

La lixiviabilidad del cobre en el suelo depende de parámetros físicos (tamaño de partícula, porosidad efectiva y tiempo de contacto solución – suelo); así como de la composición de la solución del suelo, especiación química, condiciones redox, y los constituyentes del suelo (Kalbe et al., 2008). El pH tiene una fuerte influencia en la solubilidad y movilización de cobre. La concentración de cobre en los lixiviados estará negativamente correlacionada con el pH del suelo y de la solución de lixiviación (McGowen et al., 2001; Hamon et al., 2002; Navarro et al., 2011; Fang et al., 2012; Huang et al., 2016). La complejación de cobre por materia orgánica disuelta incrementará su concentración en solución. Altaher (2001) observó que la variación del pH de 4 a 6.24, incrementó la solubilidad de los ácidos fúlvicos los cuales formaron complejos solubles con el cobre y aumentaron su movilidad. Las condiciones de óxido-reducción también puede afectar en gran medida el transporte de contaminantes. Condiciones reductoras en el suelo generan precipitados de cobre muy insolubles, lo cual disminuye su movilidad (Alloway, 2010). Respecto al tamaño de partículas, suelos de textura arenosa no serán efectivos en la retención de cobre (Alloway, 2010). Por otra parte, una mayor porosidad efectiva permitirá un mayor flujo del lixiviado y un mayor transporte de contaminantes a través del perfil del suelo. Finalmente, tiempos de contacto mayores entre lixivante y suelo, generan concentraciones del contaminante crecientes hasta que se alcancen condiciones de estado estacionario (Kalbe et al., 2008).

b.2. Prueba de Lixiviación

Una forma de predecir la cantidad de contaminante que puede ser lixiviado es a través de las pruebas de lixiviación. Múltiples pruebas de lixiviación han sido utilizadas en los trabajos de investigación. Toribio y Romanya (2006) realizaron una prueba de columna para investigar la lixiviación de Cu, Zn y Ni en tres suelos forestales contrastantes (franco alcalino, arcilloso alcalino y franco ácido) tratados con lodos residuales de alta y baja concentración de metales. La tasa de lixiviación por unidad de cobre en el suelo ($\text{mg Cu lixiviado kg}^{-1} \text{ Cu en el suelo}$) no aumentó, incluso en los suelos enmendados con lodos de alta concentración de metales. Sin embargo, la cantidad total de cobre lixiviado en estos suelos aumentó en comparación con los suelos de control. El cobre fue el elemento menos móvil en todos los suelos estudiados, y su concentración en los lixiviados estuvo por debajo de la legislación española.

Lopez et al. (2010) aplicaron una prueba de columna para evaluar el efecto de diferentes tiempos de contacto sobre la lixiviación de cobre y otros constituyentes. Los resultados mostraron que la variación en el tiempo de contacto de 2.5 a 16 horas no tuvo efecto significativo al aplicar una proporción líquido a sólido de 1 l kg⁻¹. Sin embargo, un efecto más notable se dio cuando la proporción líquido a sólido fue mayor, presentándose mayores concentraciones de cobre lixiviado a mayores tiempos de contacto. Mayores volúmenes de lixiviante generaron mayores cantidades de cobre lixiviado.

Chen et al. (2006) estudiaron el potencial de lixiviación de Cu, Zn, Cd, Ni y Pb en un suelo arenoso ácido enmendado con un fertilizante con roca fosfórica y N-viro (mezcla de biosólido y cenizas volantes) en diferentes proporciones. Se realizó una prueba de columna con 10 etapas de lixiviación sucesivas en intervalos de siete días. La concentración de cobre disminuyó progresivamente en cada etapa de lixiviación de 37.1 a 0.7 µg Cu l⁻¹. Así mismo, la concentración de cobre lixiviado tuvo correlación con la concentración de cobre en el suelo.

2.3. TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON COBRE

2.3.1. Descripción

La remediación de suelos contaminados consiste en la reducción de la concentración de contaminantes activos en un material de suelo o suelo contaminado, a través de la desactivación (estabilización) o extracción (limpieza) del contaminante. Estas dos estrategias de remediación, a su vez, pueden ser realizadas *in situ* o *ex situ*. Algunas de las principales técnicas de remediación aplicadas en suelos contaminados con cobre son: (1) estabilización – solidificación, (2) electrorremediación, (3) uso de medios biológicos, (4) lavado e (5) inmovilización química.

La estabilización-solidificación (E/S) es una técnica fisicoquímica que utiliza materiales cementantes y otros aglutinantes para lograr la fijación química y encapsulación física del contaminante (John et al., 2014). Yukselen y Alpaslan (2001) evaluaron la capacidad de estabilización de un agente cementante sobre metales pesados. Ellos reportaron que el cemento redujo la solubilidad de Cu y Fe en 48 y 71 por ciento, respectivamente. Por otro lado, Navarro et al. (2011) no obtuvo resultados satisfactorios al aplicar cemento portland como agente cementante.

La electroremediación consiste en el uso de corriente eléctrica de baja intensidad para inducir la migración del contaminante, a través de dos electrodos inertes (ánodo y cátodo) implantados en los límites del material de suelo contaminado. Los contaminantes que llegan a los electrodos se pueden eliminar del suelo mediante la adsorción o precipitación en el electrodo, el bombeo de agua cerca del electrodo o la formación de complejos con resinas de intercambio iónico (Hamby, 1996). Wang et al. (2009) lograron remover entre el 42 y 93 por ciento el cobre total del suelo mediante esta técnica. Así mismo, Kirkelund et al. (2010) consiguieron una eficiencia de remoción de cobre en sedimentos de hasta 86 por ciento. Resultados con eficiencias menores al 26 por ciento fueron obtenidos por Hansena et al. (2013).

El uso de medios biológicos para la descontaminación de suelos con cobre incluye principalmente métodos de fitorremediación (Mulligan et al., 2001). Algunos casos de aplicación de esta técnica han sido reportados por Mulligan et al. (2001), El Kassas et al. (2003) y Wua et al. (2012).

El lavado de suelos es una técnica *in situ* que implica la adición de agua con o sin aditivos para retirar o extraer sustancias contaminantes del suelo. Sun et al. (2001) y Gusiatin y Klimiuk (2012) obtuvieron remociones de cobre hasta del 95 por ciento luego de aplicada esta técnica.

La inmovilización química es una técnica de remediación que implica la adición de sustancias químicas a suelos contaminados para generar compuestos del contaminante menos móviles y biodisponibles y más estables a largo plazo. La inmovilización química reduce la movilidad del contaminante objetivo por el redireccionamiento de la especiación química en favor de fases menos solubles o lábiles (Seaman, 2001). La inmovilización química *in situ* es ideal para áreas extensas de suelos contaminados superficialmente o para áreas donde haya una distribución difusa del contaminante (Seaman, 2001; Bolan et al., 2014). Así mismo, la inmovilización tiene un enfoque de remediación relativamente más operativo y rentable (Seaman, 2001; Huang, 2016). Algunos tipos de enmiendas utilizadas para la inmovilización de cobre en suelos contaminados son: compuestos orgánicos, filosilicatos, carbonatos, óxidos y fosfatos. La aplicación de fosfatos en el suelo como técnica de inmovilización se detalla a continuación.

2.3.2. Mecanismo de inmovilización de metales pesados con fosfatos

Los tratamientos de inmovilización química con fósforo pueden aumentar la estabilidad del metal a través de la adsorción directa, adsorción inducida y/o (co)precipitación del metal (Bolan, et al., 2003). Cabe resaltar que, generalmente más de uno de estos mecanismos está implicado en la inmovilización de metales.

Lindsay, citado por Liu y Zhao (2007), indicó que el mecanismo principal de la técnica de estabilización radica en que la enmienda fosfatada induce la formación de precipitados de fosfato de metal secundarios. Estos precipitados poseen productos de solubilidad (K_{sp}) bastante bajos y son estables en un amplio rango de pH y condiciones ambientales. Los productos de solubilidad de varios fosfatos de cobre se muestran en la Tabla 4. Diversas investigaciones han comprobado la eficacia del fósforo en la inmovilización de Pb, principalmente a través de la formación de precipitados (Cao et al., 2003a; Bolan et al., 2003; McGowen et al., 2001; Chen et al. 2007; Cao et al., 2009).

La formación de una nueva fase sólida metal – fosfato se dará cuando el producto iónico en la solución exceda el producto de solubilidad de la fase (Sposito, 2008). Por ello, este mecanismo jugará un rol principal en suelos fuertemente contaminados con metales y que posean altas concentraciones de fosfatos. Así mismo, para que el fósforo del suelo esté disponible para la formación de fosfatos de metal, este tendrá que estar como fosfato libre ($H_nPO_4^{n-3}$) en la solución del suelo (Cotter–Howells y Caporn, 1996). Sin embargo, se debe tener en cuenta que los iones fosfatos se adsorben fácilmente sobre los constituyentes del suelo, lo que reduce su disponibilidad y origina bajas concentraciones de estos en solución. Por su parte, los iones metálicos también sufren procesos de adsorción en el suelo. Si la concentración de los iones metálicos y los fosfatos en solución es baja se impide su precipitación.

Tabla 4: Datos termodinámicos de fosfatos de cobre

Nombre del mineral	Formula química	Log K_{sp}^a
Cornetita	$Cu_3(PO_4)(OH)_3$	-48.0
Libentenita	$Cu_2(PO_4)OH$	-28.0
Torbernita	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$	-41.0
Metatorvernita	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	-41.3
Nissonita	$CuMg(PO_4)(OH) \cdot 2.5H_2O$	-23.6
Pseudomalaquita	$Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$	-75.8

«Continuación»

Nombre del mineral	Formula química	Log Kspa
Tagilita	Cu ₂ (PO ₄)OH.H ₂ O	-27.9
Piromorfita	Cu ₅ (PO ₄) ₃ OH	-65.6
Turquoise	CuAl ₆ (PO ₄) ₄ (OH) ₈ .4H ₂ O	-179.0
Calcosiderita	CuFe ₆ ³⁺ (PO ₄) ₄ (OH) ₈ .4H ₂ O	-205.7
Veszelyita	CuZn ₂ PO ₄ (OH) ₃ .2H ₂ O	-45.8

^a Estas constantes pertenecen a la ionización estequiométrica de los minerales.

FUENTE: Nriagu y Moore (1984)

El incremento de la adsorción de metales pesados, debido a la aplicación de fosfatos en suelos, ha sido identificado como otro mecanismo de estabilización. Los compuestos fosfatados pueden causar una adsorción del metal directa o inducida (Bolan et al., 2003). La adsorción directa se dará en la superficie de los compuestos fosfatados insolubles, como roca fosfatada y/o apatita. Por su parte, la adsorción del metal inducida por el fosfato puede darse a través del: (1) incremento de la carga negativa del suelo, (2) formación de complejos de superficie del metal y/o (3) cosorción del fósforo y del metal como par iónico (Bolan et al. 2003).

El incremento de la carga negativa de los suelos debido a la adsorción de fósforo se ha reportado en diversos suelos con constituyentes de carga variable (Xie y Mackenzie, 1988; Naudi et al., 1990; Bolan et al., 1999a; Bolan et al., 1999b; Bolan et al., 2003). Sin embargo, el efecto de fósforo en suelos con constituyentes de carga permanente no ha sido significativo (Bolan et al., 1999a). La siguiente ecuación y la Tabla 5 muestran el incremento de carga neta negativa de constituyentes y suelos de carga variable en presencia de fosfatos.

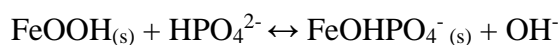


Tabla 5: Incremento observado en la carga de la superficie de óxidos hidratados y suelos por la adsorción de aniones

Constituyentes de suelo	Soluto	pH	Carga añadida (mol mol⁻¹ anión)	Referencia
Óxido hidratados de hierro	Fosfato	6.5	1.25	Bolan et al., 1985
Alofano	Fosfato	5.1	0.5	Rajan et al., 1974
Suelo	Fosfato	6.5	0.65	Bolan et al., 1985
	Sulfato	6.5	0.26	

«Continuación»

Constituyentes de suelo	Soluto	pH	Carga añadida (mol mol ⁻¹ anión)	Referencia
Suelo	Fosfato	5.0	0.38	Sawhney, 1974
		6.5	0.47	
		7.5	0.77	
Suelo	Fosfato	7.0	0.35-0.7	Schalscha et al., 1974
Suelo	Fosfato	5.8	0.52	Naidu et al., 1990
Óxido de aluminio	Sulfato	5.0	1.06	Rajan, 1978
Suelo	Sulfato	5.6	0.25	Curtin y Syers, 1990

FUENTE: Bolan et al. (2003)

La adsorción del metal a través de la formación de complejos de superficie en óxidos ha sido reportada en diferentes investigaciones (Bolland et al., 1977; Tu et al., 2000; Bolan et al., 2003; Kumpiene et al., 2008). Mediante este mecanismo, el fósforo se une a la superficie de los óxidos y genera la adsorción específica del metal. Por otra parte, la adsorción del fósforo y metal como par iónico, es una adsorción cooperativa entre ambos de forma equimolar en la que la adsorción de un ion favorece la adsorción de su contraion (Bolan et al., 1999a; Bolan et al., 2003). Aún se requiere mayor evidencia concluyente sobre estos dos mecanismos (Bolan et al., 2003).

La aplicación de compuestos de fósforo también puede causar la disminución de la adsorción del metal a través de la formación de complejos de metal en solución o a través de la adsorción competitiva (Bolan et al., 2003). Las investigaciones, han demostrado que los iones fosfato pueden competir y disminuir la adsorción de oxianiones, como selenito, cromato, arseniato y molibdato en el suelo (Davenport y Peryea, 1991; Bolan et al., 2003; Theodoratos, 2002).

2.3.3. Antecedentes sobre el uso de fosfatos en suelos contaminados con cobre

Existe un número limitado de estudios acerca del efecto del fósforo sobre el cobre en los suelos. La Tabla 6 muestra trabajos de investigación sobre inmovilización de cobre con fosfatos los cuales se detallan a continuación.

Tabla 6: Antecedentes del uso de fosfatos en suelos contaminados con cobre

Compuesto de fosfato	Dosis de P (mg P kg ⁻¹)	Contenido de Cu (mg kg ⁻¹)	Compuesto complementario adicionado	Referencia
KH ₂ PO ₄	80	135.1	-	Liu et al., 2007
KH ₂ PO ₄ , (NH ₄) ₂ HPO ₄	1700	232.6	-	Jalali y Moharami, 2010
(NH ₄) ₂ HPO ₄	2300	1905	-	Khan y Jones, 2009
H ₃ PO ₄	20000	>10 000 (suelo de mina), 6030 (suelo industrial)	NaCl	Navarro et al., 2011
CaHPO ₄ , Ca(H ₂ PO ₄) ₂	80000 (CaHPO ₄), 62500 (Ca(H ₂ PO ₄) ₂)	172	CaCO ₃	Wang et al., 2001
Roca fosfórica - Fluorapatita	1008 ⁽¹⁾	0 - 0.6 ⁽¹⁾	-	Cao et al., 2004
Roca fosfórica - Dolomita	10000	21.2, 116.5, 135.6, 154.6, 173.7, 192.7 y 211.8	N-viro (biosólido y ceniza volcánica)	Chen et al., 2006
Nanopartícula de fosfato de hierro: Vivianita - Fe ₃ (PO ₄) ₂	199 y 995	666.4 (suelo calcáreo), 639.2 (suelo neutro), 458.8 (suelo ácido)	-	Liu y Zhao, 2007
Roca fosfórica, hidroxiapatita sintética	200000	5 – 312	-	Mignardi et al., 2012
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O, roca fosfórica (hidroxiapatita)	3200	300	-	Valipour et al., 2016
Roca fosfórica, roca fosfórica activada con ácido oxálico, superfosfato, hueso molido	1, 5, 10, 20 y 40 ⁽²⁾	573.17	-	Huang et al., 2016

«Continuación»

Compuesto de fosfato	Dosis de P (mg P kg ⁻¹)	Contenido de Cu (mg kg ⁻¹)	Compuesto complementario adicionado	Referencia
H ₃ PO ₄ , H ₃ PO ₄ + Ca(H ₂ PO ₄) ₂ , H ₃ PO ₄ + roca fosfórica	6900 ⁽³⁾	2630	-	Cao et al., 2003a
Roca fosfórica (Fluorapatita), H ₃ PO ₄ , H ₃ PO ₄ + roca fosfórica	2250 (suelo 1), 4580 (suelo 2)	2110 (suelos 1), 350 (suelo 2)	Cal viva	Cao et al., 2009
Roca fosfórica (Fluorapatita), Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O, roca fosfórica + Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O	2715.6	1081	-	Fang et al., 2012

(1) Se utilizó 100 mg de roca fosfórica cuyo componente principal fue Ca₁₀(PO₄)₆F₂ y una concentración de metales de 0 - 0.6 mM en una solución de 30 ml de KNO₃.

(2) Concentración expresada en: mg enmienda kg⁻¹ suelo.

(3) El tratamiento con roca fosfórica utilizó 7800 mg P kg⁻¹ debido a su menor solubilidad.

Liu et al. (2007) evaluaron el efecto del KH_2PO_4 en un suelo contaminado con metales pesados. El suelo presentó un pH de 4.51, CIC de $7.8 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ y 2.7 por ciento de materia orgánica. La prueba de Tessier mostró que el KH_2PO_4 redujo significativamente el cobre intercambiable en 3.1 por ciento del cobre total y el cobre enlazado a carbonatos en 2 por ciento. El contenido de cobre enlazado a óxidos y a materia orgánica no sufrió cambios significativos. La fracción residual se incrementó en 7.1 por ciento. Por otra parte, la movilidad del cobre se redujo luego de aplicada la enmienda de fósforo lo cual fue atribuido a la reducción de la fracción intercambiable de cobre. Así mismo, el KH_2PO_4 no generó un cambio significativo del pH del suelo.

Jalali y Moharami (2010) investigaron la especiación de metales pesados en un suelo calcáreo después de lixiviarlo con KH_2PO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. El suelo evaluado presentaba un pH 7.4, 25 por ciento de carbonatos, CIC igual a $19.1 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ y 6.9 por ciento de materia orgánica. Al aplicar los tratamientos, la concentración de metales lixiviados fue baja, siendo la cantidad total de cobre lixiviado menor a 1 mg Cu kg^{-1} . Luego de la lixiviación, se evaluó la especiación de cobre en el suelo mediante una prueba de Tessier modificada. Ambas enmiendas inmovilizaron efectivamente al Pb, pero incrementaron la fracción no residual del cobre. El KH_2PO_4 aumentó las fracciones de cobre enlazada a carbonatos, óxidos de Mn y materia orgánica, disminuyó la fracción residual de cobre y no tuvo efecto significativo sobre el cobre intercambiable y aquel enlazado a óxidos de Fe. El $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ tuvo efecto similar al KH_2PO_4 sobre el cobre, excepto que incremento significativamente la fracción intercambiable y enlazada a óxidos de Fe. Por otra parte, el KH_2PO_4 redujo de forma no significativa el índice de movilidad del cobre; y el $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, la incrementó. Los carbonatos del suelo podrían haber neutralizado la posible acidez generada por $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Khan y Jones (2009) evaluaron el efecto del $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en la extractabilidad y fitodisponibilidad de metales en un suelo franco arenoso de pH 3.35. Ellos observaron que la enmienda de fósforo incrementó la concentración de cobre extraíble con DTPA debido a la acidificación producida por el $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Sin embargo, la absorción de cobre en lechuga disminuyó en 91 por ciento al aplicar la enmienda. Respecto al Pb, el fósforo redujo tanto su extractabilidad como su fitodisponibilidad.

Navarro et al. (2011) aplicaron H_3PO_4 en un suelo de mina y un suelo industrial que presentaron valores de pH de 7.22 y 6.34, respectivamente. En ambos suelos, la aplicación

de esta enmienda originó la reducción del pH de los lixiviados. Esto favoreció la movilización de todos los metales, excepto del Pb. Las pruebas de lixiviación indicaron que el H_3PO_4 fue efectivo en la inmovilización de Pb, pero incrementó la lixiviación del Cu y Zn en los suelos. La lixiviación de cobre se incrementó de 19 y 683 $\mu\text{g l}^{-1}$ a valores entre 675 y más de 20000 $\mu\text{g l}^{-1}$. Se debe mencionar que se agregó NaCl junto con la enmienda de fósforo para promover la formación de precipitados de plomo (cloropiromorfita - $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$).

Wang et al. (2001) realizaron pruebas de laboratorio y de campo para evaluar la efectividad del fósforo en la estabilización de metales pesados. El suelo evaluado fue franco arenoso con pH 8, CIC igual a 9.89 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ y 2.23 por ciento de materia orgánica. En las pruebas de laboratorio y campo, se utilizó CaCO_3 como complemento para promover una mayor estabilización de los metales. Los resultados indicaron que la lixiviación de cobre se redujo en 87 por ciento (de 295 mg l^{-1} a 37.2 mg l^{-1}). En campo se utilizó $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ en reemplazó de CaHPO_4 debido a su menor costo y mayor solubilidad. Los resultados del tratamiento en campo mostraron que la lixiviación de cobre se redujo en 97 por ciento. Se debe mencionar que la adición de CaCO_3 , conjuntamente con el fósforo, no permite una evaluación real del efecto de este último.

Cao et al. (2004) analizaron los mecanismos de retención de Cu, Pb y Zn sobre roca fosfatada en sistemas mono-metálicos y en un sistema multi-metal contaminado. Las pruebas realizadas identificaron que la adsorción fue el mecanismo principal de inmovilización de cobre, mientras que la precipitación y/o coprecipitación de cobre se produjo en menor medida. Al comparar los sistemas monometálicos, la cantidad de Cu adsorbida fue menor que la de Pb, pero mayor que la de Zn. En el sistema multimetal, se produjo una competencia entre los metales por los sitios de sorción. Esta competencia redujo la sorción del Pb, Cu y Zn en 15, 49 y 75 por ciento, respectivamente. La inmovilización de metales fue principalmente debido a sorción en la roca fosfatada, y su eficiencia estuvo relacionada con el pH del sistema.

Chen et al. (2006) evaluaron la lixiviación de metales pesados en un suelo arenoso de pH 4.1 y CIC igual a 0.4 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. El suelo fue enmendado con roca fosfórica y N-viro (mezcla de biosólido y cenizas volantes) en diferentes proporciones. Se llevaron a cabo 10 etapas de lixiviación sucesivas en intervalos de siete días. Las concentraciones de los metales en los lixiviados estuvieron por debajo del límite de calidad del agua potable

establecido por la Organización Mundial de la Salud ($1000 \mu\text{g l}^{-1}$). Para el cobre, estas concentraciones variaron entre 0.7 y $37.1 \mu\text{g Cu l}^{-1}$. Así mismo, la concentración de cobre disminuyó con el incremento de los eventos de lixiviación en todos los tratamientos.

Liu y Zhao (2007) sintetizaron nanopartículas de fosfato de hierro ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) de alta reactividad y gran área superficial para usarlas como enmienda en la inmovilización de cobre en tres tipos de suelos: ácido, neutro y calcáreo. La lixiviación de cobre fue evaluada mediante una prueba TCLP (USEPA, 1992). El suelo ácido (tratado y no tratado) presentó los mayores porcentajes de lixiviación de cobre en comparación a los otros suelos. Así mismo, la aplicación de la enmienda redujo la lixiviabilidad del cobre hasta en 81, 63 y 87 por ciento para el suelo ácido, neutro y calcáreo, respectivamente. Por otra parte, al evaluar la especiación de cobre en los suelos, se obtuvo que hubo un cambio sustancial de formas más disponibles (soluble, intercambiable y enlazado a carbonatos) a menos disponibles (enlazado a materia orgánica y residual) de cobre. Cabe resaltar, que el tratamiento de suelos contaminados con $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ debió ser realizado bajo condiciones anaeróbicas para prevenir la oxidación del Fe (II), que fue usado para la síntesis de la enmienda.

Mignardi et al. (2012) evaluaron el efecto de la roca fosfórica e hidroxiapatita sintética en la inmovilización de metales pesados en suelos moderada a ligeramente ácidos. Ambas enmiendas redujeron la disponibilidad de los metales, en términos de solubilidad en agua, y minimizaron la acidificación del suelo y el riesgo potencial de eutrofización asociado a fuentes de fósforo altamente solubles. La solubilidad del cobre en agua se redujo entre 94 y 99 por ciento con hidroxiapatita y entre 84 y 99 por ciento con roca fosfórica. La reducción de la solubilidad fue posiblemente debido a la complejación de cobre en la superficie de los granulos de fosfato. El intercambio iónico pudo ser otro mecanismo involucrado. Así mismo, no se podría descartar la formación de precipitados de metal.

Valipour et al. (2016) investigaron el efecto de la roca fosfórica y el $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en la inmovilización de metales. Ellos usaron cuatro suelos, en su mayoría calcáreos, con valores de pH entre 6.15 y 7.92. En general, tanto el cobre como otros metales no fueron afectados significativamente por la roca fosfórica, lo cual podría ser atribuido a la baja reactividad de ésta en los suelos calcáreos. El $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuvo efectos diferentes en la redistribución de cobre según el tipo de suelo. En algunos suelos, hubo un cambio de formas menos disponibles (cobre residual, enlazado a óxidos y materia orgánica) a más disponibles (intercambiable y enlazada a carbonatos) de cobre. En otros suelos, se observó

el incremento de las fracciones de cobre menos disponibles (residual y enlazada a óxidos) y una disminución de las más disponibles (soluble más intercambiable y enlazada a carbonatos).

Huang et al. (2016) evaluaron el efecto del fósforo en la inmovilización química del Cu, Pb y Cd. Ellos usaron un suelo con pH 5.17, 3.01 por ciento de materia orgánica y una CIC de 18.20 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$. Todas las enmiendas de fósforo originaron un aumento de la fracción residual de cobre. El superfosfato incrementó la fracción de cobre intercambiable, mientras que las otras enmiendas la disminuyeron. Los patrones de difracción de rayos X de los suelos tratados con fósforo indicaron la ausencia de nuevas fases sólidas. Así mismo, el superfosfato disminuyó el pH del suelo e incrementó la lixiviación de cobre, mientras que las otras enmiendas tuvieron el efecto contrario. Las enmiendas de roca fosfatada fueron los tratamientos más efectivos.

Cao et al. (2003a) aplicaron tres tipos de tratamientos: H_3PO_4 , H_3PO_4 con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ y H_3PO_4 con roca fosfórica. El suelo evaluado presentó un pH de 6.95, 3.91 por ciento de materia orgánica y una CIC igual a 5.75 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$. La aplicación de H_3PO_4 no fue efectiva en la inmovilización del cobre, pero sí en la del Pb mediante la formación de piromorfita. La aplicación de H_3PO_4 con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ y roca fosfórica generó un incremento del cobre residual, hasta en 13 por ciento del cobre total. El H_3PO_4 redujo el pH del suelo de 6.46 a 5.05; la mezcla de H_3PO_4 con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, a 5.22; y el H_3PO_4 más roca fosfórica, a 5.71. La aplicación combinada de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ y roca fosfórica con H_3PO_4 mantuvo el pH del suelo ligeramente más alto que el H_3PO_4 solo. El análisis de difracción de rayos X indicó que no hubo formación de especies sólidas del fósforo con Cu o Zn, pero sí con Pb. La mezcla de H_3PO_4 y roca fosfórica fue la más eficiente en la inmovilización de metales, ya que tuvo los menores impactos en el pH del suelo y la lixiviación de fósforo soluble.

Cao et al. (2009) evaluaron la inmovilización de Cu, Zn y Pb en suelos contaminados al usar tres tratamientos de fósforo. Los tratamientos fueron: roca fosfórica, H_3PO_4 y una combinación de ambas enmiendas. Los dos últimos tratamientos recibieron una adición de cal viva (CaO) para neutralizar la acidez causada por el H_3PO_4 . Los fosfatos fueron aplicados en los suelos a una proporción molar 2:1 de P:Pb. Los dos suelos evaluados se diferenciaron principalmente en el contenido de materia orgánica y de metales pesados. El primer suelo fue arenoso franco con pH 6.95, 6.94 por ciento de materia orgánica y 2110 mg Cu kg^{-1} . El segundo suelo fue franco arenoso con pH 6.35, 1.07 por ciento de materia

orgánica y $350 \text{ mg Cu kg}^{-1}$. Los tratamientos con H_3PO_4 incrementaron la solubilidad del Cu y Zn en los suelos, debido a la acidificación causada por la enmienda. Sin embargo, luego de la adición de CaO la solubilidad de estos metales disminuyó hasta en 80 por ciento. Todos los tratamientos con fósforo redujeron la solubilidad de Pb hasta en 100 por ciento. Ninguna nueva fase sólida de fosfato de Cu o Zn fue identificada. Sin embargo, para el tratamiento de H_3PO_4 con roca fosfórica se indicó la posible sorción de cobre sobre la roca fosfórica, la hidroxipiromorfita y/o la calcita, esta última originada por la adición de CaO. Respecto al Pb, los tratamientos con H_3PO_4 si originaron precipitados, mientras que la roca fosfórica debido a su baja solubilidad no formó ninguno.

Fang et al. (2012) evaluaron el efecto de tres enmiendas de fósforo en la movilidad de Pb, Cu y Zn. Las fuentes de fósforo utilizadas fueron: roca fosfórica, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y una combinación de ambas. Las enmiendas fueron aplicadas en una proporción molar fósforo a metales 2:1. El suelo franco arenoso evaluado presentó pH 6.27, CIC igual a $9.86 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ y 2.1 por ciento de materia orgánica. El tratamiento con roca fosfórica disminuyó el cobre extraíble en 27.8 por ciento, debido a procesos de sorción que se vieron favorecidos por un pH de 6.49. Los otros tratamientos incrementaron el cobre extraíble entre el 44.2 y 44.4 por ciento. Esto fue atribuido a una ligera disminución de pH entre 5.66 y 5.99. Por otra parte, la lixiviación de cobre respecto al control aumentó desde un 17 por ciento, con roca fosfórica, hasta un 177 por ciento, con $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se obtuvo una correlación negativa entre el pH y la concentración de cobre en los lixiviados.

Como se observa en los estudios, se han usado enmiendas de fósforo solubles (H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y KH_2PO_4), no solubles (roca fosfórica, hidroxiapatita, etc.) y una mezcla de enmiendas solubles (H_3PO_4 y $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) con otros aditivos (roca fosfórica, CaO o CaCO_3) con la finalidad de evaluar el efecto del fosfato en la inmovilización de cobre. Las enmiendas solubles generaron acidez en el suelo, lo cual incrementó la solubilidad y lixiviación de cobre, a excepción del KH_2PO_4 cuyo efecto fue variado. Las enmiendas no solubles favorecieron la inmovilización de cobre generalmente a través de la adsorción del metal sobre el fosfato. Por otra parte, se usaron aditivos junto con algunas enmiendas solubles para neutralizar la acidez de estas últimas y favorecer la estabilización. Sin embargo, a pesar de los estudios presentados, los mecanismos de inmovilización de cobre aún no son entendidos por completo y se requiere una mayor evaluación (Cao et al., 2004; Chen et al., 2007).

III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MATERIALES Y EQUIPOS

3.1.1. Materiales

- Potes de plástico de 25 ml y 50 ml
- Crisoles de platino
- Micropipetas de 1 ml, 5 ml y 10 ml
- Vasos precipitados de 100 ml, 500 ml y 1 l
- Fiolas de 250 ml, 500 ml y 1 l
- Tubos de centrifuga de 50 ml
- Soporte de embudos
- Embudos
- Filtros
- Frascos de polipropileno de 40 y 500 ml
- Guantes de nitrilo, lentes y mandil
- Agua desionizada
- Reactivos de grado analítico: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 , HF , HClO_4 , HCl , MgCl_2 , CH_3COONa , CH_3COOH , $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, HNO_3 , H_2O_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

3.1.2. Equipos

- Balanza analítica electrónica A&D Modelo GR-200
- Plancha de digestión Thermolyne Modelo 2200
- Campana extractora de gases
- Mascara para vapores ácidos
- Estufa Binder Modelo ED-115
- Centrifuga Sigma Modelo 4-16K
- Agitador SK-300

- pH metro Consort C1020
- Espectrofotómetro de absorción atómica en llama Perkin Elmer 3100

3.2. MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS

La presente investigación se desarrolló en el campus de la Universidad Nacional Agraria la Molina (UNALM), específicamente en el Laboratorio de Análisis de Suelos, Plantas, Agua y Fertilizantes (LASPAF) de la Facultad de Agronomía. La hipótesis general planteada fue que el fosfato será efectivo en la inmovilización de cobre en suelos contaminados. Las hipótesis específicas fueron:

- Los carbonatos en los suelos enmendados disminuirán la fracción móvil y lixiviable de cobre.
- Concentraciones crecientes de fosfato disminuirán la fracción móvil y lixiviable de cobre

3.2.1. Tratamientos

Con la finalidad de cumplir los objetivos planteados, se estudiaron dos factores: tipo de material de suelo (en adelante, tipo de suelo) y concentración de fosfato aplicado. El primer factor constó de cuatro niveles, siendo cada nivel un tipo de suelo. El segundo factor constó de cinco niveles: 0 mg P kg⁻¹ suelo (control), 100 mg P kg⁻¹ suelo, 200 mg P kg⁻¹ suelo, 400 mg P kg⁻¹ suelo y 800 mg P kg⁻¹ suelo. De esta manera, se estableció un arreglo factorial de 4x5, lo cual significó un total de 20 tratamientos. El número total de unidades experimentales fue 60, considerando tres repeticiones por tratamiento. Sesenta unidades fueron usadas para la prueba de extracción secuencia y otras 60 para la prueba de lixiviación.

3.2.2. Recolección de muestras de suelo y caracterización general

Se recolectaron cuatro muestras de suelo de lugares distintos del Perú: una muestra de suelo a nivel superficial y otra a nivel subsuperficial de La Molina, una muestra a nivel superficial de Junín y una muestra a nivel superficial de Pasco. Antes de ser usadas, las muestras de suelo fueron secadas al aire y pasadas a través de un tamiz de 2 mm. Los cuatro tipos de materiales de suelo obtenidos fueron analizados y caracterizados en el LASPAF. Los parámetros evaluados y los métodos de análisis empleados se muestran en

la Tabla 7. Los procedimientos específicos que se siguieron fueron aquellos reportados por Bazán (1996).

Tabla 7: Métodos empleados para el análisis de caracterización de suelos

Características	Método empleado
Textura	Método del hidrómetro
Salinidad	Medida de la CE en un extracto acuoso de relación suelo: agua 1:1 en volumen
pH	Medida potenciométrica en la suspensión suelo: agua de relación 1:1 en volumen
Calcáreo total (CaCO ₃)	Método gaso - volumétrico utilizando un calcímetro
Materia orgánica	Método de Walkley y Black. Oxidación del carbono orgánico con dicromato de potasio en medio sulfúrico y determinación del dicromato residual por titulación con sulfato ferroso.
Fósforo disponible	Método de Olsen modificado. Extracción con NaHCO ₃ 0.5 M pH 8.5 y determinación del P en el extracto por colorimetría.
Potasio disponible	Extracción con acetato de amonio 1N pH 7 y determinación de K en el extracto por espectrometría de emisión atómica en llama.
Capacidad de intercambio catiónico (CIC)	Saturación con acetato de amonio 1N pH 7 y determinación del amonio adsorbido por desplazamiento con KCl, reacción con formaldehído y titulación ácido-base.
K ⁺ y Na ⁺ cambiables	Extracción con acetato de amonio 1N pH 7 y cuantificación por espectrofotometría de emisión atómica en llama.
Ca ²⁺ y Mg ²⁺ cambiables	Extracción con acetato de amonio 1N pH 7 y cuantificación por espectrofotometría de absorción atómica en llama.
Acidez Cambiable	Extracción con KCl 1N y cuantificación por titulación ácido-base.

Los resultados de caracterización de suelos se muestran en la Tabla 8. Así mismo, la Tabla 9 muestra categorías de calificación de algunos parámetros de los suelos evaluados.

Tabla 8: Análisis de caracterización de suelos

Parámetro	Unidad	Suelo superficial de La Molina	Subsuelo de La Molina	Suelo superficial de Junín	Suelo superficial de Pasco
pH	-	7.38	7.92	6.90	4.57
Conductividad Eléctrica	dS m ⁻¹	2.03	0.67	0.22	0.13
CaCO ₃	g kg ⁻¹	19.0	54.0	1.0	0
Materia Orgánica	g kg ⁻¹	30.5	2.2	12.5	17.6
P disponible	mg kg ⁻¹	26.6	1.6	6.2	2.7
K disponible	mg kg ⁻¹	335	51	93	61
Análisis Mecánico					
Arena (A)	g kg ⁻¹	590	430	290	690
Limo (L)	g kg ⁻¹	250	410	430	170
Arcilla (Ar)	g kg ⁻¹	160	160	280	140
Clase Textural	-	Franco arenoso	Franco	Franco arcilloso	Franco arenoso
CIC medida	cmol _c kg ⁻¹	17.28	10.88	13.92	10.72
CIC efectiva	cmol _c kg ⁻¹	17.28	10.88	13.92	5.26
Cationes Intercambiables					
Ca ⁺²	cmol _c kg ⁻¹	13.26	8.87	11.25	1.35
Mg ⁺²	cmol _c kg ⁻¹	3.03	1.50	2.28	0.37
K ⁺	cmol _c kg ⁻¹	0.41	0.23	0.28	0.30
Na ⁺	cmol _c kg ⁻¹	0.57	0.29	0.11	0.15
Al ⁺³ + H ⁺	cmol _c kg ⁻¹	0.00	0.00	0.00	3.10
Saturación de Bases	%	100	100	100	20
Acidez cambiable	%	0	0	0	80

Tabla 9: Calificación de algunos parámetros de caracterización

Parámetro	Unidad	Valor	Clasificación	Referencia
pH (1:1)	-	< 5.5	Fuertemente ácido	Soil Science Division Staff, 2017
		5.6 - 6.0	Moderadamente ácido	
		6.1 - 6.5	Ligeramente ácido	
		6.6 - 7.3	Neutro	
		7.4 - 7.8	Ligeramente alcalino	
		7.9 - 8.4	Moderadamente alcalino	
		> 8.5	Fuertemente alcalino	
Capacidad de intercambio catiónico	cmol _c kg ⁻¹	0 - 10	Muy bajo	Garrido, 1997
		10 - 20	Bajo	
		20 - 35	Medio	
		35 - 45	Alto	
		> 45	Muy alto	
Materia Orgánica	g kg ⁻¹	0 - 5	Extremadamente bajo	Woods and Research Laboratory, 1997
		5 - 10	Bajo	
		10 - 25	Moderadamente bajo	
		25 - 60	Moderado	
		> 60	Alto	
Carbonatos	g kg ⁻¹	0	No calcáreo	Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2006
		≈ 0 - 20	Ligeramente calcáreo	
		≈ 20 - 100	Moderadamente calcáreo	
		≈ 100 - 250	Fuertemente calcáreo	
		> 250	Extremadamente calcáreo	

El suelo superficial de La Molina tuvo una textura franco-arenosa y pH ligeramente alcalino. Su CIC efectiva fue baja, teniendo el mayor valor de todos los suelos estudiados. El nivel de materia orgánica fue medio. Además, se clasificó como un suelo moderadamente calcáreo, siendo la calcita la forma más común de mineral carbonato en los suelos (United States Department of Agriculture, 2017).

El subsuelo de La Molina tuvo textura franca y pH moderadamente alcalino. Su CIC efectiva fue baja. El nivel de materia orgánica fue extremadamente bajo. El contenido de carbonatos fue el más alto de todos los suelos, y se clasificó como moderadamente calcáreo.

El suelo superficial de Junín tuvo una textura franco-arenosa y un pH neutro. Su CIC efectiva fue baja. El nivel de materia orgánica fue moderadamente bajo. El porcentaje de carbonatos fue muy bajo y se clasificó como ligeramente calcáreo.

El suelo superficial de Pasco tuvo textura franco-arenosa y un pH fuertemente ácido. Su CIC efectiva fue muy baja, teniendo el menor valor de todos los suelos evaluados. El nivel de materia orgánica fue moderadamente bajo y no presentó carbonatos.

3.2.3. Preparación de suelos contaminados

Las unidades experimentales fueron preparadas individualmente para cada prueba. Para ello se las contaminó con una solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de grado reactivo. La cantidad de cobre adicionado a las unidades experimentales fue aquella necesaria para llegar a la concentración total de $400 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ suelo. Suelos con esta concentración de cobre se clasifican como moderadamente contaminados, según la Agencia de Protección Ambiental de China (MEP, 1996).

La concentración total inicial de cobre en los suelos se determinó mediante el método de Tessier et al. (1979). Para ello, un gramo de la muestra de suelo (base de seco a estufa) se digirió con una solución concentrada de 2 ml de HClO_4 y 10 ml de HF en un crisol de platino hasta casi la sequedad. Posteriormente, se realizó una segunda adición de 1 ml de HClO_4 y 10 ml de HF, y la mezcla se evaporó hasta casi la sequedad nuevamente. Finalmente, se añadió solamente 1 ml de HClO_4 , y la muestra se evaporó hasta la aparición de humo blanco. El residuo se disolvió en 6 ml de HCl 12 N y se diluyó a 25 ml. La solución resultante se analizó por espectrofotometría de absorción atómica en llama de aire-acetileno a una longitud de onda de 324.8 nm. Los resultados de cobre total inicial en los suelos evaluados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10: Concentración total inicial de cobre en los suelos evaluados

Suelos	Concentración de cobre (mg Cu kg^{-1} suelo seco)
Suelo superficial de La Molina	56.76
Subsuelo de La Molina	32.22
Suelo superficial de Junín	22.58
Suelo superficial de Pasco	5.97

Las unidades experimentales consistieron en potes de polipropileno conteniendo muestras de suelo. Se prepararon 60 potes de 50 ml con 1 g de suelo; y otros 60 de 100 ml con 50 g de suelo. Los pesos se calcularon sobre la base de suelo seco a estufa. Los potes con 1 g de suelo fueron usados en la prueba de extracción secuencial, mientras que los potes de 50 g fueron empleados en la prueba de lixiviación.

Las cantidades de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ utilizadas en los potes con 1 g y 50 g de suelo fueron respectivamente: 0.34 y 17.16 mg en el suelo superficial de La Molina, 0.37 y 18.39 mg en el subsuelo de La Molina, 0.38 y 18.87 mg en el suelo superficial de Junín, y 0.39 y 19.70 mg en el suelo superficial de Pasco. Posteriormente, las muestras fueron llevadas a capacidad de campo para su incubación durante un periodo de 45 días. Este tiempo fue mayor al periodo de 30 a 40 días utilizado por algunos autores en investigaciones similares (Zwonitzer et al., 2003; Lee et al., 2011). A lo largo de este periodo, las muestras fueron sometidas a seis ciclos de humedecimiento y secado.

3.2.4. Aplicación de fosfato

Una solución de fosfato fue añadida a las unidades experimentales previamente contaminadas usando KH_2PO_4 . Las concentraciones de fósforo aplicadas fueron: 0 (blanco), 100, 200, 400 y 800 mg P kg^{-1} suelo. Las cantidades de KH_2PO_4 utilizadas para obtener las concentraciones de fósforo mencionadas en los potes con 1 g de suelo fueron: 0, 0.44, 0.88, 1.76 y 3.52 mg KH_2PO_4 , respectivamente. Las cantidades de KH_2PO_4 utilizadas en los potes que contenían 50 g de suelo fueron: 0, 21.97, 43.94, 87.89 y 175.77 mg KH_2PO_4 , respectivamente. Las muestras fueron completamente mezcladas y llevadas a capacidad de campo, para su posterior incubación durante un periodo de 45 días. Este tiempo fue mayor al periodo de 30 a 40 días utilizado por algunos autores en investigaciones similares (Zwonitzer et al., 2003; Lee et al., 2011). A lo largo de este periodo, las muestras fueron sometidas a seis ciclos de humedecimiento y secado.

3.2.5. Extracción secuencial de fracciones de cobre del suelo

La especiación química de cobre se determinó mediante extracción secuencial. Para ello, se empleó una versión modificada del procedimiento de Tessier (Tessier et al., 1979; Ma y Rao, 1997; Jalali y Moharami, 2010). El procedimiento se aplicó en una unidad experimental de 1 gr de suelo previamente contaminado con cobre y enmendado con fosfato. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Se usó agua desionizada en la preparación de las soluciones stock y en cada paso del procedimiento de extracción. Las extracciones se llevaron a cabo en tubos de centrifuga de polipropileno de 50 ml para minimizar la pérdida de material sólido. Entre cada extracción sucesiva, la separación se efectuó por centrifugación a 10 000 rpm (12 000 g) durante 30 min. El sobrenadante fue removido con una pipeta y se analizó su concentración de cobre. El residuo de la

centrifugación fue lavado con 8 ml de agua desionizada. Después de centrifugar por 30 minutos, este segundo sobrenadante se descartó. El volumen de agua de enjuague utilizado se mantuvo al mínimo para evitar la solubilización excesiva de material sólido.

Las fracciones de cobre y sus correspondientes procedimientos de obtención se definen como sigue:

- i. Cobre soluble. El suelo fue extraído con 15 ml de agua desionizada por 2 horas con agitación continua a temperatura ambiente.
- ii. Cobre intercambiable. El residuo de (i) fue extraído por 1 hora con 8 ml de una solución de MgCl_2 1M pH 7.0 con agitación continua a temperatura ambiente.
- iii. Cobre enlazado a carbonatos. El residuo de (ii) fue extraído a temperatura ambiente con 8 ml de CH_3COONa 1 M, ajustado a pH 5.0 con ácido acético (CH_3COOH). Esta etapa se realizó con agitación continua durante aproximadamente 5 horas.
- iv. Cobre enlazado a óxidos de Fe y Mn. El residuo de (iii) se extrajo con 20 ml de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0.025 M en 25% (v / v) de CH_3COOH a pH 2. Esta etapa se realizó a 96 ± 3 °C con agitación ocasional y por un tiempo de 6 horas.
- v. Cobre enlazado a materia orgánica. Al residuo (iv) se añadió 3 ml de HNO_3 0.02 M y 5 ml de H_2O_2 al 30% ajustado a pH 2 con HNO_3 . La mezcla se calentó a 85 ± 2 °C durante 2 horas con agitación ocasional y se dejó enfriar. Una segunda alícuota de 3 ml de H_2O_2 al 30% (pH 2 con HNO_3) se adicionó, y la muestra se calentó nuevamente a 85 ± 2 °C durante 3 horas con agitación intermitente. Después de enfriar, se añadió 5 ml de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 3.2 M en 20 % (v / v) de HNO_3 y se diluyó a 20 ml. Finalmente, la muestra se agitó continuamente durante 30 min.
- vi. Cobre residual: la fracción residual de cobre fue calculada como la diferencia entre la concentración total del metal y la suma de las primeras cinco fracciones.

La concentración de cobre en los extractos se determinó por espectrofotometría de absorción atómica en llama de aire-acetileno a una longitud de onda de 324.8 nm.

3.2.6. Lixiviación de cobre

Cada unidad experimental previamente contaminada y enmendada de 50 g de suelo fue sometida individualmente a un proceso de lixiviación en serie con agua desionizada siguiendo similarmente la metodología de Praharaj et al. (2002). Los suelos fueron colocados en botellas de polipropileno de 500 ml y se les adicionó 200 ml de agua desionizada. Las botellas fueron sujetas a agitación horizontal a 60 rpm en un agitador por 24 horas. Los suelos fueron filtrados; y los lixiviados, colectados. Estos últimos fueron acidificados con ácido nítrico (35%) a pH 2 y almacenados en botellas de polietileno herméticamente tapadas para su posterior análisis de cobre. El residuo de suelo y el papel filtro del paso previo fueron colocados en las botellas y sometidos a tres etapas de lixiviación adicionales. En cada lixiviación subsecuente, se adicionó 200 ml de agua desionizada y se siguió el mismo procedimiento de la primera lixiviación. La concentración de cobre en los lixiviados se midió por espectrofotometría de absorción atómica en llama de aire-acetileno a una longitud de onda de 324.8 nm. Los materiales empleados fueron lavados con ácido y luego enjuagados con agua desionizada antes de ser usados en la prueba de lixiviación. Se preparó un blanco siguiendo el mismo procedimiento descrito.

3.2.7. Análisis estadístico

El análisis estadístico de los datos se realizó a través de un arreglo factorial de 4 x 5 con tres repeticiones conducido en un diseño completo al azar (Montgomery, 2004). Las comparaciones múltiples se realizaron con la prueba de Tukey para un nivel de significación del 5%. Las variables de respuesta evaluadas en la prueba de extracción secuencial fueron concentración de cobre soluble, intercambiable, enlazado a carbonatos, enlazado a óxidos, enlazado a materia orgánica y residual. La variable evaluada en la prueba de lixiviación fue la cantidad de cobre extraída a distintos volúmenes acumulados de lixiviado.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE COBRE

4.1.1. Cobre soluble

Las concentraciones de cobre soluble después, de aplicar diferentes niveles de fósforo, en los cuatro suelos contaminados con cobre se muestran en la Tabla 11 y Figura 2. El análisis estadístico de éstas indica que hubo efecto de interacción entre los factores tipo de suelo y nivel de fósforo aplicado, como se muestra en la Tabla B1 y Tabla B2 del Anexo B.

Tabla 11: Concentración de cobre soluble (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

Suelo	Nivel de fósforo (mg P kg ⁻¹)				
	0	100	200	400	800
Suelo superficial de La Molina	1.62 _{GHI}	1.72 _{GHI}	1.76 _{GH}	1.89 _{FGHI}	2.11 _{EFGH}
Subsuelo de La Molina	1.01 _I	1.82 _{GHI}	1.85 _{FGHI}	1.92 _{EFGHI}	2.27 _{EFGH}
Suelo superficial de Junín	1.66 _{GHI}	1.72 _{GH}	2.78 _{EF}	3.28 _{EF}	3.37 _E
Suelo superficial de Pasco	16.73 _A	13.04 _B	8.67 _C	6.96 _D	6.23 _D

Nota: Letras diferentes indican diferencia significativa con la Prueba de Tukey a un nivel de significancia de 0.05.

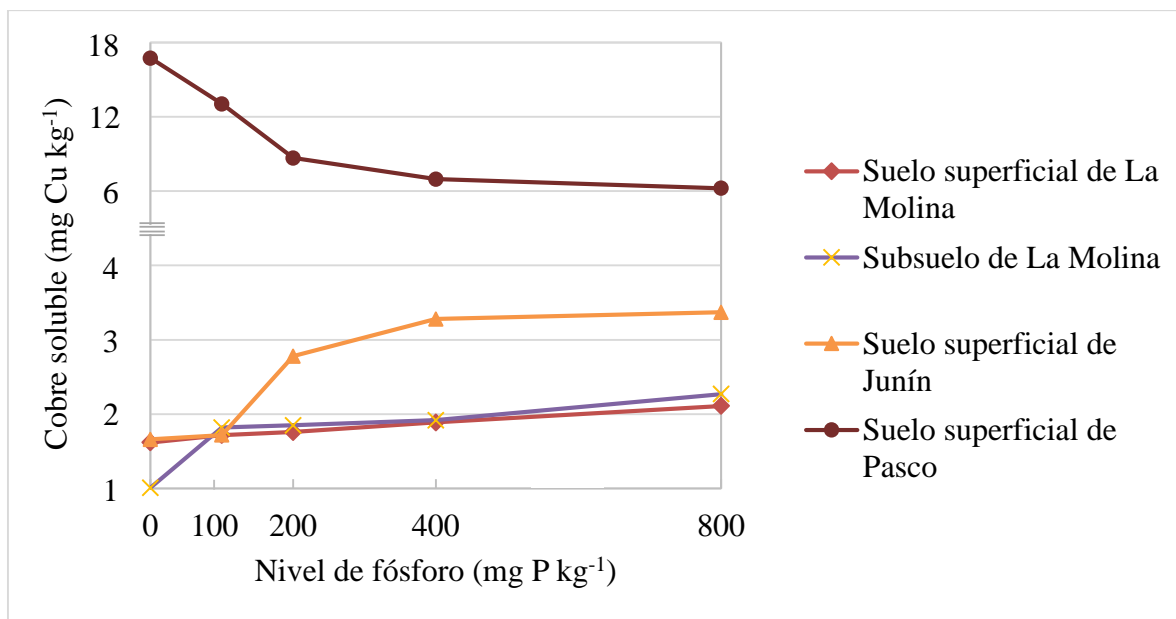


Figura 2: Concentración de cobre soluble en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

En el suelo superficial de La Molina, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ produjo un aumento de la concentración de cobre soluble de 1.62 a 2.11 mg Cu kg⁻¹. Dichos valores representaron el 0.41 y 0.53 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre soluble no fueron significativas, ni superaron la amplitud límite de significación de Tukey.

En el subsuelo de La Molina, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ generó un aumento de la concentración de cobre soluble de 1.01 a 2.27 mg Cu kg⁻¹. Dichas concentraciones representaron el 0.25 y 0.57 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre soluble fueron significativas solo entre los niveles extremos de fósforo aplicados.

En el suelo superficial de Junín, la concentración de cobre soluble se incrementó de 1.66 a 3.37 mg Cu kg⁻¹ al aumentar el nivel de fósforo aplicado. Dichas concentraciones representaron el 0.42 y 0.84 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre soluble fueron significativas entre algunos niveles de fósforo aplicados.

En contraste, en el suelo superficial de Pasco, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ produjo una disminución significativa de la concentración de cobre soluble de 16.73 a 6.23 mg Cu kg⁻¹. Dichos valores representaron el 4.18 y 1.56 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las contracciones de cobre

soluble fueron significativas entre todos los niveles de fósforo aplicados, excepto entre 400 y 800 mg P kg⁻¹. Así mismo, este suelo presentó las mayores concentraciones de cobre soluble, lo cual podría estar asociado con la naturaleza ácida del mismo (Kumpiene et al., 2008; Alloway, 2010).

Los resultados de cobre soluble expresados en mg Cu l⁻¹ se presentan en la Figura 3. Ésta figura muestra que el suelo superficial de Pasco fue el único que presentó una disminución de la concentración de cobre soluble luego de la aplicación de fósforo. La concentración de cobre soluble en el suelo no enmendado de Pasco fue 1.09 mg Cu l⁻¹ y disminuyó hasta 0.40 mg Cu l⁻¹ al aplicar 800 mg P kg⁻¹, presentándose una reducción del 63.3 por ciento de esta fracción de cobre. Los otros suelos evaluados presentaron concentraciones de cobre por debajo de 0.07 mg Cu l⁻¹ cuando no se aplicó fósforo, y estas se incrementaron hasta 0.22 mg Cu l⁻¹ al aplicar el nivel más alto de fósforo.

Sposito (2008) y Bolan et al. (2003) afirmaron que la formación de fases estables de fosfato de metal juega un rol principal en suelos que posean altas concentraciones de metales y fósforo. Esto indicaría que la transformación del cobre soluble a formas más estables se lograría si hay suficiente cobre en solución que reaccione con los altos niveles de fósforo disponible, tal como ocurre en el suelo superficial de Pasco.

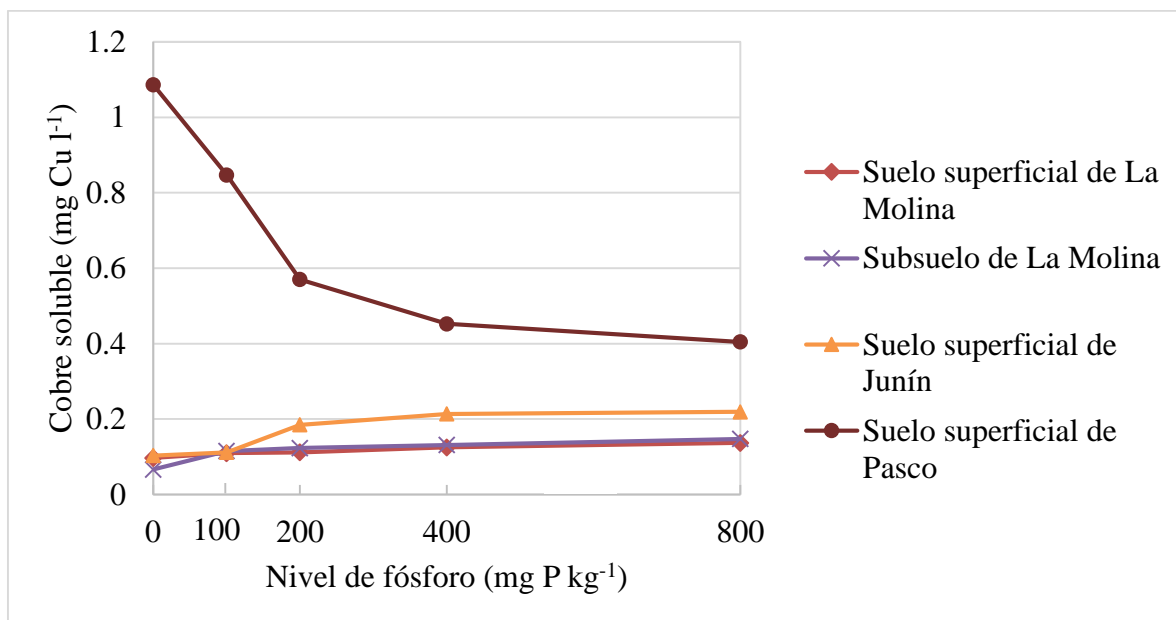


Figura 3: Concentración de cobre soluble, expresado en mg Cu l⁻¹ solución, en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

Por otra parte, diversos estudios han identificado que la aplicación de fosfatos influye en el pH de los suelos, lo cual afecta la presencia de los metales en solución (Xie y MacKenzie, 1988; Zwonitzer et al., 2003). En la sección 4.2.1 se muestran los resultados del pH de los lixiviados luego de aplicar los diferentes niveles de KH_2PO_4 en los suelos. Estos resultados indican que el incremento del pH causado por el KH_2PO_4 en el suelo superficial de Pasco pudo favorecer la disminución de la concentración de cobre soluble; mientras que en los otros suelos el KH_2PO_4 tendría un efecto contrario o no significativo.

4.1.2. Cobre intercambiable

Las concentraciones de cobre intercambiable, después de aplicar diferentes niveles de fósforo, en los cuatro suelos contaminados con cobre se muestran en la Tabla 12 y Figura 4. El análisis estadístico de éstas indica que hubo efecto de interacción entre los factores tipo de suelo y nivel de fósforo aplicado, como se muestra en la Tabla B3 y Tabla B4 del Anexo B.

Tabla 12: Concentración de cobre intercambiable (mg Cu kg^{-1}) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

Suelo	Nivel de fósforo (mg P kg^{-1})				
	0	100	200	400	800
Suelo superficial de La Molina	6.68 _{FG}	7.04 _{EFG}	7.55 _{EFG}	7.79 _{EF}	8.09 _E
Subsuelo de La Molina	6.33 _{GH}	6.35 _{GH}	6.44 _{GH}	6.59 _{GH}	6.95 _{FG}
Suelo superficial de Junín	1.64 _L	2.04 _{KL}	2.33 _{KL}	3.02 _{JK}	3.77 _{IJ}
Suelo superficial de Pasco	87.49 _D	89.13 _C	91.79 _B	92.39 _A	93.32 _A

Nota: Letras diferentes indican diferencia significativa con la Prueba de Tukey a un nivel de significancia de 0.05.

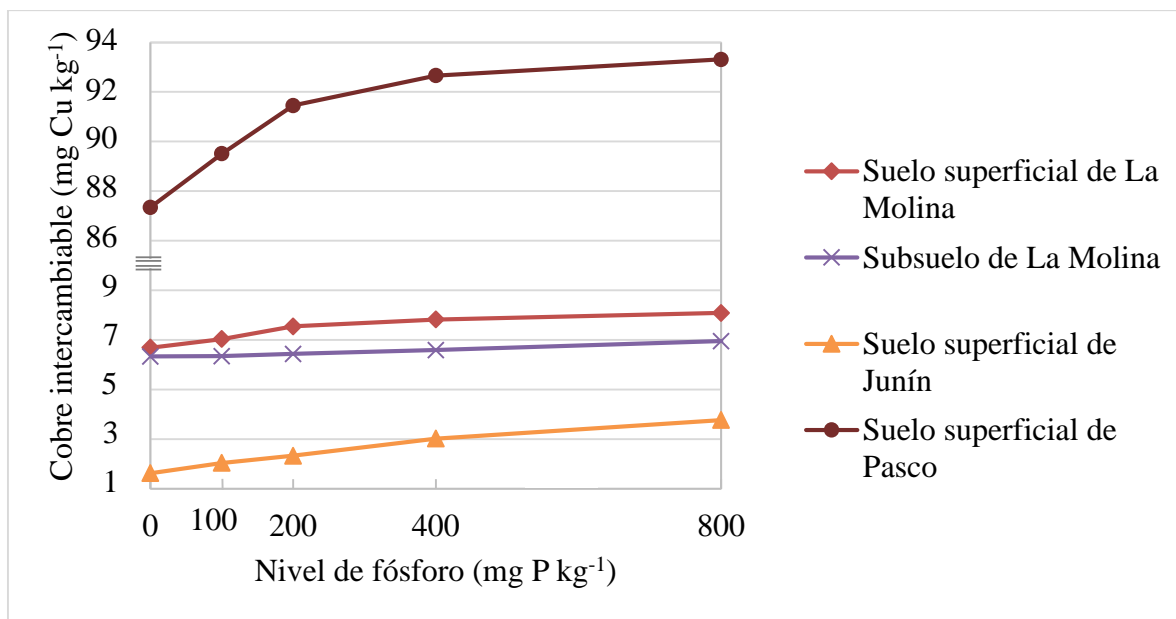


Figura 4: Concentración de cobre intercambiable en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

En el suelo superficial de La Molina, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ generó un aumento de la concentración de cobre intercambiable de 6.68 a 8.09 mg Cu kg⁻¹. Dichos valores representaron el 1.67 y 2.02 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre intercambiable fueron significativas solo entre los niveles extremos de fósforo aplicados.

En el subsuelo de La Molina, la concentración de cobre intercambiable aumentó ligeramente de 6.33 a 6.95 mg Cu kg⁻¹ al incrementar el nivel de fósforo aplicado de 0 a 800 mg P kg⁻¹. Dichas concentraciones representaron el 1.58 y 1.74 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. No hubo diferencias significativas entre las concentraciones de cobre intercambiable a los niveles de fósforo aplicado.

En el suelo superficial de Junín, la concentración de cobre intercambiable se incrementó de 1.64 a 3.77 mg Cu kg⁻¹ al aumentar el nivel de fósforo aplicado. Dichas concentraciones representaron el 0.41 y 0.94 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre intercambiable fueron significativas entre algunos niveles de fósforo aplicados

En el suelo superficial de Pasco, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ aumentó la concentración de cobre intercambiable de 87.49 a 93.32 mg Cu kg⁻¹. Dichos valores representaron el 21.9 y 23.3 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente.

Las diferencias entre las concentraciones de cobre intercambiable fueron significativas entre la mayoría de niveles de fósforo aplicados.

Diversas investigaciones han reportado que la adsorción específica de aniones fosfato (H_2PO_4^- y HPO_4^{2-}) incrementa la superficie negativa de los constituyentes de carga variable de los suelos, lo que a su vez provoca el aumento de la adsorción no específica de los metales (Naudi et al., 1990; Bolan et al., 1999a; Bolan et al., 1999b; Bolan et al., 2003). Esto ha sido principalmente observado en suelos ácidos, degradados y/o con componentes de carga variable (Naudi et al., 1990; Bolan et al., 1999b; Bolan et al., 2003). Bolan et al. (1999a) analizaron la sorción y lixiviación del Cd^{+2} en dos suelos luego de aplicar KH_2PO_4 . Dichos suelos variaron en los componentes de carga variable (alofano y óxidos hidratados de Fe y Al) y permanente (minerales micáceos) que presentaban. Ellos observaron que la aplicación de fósforo incrementó la carga negativa de ambos suelos, presentándose el mayor incremento en el suelo con componentes de carga variable. Esto podría explicar el incremento de las concentraciones de cobre intercambiable en los suelos evaluados luego de aplicada la enmienda de fósforo, presentándose el mayor incremento en el suelo superficial de Pasco.

Los metales asociados a la fracción intercambiable son considerados como parte de los metales móviles del suelo (Liu et al., 2007; Jalali y Moharami, 2010). Sin embargo, si el incremento del cobre intercambiable provino de la reducción del cobre soluble, el fósforo tendría cierto efecto positivo en la estabilización del metal. Así mismo, al ser el cobre un micronutriente esencial, las plantas lo requerirán a bajas concentraciones. Por ello, la liberación progresiva de cantidades pequeñas de cobre en un periodo largo de tiempo no representaría un riesgo en comparación con otros metales potencialmente tóxicos, como el plomo.

4.1.3. Cobre enlazado a carbonatos

Las concentraciones de cobre enlazado a carbonatos, después de aplicar diferentes niveles de fósforo, en los cuatro suelos contaminados con cobre se muestran en la Tabla 13 y Figura 5. El análisis estadístico de éstas indica que hubo efecto de interacción entre los factores tipo de suelo y nivel de fósforo aplicado, como se muestra en la Tabla B5 y Tabla B6 del Anexo B.

Tabla 13: Concentración de cobre enlazado a carbonatos (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

Suelo	Nivel de fósforo (mg P kg ⁻¹)				
	0	100	200	400	800
Suelo superficial de La Molina	73.8 _H	76.1 _{GH}	77.8 _{FG}	79.7 _{FG}	81.4 _F
Subsuelo de La Molina	127.3 _D	129.8 _D	137.1 _C	144.1 _B	151.6 _A
Suelo superficial de Junín	86.8 _E	87.9 _E	88.6 _E	89.2 _E	90.3 _E
Suelo superficial de Pasco	45.2 _I	46.2 _I	47.2 _I	47.9 _I	48.5 _I

Nota: Letras diferentes indican diferencia significativa con la Prueba de Tukey a un nivel de significancia de 0.05.

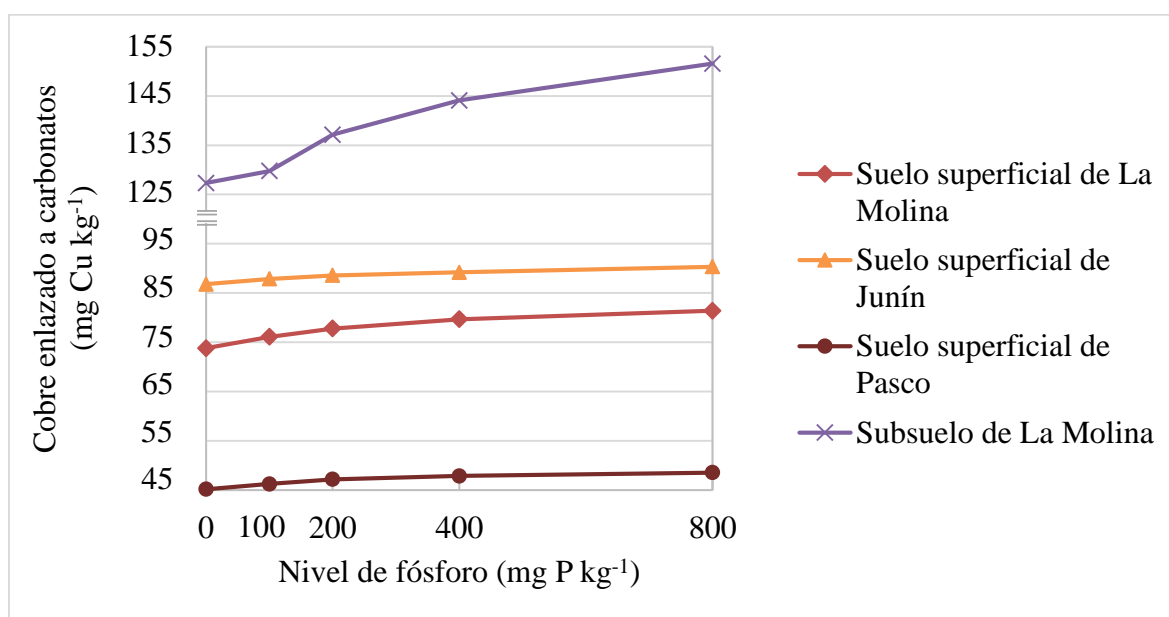


Figura 5: Concentración de cobre enlazado a carbonatos en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

En el suelo superficial de La Molina, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ generó un aumento de la concentración de cobre enlazado a carbonatos de 73.8 a 81.4 mg Cu kg⁻¹. Dichos valores representaron el 18.5 y 20.4 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre enlazado a carbonatos fueron significativas entre algunos niveles de fósforo aplicados.

En el subsuelo de La Molina, el incremento del nivel de fósforo produjo un aumento en la concentración de cobre enlazado a carbonatos de 127.3 a 151.6 mg Cu kg⁻¹. Dichas concentraciones representaron el 31.8 y 37.9 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre enlazado a carbonatos

fueron significativas entre todos los niveles de fósforo aplicados, excepto entre 0 y 100 mg P kg⁻¹.

Resultados similares a los observados en el suelo superficial y subsuelo de La Molina fueron reportados por Jalali y Moharami (2010). Ellos aplicaron KH₂PO₄ y (NH₄)₂HPO₄ en un suelo moderadamente calcáreo de pH 7.4. Sus resultados indicaron un incremento significativo del cobre asociado con carbonatos de 2.1 a 6.3 y 5.7 por ciento del cobre total, respectivamente.

Los suelos superficiales de Junín y Pasco no presentaron carbonatos, por lo que el cobre determinado en esta fracción debe interpretarse preferentemente como cobre quimisorbido débilmente y no como cobre enlazado a carbonatos (Chen, citado por Tu et al., 2000). Así mismo, la disminución del pH de 7.0 a 5.0, al pasar de la segunda a la tercera etapa extracción, podría haber liberado a la solución del suelo una gran fracción de cobre específicamente adsorbidos a sustratos sólidos diferentes de carbonatos, como arcillas, materia orgánica y oxihidridos de Fe y Mn (Tessier et al., 1979; Gleyzes et al. 2002).

Para el suelo superficial de Junín, la concentración de cobre quimisorbido débilmente se incrementó de 86.8 a 90.3 mg Cu kg⁻¹ al aumentar el nivel de fósforo aplicado de 0 a 800 mg P kg⁻¹. Dichas concentraciones representaron el 21.7 y 22.6 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre quimisorbido débilmente no fueron significativas a los niveles de fósforo aplicado.

En el suelo superficial de Pasco, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ aumentó la concentración de cobre quimisorbido débilmente de 45.2 a 48.5 mg Cu kg⁻¹. Dichos valores representaron el 11.3 y 12.1 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. No hubo diferencias significativas entre las concentraciones de cobre quimisorbido débilmente a los niveles de fósforo aplicado.

Resultados similares fueron observados por Huang et al. (2016) al enmendar un suelo ácido contaminado con cobre usando superfosfato y roca fosfórica activada. Ellos reportaron que la fracción de cobre enlazado a carbonatos, quimisorbida débilmente, se incrementó de 36 a 48 y 57 por ciento del cobre total, respectivamente. Liu et al. (2007) reportaron resultados diferentes al aplicar KH₂PO₄ en un suelo fuertemente ácido. Esta enmienda originó la disminución significativa del cobre quimisorbido débilmente del 7.62 al 5.62 por ciento del cobre total del suelo.

4.1.4. Cobre enlazado a óxidos

Las concentraciones de cobre enlazado a óxidos, después de aplicar diferentes niveles de fósforo, en los cuatro suelos contaminados con cobre se muestran en la Tabla 14 y Figura 6. El análisis estadístico de éstas indica que hubo efecto de interacción entre los factores tipo de suelo y nivel de fósforo aplicado, como se muestra en la Tabla B7 y Tabla B8 del Anexo B.

Tabla 14: Concentración de cobre enlazado a óxidos (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

Suelo	Nivel de fósforo (mg P kg ⁻¹)				
	0	100	200	400	800
Suelo superficial de La Molina	152 _I	155 _I	158 _{HI}	162 _{GH}	167 _{FG}
Subsuelo de La Molina	198 _C	202 _{BC}	204 _{ABC}	207 _{AB}	209 _A
Suelo superficial de Junín	169 _{FG}	173 _F	179 _E	182 _{DE}	186 _D
Suelo superficial de Pasco	112 _N	119 _M	130 _L	138 _K	146 _J

Nota: Letras diferentes indican diferencia significativa con la Prueba de Tukey a un nivel de significancia de 0.05.

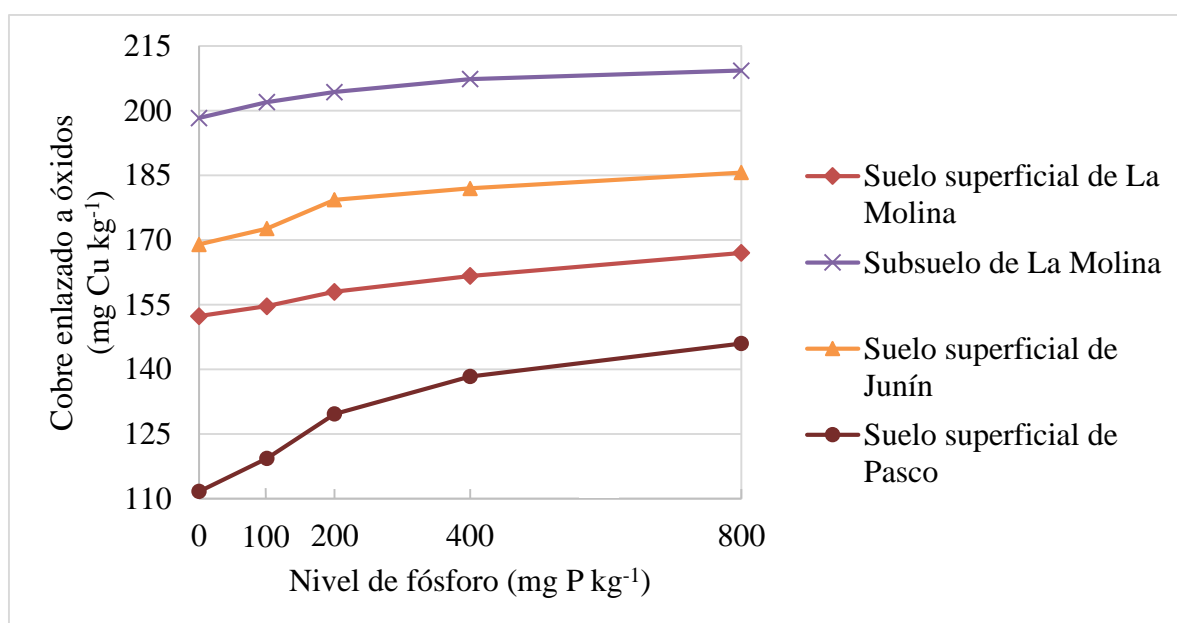


Figura 6: Concentración de cobre enlazado a óxidos en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

Para los suelos superficiales de La Molina y de Junín y para el subsuelo de La Molina, en los cuales no se esperaría encontrar muchos minerales óxidos, el cobre determinado en esta etapa de extracción debe entenderse preferentemente como cobre enlazado a fracciones reducibles. Tessier et al. (1979) señalaron que la aplicación de NH₂OH.HCl y HOAc para

la determinación del cobre enlazado a óxidos puede atacar de forma leve a los principales componentes silicatados del suelo. Así mismo, existe la posibilidad de liberación de metales como cobre de complejos orgánicos lábiles.

En el suelo superficial de La Molina, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ produjo un aumento de la concentración de cobre enlazado a óxidos de 152 a 167 mg Cu kg⁻¹. Dichos valores representaron el 38.0 y 41.8 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre enlazado a óxidos fueron significativas entre algunos niveles de fósforo aplicados.

En el subsuelo de La Molina, la concentración de cobre enlazado a óxidos se incrementó de 198 a 209 mg Cu kg⁻¹ al aumentar el nivel de fósforo aplicado. Dichas concentraciones representaron el 49.5 y 52.3 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre enlazado a óxidos fueron significativas entre algunos niveles de fósforo aplicados.

En el suelo superficial de Junín, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg Cu kg⁻¹ produjo un aumento de la concentración de cobre enlazado a óxidos de 169 a 186 mg Cu kg⁻¹. Dichas concentraciones representaron el 42.3 y 46.5 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre enlazado a óxidos fueron significativas entre algunos niveles de fósforo aplicados.

Similares resultados fueron observados por Liu y Zhao (2007) al evaluar, en un suelo contaminado neutro y otro calcáreo, el efecto de la aplicación de nanopartículas de fosfato de hierro sobre el cobre. Ellos observaron un incremento del cobre enlazado a óxidos del 33 al 38 por ciento y del 31 al 34 por ciento del cobre total, respectivamente. Así mismo, Jalali y Moharami (2010) indicaron que la aplicación de KH₂PO₄ en un suelo calcáreo de pH 7.4 originó un incremento del cobre enlazado a óxidos de Fe y Mn del 9.3 al 41.8 por ciento del cobre total.

Por otra parte, en el suelo superficial de Pasco, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ generó un aumento en la concentración de cobre enlazado a óxidos de 112 a 146 mg Cu kg⁻¹. Dichos valores representaron el 28.0 y 36.5 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre enlazado a óxidos fueron significativas a todos los niveles de fósforo aplicados.

Resultados similares fueron presentados por Liu y Zhao (2007), quienes evaluaron la estabilización de cobre en un suelo ácido luego de aplicar fosfato de hierro. Ellos observaron un incremento del cobre enlazado a óxidos del 23 al 38 por ciento del cobre total. Cao et al. (2003a) reportaron un incremento del cobre enlazado a óxidos del 32 hasta el 34 por ciento del cobre total, al aplicar diferentes enmiendas de fósforo en un suelo ácido contaminado. Por su parte, Liu et al. (2007) observaron que la aplicación de KH_2PO_4 en un suelo ácido ocasionó una disminución, aunque no significativa, del cobre enlazado a óxidos del 30.7 al 30.2 por ciento del cobre total.

La aplicación de niveles crecientes de fósforo causó un incremento particularmente notorio de la concentración de cobre enlazado a óxidos en el suelo superficial de Pasco. Diversas investigaciones han propuesto que los fosfatos pueden actuar como puente entre la superficie del óxido y el metal, adsorbiendo específicamente a este último (Kuo, 1986; Bolland et al., 1977; Tu et al. 2000; Bolan et al., 2003). Bolland et al. (1977) propuso que la mayor adsorción de Zn^{+2} sobre la superficie de la goethita se debería a que el fosfato adsorbido específicamente sobre el óxido de Fe actuó como sitio de adsorción específica para el metal. Tu et al. (2000) reportó un incremento, aunque no significativo, de la concentración de Pb y Cd enlazado a los óxidos de Fe y Mn al aplicar KH_2PO_4 en un suelo ácido. Ellos propusieron que la adsorción de fosfatos en óxidos podría generar la formación del siguiente complejo de superficie de metal:

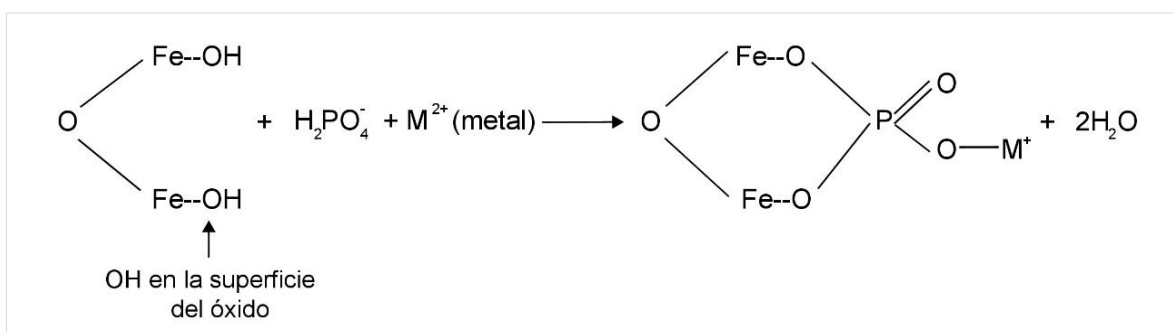


Figura 7: Formación de complejo de superficie de metal sobre fosfato adsorbido en mineral óxido (Tu et al., 2000)

Sin embargo, algunos autores indican que es necesaria una mayor investigación que provea evidencia sobre este mecanismo (Bolan et al. 2003).

La fracción predominante de cobre en todos los suelos evaluados, con o sin adición de fósforo, fue la fracción enlazada a óxidos. Esta fracción representó entre el 28.5 al 52.3 por ciento de cobre total de los suelos. Similares resultados fueron reportados por Cao et al.

(2003a) en un suelo contaminado tratado con diferentes enmiendas de fósforo. Ellos observaron que el suelo, tratado con o sin fósforo, presentó entre el 32 al 34 por ciento del cobre total como cobre enlazado a óxidos. Liu y Zhao (2007) reportaron que la fracción de cobre enlazado a óxidos en suelos tratados con fósforo fue la predominante, constituyendo entre el 30 al 45 por ciento del cobre total. Valipour et al. (2016) indicaron que entre el 27.7 al 55.3 por ciento de cobre total estuvo asociado a óxidos en los suelos, con o sin tratamiento de fósforo.

4.1.5. Cobre enlazado a materia orgánica

Las concentraciones de cobre enlazado a materia orgánica, después de aplicar diferentes niveles de fósforo, en los cuatro suelos contaminados con cobre se muestran en la Tabla 15 y Figura 8. El análisis estadístico de éstas indica que hubo efecto de interacción entre los factores tipo de suelo y nivel de fósforo aplicado, como se muestra en la Tabla B9 y Tabla B10 del Anexo B.

Tabla 15: Concentración de cobre enlazado a materia orgánica (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

Suelo	Nivel de fósforo (mg P kg ⁻¹)				
	0	100	200	400	800
Suelo superficial de La Molina	126 _A	123 _{AB}	120 _{BC}	117 _C	112 _D
Subsuelo de La Molina	7.6 _L	7.1 _L	6.7 _L	6.1 _L	5.2 _L
Suelo superficial de Junín	22. _I	21 _{II}	19 _{II}	18 _{JK}	15 _K
Suelo superficial de Pasco	54.4 _E	52.7 _{EF}	50.3 _{FG}	47.5 _{GH}	44.2 _H

Nota: Letras diferentes indican diferencia significativa con la Prueba de Tukey a un nivel de significancia de 0.05.

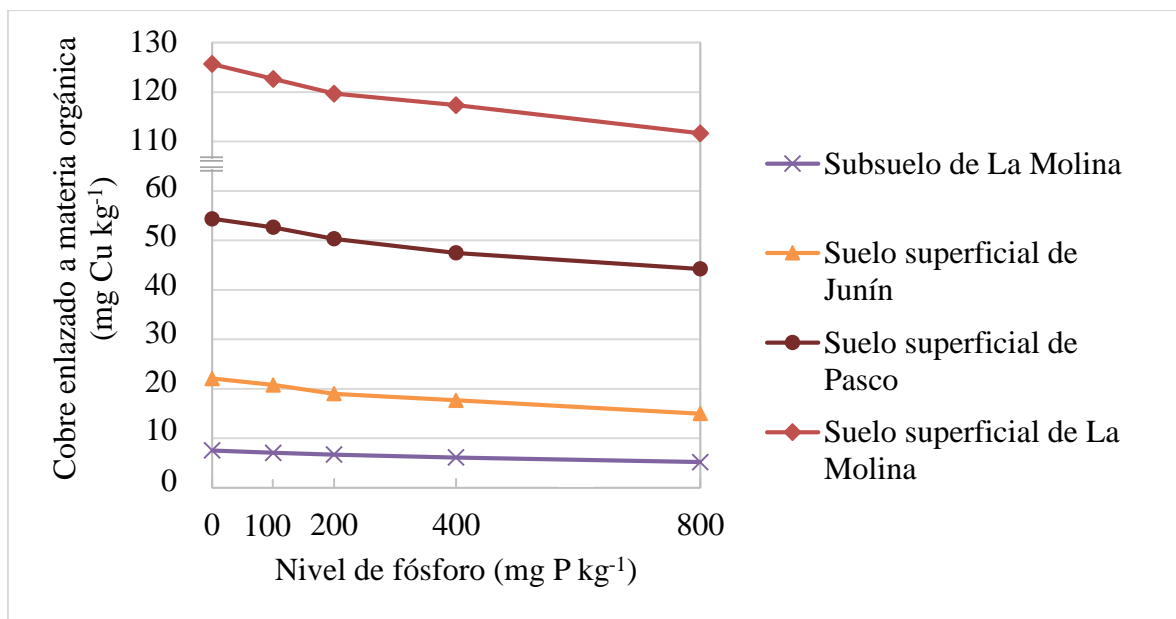


Figura 8: Concentración de cobre enlazado a materia orgánica en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

La extracción de cobre y otros metales usando una mezcla de H₂O₂ con HNO₃ diluido no puede considerarse específico para los metales ligados a la materia orgánica (Gleyzes et al., 2002). El uso de H₂O₂ no solo provoca la oxidación de la materia orgánica, sino también puede alterar minerales de sulfuro y silicato (Tessier et al., 1979; Gleyzes et al., 2002; Okoro et al., 2012). Por ello, el cobre determinado en esta etapa debe entenderse preferentemente como cobre proveniente de las fracciones oxidables del suelo y no solamente como cobre enlazado a materia orgánica. Esto es válido, sobre todo, en el subsuelo de La Molina, el cual tiene un nivel extremadamente bajo de materia orgánica.

En el suelo superficial de La Molina, la concentración de cobre enlazado a materia orgánica disminuyó de 126 a 112 mg Cu kg⁻¹ al incrementar el nivel de fósforo aplicado de 0 a 800 mg P kg⁻¹. Dichos valores representaron el 31.5 y 28.0 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre enlazado a materia orgánica fueron significativas entre algunos niveles de fósforo aplicados.

En el subsuelo de La Molina, que presentó un nivel extremadamente bajo de materia orgánica, la concentración de cobre enlazado a fracciones oxidables disminuyó de 7.6 a 5.2 mg Cu kg⁻¹ al incrementar el nivel de fósforo aplicado. Dichos valores representaron el 1.9 y 1.3 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre enlazado a fracciones oxidables no fueron significativas.

En suelo superficial de Junín, la concentración de cobre enlazado a materia orgánica disminuyó de 22 a 15 mg Cu kg⁻¹ al incrementar el nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹. Dichas concentraciones representaron el 5.50 y 3.75 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre enlazado a materia orgánica fueron significativas entre algunos niveles de fósforo aplicados.

En el suelo superficial de Pasco, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ generó una disminución de la concentración de cobre enlazado a materia orgánica de 54.4 a 44.2 mg Cu kg⁻¹. Dichos valores representaron el 13.6 y 11.1 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre enlazado a materia orgánica fueron significativas entre algunos niveles de fósforo aplicados.

Similares resultados fueron reportados por Liu et al. (2007) al aplicar KH₂PO₄ en un suelo ácido. Ellos observaron una reducción, aunque de forma no significativa, del cobre enlazado a materia orgánica del 24.1 al 23.5 por ciento del cobre total suelo. Por otra parte, Jalali y Moharami (2010) aplicaron KH₂PO₄ en un suelo neutro con alto contenido de materia orgánica, observando un incremento del cobre en esta fracción del 9.0 al 41.3 por ciento del cobre total suelo.

El suelo superficial de La Molina, con contenido moderado de materia orgánica, tuvo las mayores concentraciones de cobre en esta fracción, presentando de 110 a 127 mg Cu kg⁻¹. Le siguieron los suelos superficiales de Pasco y de Junín, de contenido moderadamente bajo de materia orgánica, con 44.2 a 54.2 mg Cu kg⁻¹ y 15 a 21 mg Cu kg⁻¹, respectivamente. El subsuelo de La Molina presentó un contenido extremadamente bajo de materia orgánica y sus concentraciones de cobre variaron entre 5.4 y 7.2 mg Cu kg⁻¹. Lo anterior evidencia una relación entre el porcentaje de materia orgánica y la cantidad de cobre en esta fracción. Tu et al. (2000) señaló que hay una correlación positiva entre la materia orgánica de un suelo y la fracción de metal enlazada a ésta. Así mismo, Bolan et al. (2003) señaló que el cobre es uno de los cationes metálicos con mayor afinidad a formar complejos con la materia orgánica.

4.1.6. Cobre residual

Las concentraciones de cobre residual, después de aplicar diferentes niveles de fósforo, en los cuatro suelos contaminados con cobre se muestran en la Tabla 16 y Figura 9. El análisis

estadístico de éstas indica que hubo efecto de interacción entre los factores tipo de suelo y nivel de fósforo aplicado, como se muestra en la Tabla B11 y Tabla B12 del Anexo B.

Tabla 16: Concentración de cobre residual (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

Suelo	Nivel de fósforo (mg P kg ⁻¹)				
	0	100	200	400	800
Suelo superficial de La Molina	40.02 _{II}	37.84 _{II}	35.26 _{II}	31.59 _{IIK}	29.73 _K
Subsuelo de La Molina	59.43 _G	53.06 _G	43.51 _H	33.83 _{IIK}	24.68 _K
Suelo superficial de Junín	118.92 _A	114.91 _{AB}	107.93 _{BC}	104.83 _C	101.86 _C
Suelo superficial de Pasco	84.72 _D	79.22 _{DE}	72.60 _{EF}	66.71 _{FG}	61.69 _G

Nota: Letras diferentes indican diferencia significativa con la Prueba de Tukey a un nivel de significancia de 0.05.

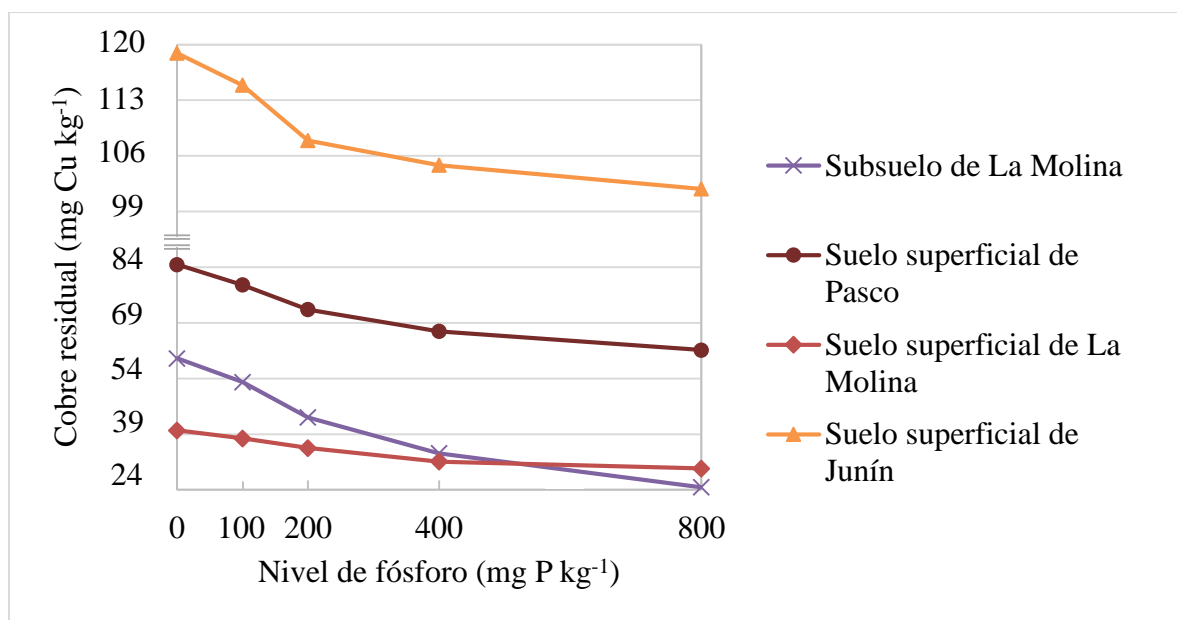


Figura 9: Concentración de cobre residual en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

El cobre residual es aquel que se encuentra dentro de la estructura cristalina de minerales primarios y secundarios, asociado con sulfuros resistentes y con material orgánico refractario (Tessier et al. 1979). El cobre en esta fracción se espera sea químicamente estable y biológicamente inactivo.

En el suelo superficial de La Molina, la concentración de cobre residual disminuyó de 40.02 a 29.73 mg Cu kg⁻¹ al incrementar el nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹. Dichos valores representaron el 10.0 y 7.4 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente.

Hubo diferencias significativas entre las concentraciones de cobre residual solo a algunos niveles de fósforo aplicado.

En el subsuelo de La Molina, la concentración de cobre residual disminuyó de 59.43 a 24.68 mg Cu kg⁻¹ al incrementar el nivel de fósforo aplicado. Dichas concentraciones representaron el 14.9 y 6.2 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre residual fueron significativas entre algunos niveles de fósforo aplicados.

En el suelo superficial de Junín, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ generó una disminución en la concentración de cobre residual de 118.92 a 101.86 mg Cu kg⁻¹. Dichas concentraciones representaron el 29.7 y 25.5 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre residual solo fueron significativas entre algunos niveles de fósforo aplicados.

En el suelo superficial de Pasco, la concentración de cobre residual disminuyó de 84.72 a 61.69 mg Cu kg⁻¹ al incrementar el nivel de fósforo aplicado. Dichos valores representaron el 21.2 y 15.4 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre residual fueron significativas entre algunos niveles de fósforo aplicados.

Resultados similares fueron observados por Jalali y Moharami (2010). Ellos aplicaron KH₂PO₄ en un suelo calcáreo contaminado con cobre, reportando una disminución de la fracción residual de 85.0 a 44.9 por ciento del cobre total. En contraste, Liu et al. (2007) señalaron que la aplicación de KH₂PO₄ en un suelo ácido originó un aumento del cobre residual de 28.1 a 35.2 por ciento del cobre total del suelo.

Algunos estudios (Huang et al., 2016), han indicado que la precipitación de nuevas fases sólidas de fosfatos de metal necesitaría tiempos de reacción más largos. Cao et al. (2003a) usaron un periodo de incubación de un año luego de aplicar enmiendas de fósforo en un suelo contaminado con cobre. Liu et al. (2007) emplearon cuatro meses como periodo de incubación luego de aplicar KH₂PO₄ a un suelo ácido contaminado con cobre y otros metales pesados, logrando un incremento de la fracción residual. Se ha reportado que la cloropiromorfita se formó después de 220 días de aplicación de fosfato (Huang et al., 2016). Por ello, futuras investigaciones deberán ser desarrolladas tomando en cuenta periodos de incubación mayores.

4.1.7. Cobre móvil

La movilidad de un metal está asociada a sus fracciones soluble e intercambiable (Liu et al., 2007; Jalili y Moharami, 2010). La suma de las concentraciones de cobre de ambas fracciones, después de aplicar diferentes niveles de fósforo, en los cuatro suelos contaminados con cobre se muestran en la Tabla 17 y Figura 10. El análisis estadístico de éstas indica que hubo efecto de interacción entre los factores tipo de suelo y nivel de fósforo aplicado, como se muestra en la Tabla B13 y Tabla B14 del Anexo B.

Tabla 17: Concentración de cobre móvil (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

Suelo	Nivel de fósforo (mg P kg ⁻¹)				
	0	100	200	400	800
Suelo superficial de La Molina	8.18 _{DEF}	8.73 _{CDE}	9.27 _{CDE}	9.74 _C	10.20 _C
Subsuelo de La Molina	7.34 _{FG}	8.11 _{DEF}	8.32 _{CDEF}	8.60 _{CDEF}	9.22 _{CDE}
Suelo superficial de Junín	3.21 _J	3.76 _{IJ}	5.17 _{HI}	6.30 _{GH}	7.14 _G
Suelo superficial de Pasco	104.08 _A	102.55 _A	100.23 _B	99.63 _B	99.55 _B

Nota: Letras diferentes indican diferencia significativa con la Prueba de Tukey a un nivel de significancia de 0.05.

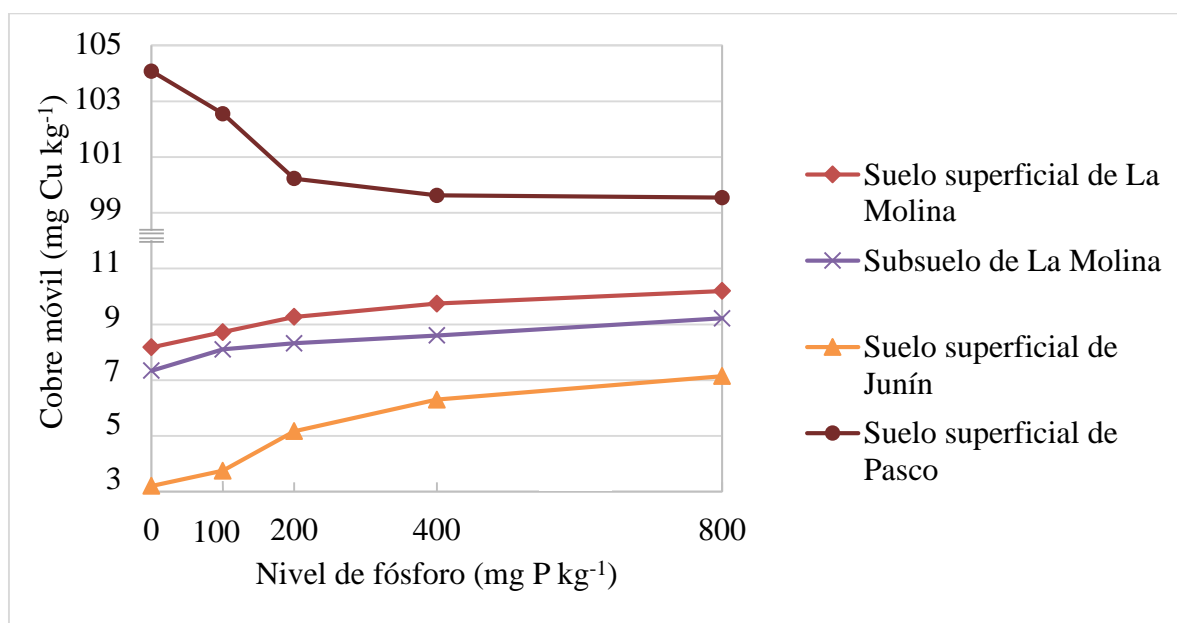


Figura 10: Concentración de cobre móvil en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

En el suelo superficial de La Molina, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ generó un aumento de la concentración de cobre móvil de 8.18 a

10.20 mg Cu kg⁻¹. Las diferencias entre las concentraciones de cobre móvil fueron significativas entre los niveles extremos de fósforo aplicados.

Similar respuesta se obtuvo en el subsuelo de La Molina. La concentración de cobre móvil en este suelo se incrementó de 7.34 a 9.22 mg Cu kg⁻¹ al aumentar el nivel de fósforo aplicado. Las diferencias entre las concentraciones de cobre móvil fueron significativas entre los niveles extremos de fósforo aplicados.

En el suelo superficial de Junín, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ produjo un aumento de la concentración de cobre móvil de 3.21 a 7.14 mg Cu kg⁻¹. Las diferencias entre las concentraciones de cobre móvil fueron significativas entre algunos niveles de fósforo aplicados.

En contraste, en el suelo superficial de Pasco, la aplicación de crecientes de niveles de fósforo disminuyó la concentración de cobre móvil de 104.08 a 99.55 mg Cu kg⁻¹. Las diferencias entre las concentraciones de cobre móvil fueron significativas entre los niveles extremos de fósforo aplicados.

Según diversos autores (Xie y MacKenzie, 1988; Zwonitzer et al., 2003; Hamon et al., 2002; Navarro et al., 2011; Bolan et al., 2003; Sposito, 2008), el incremento o disminución de la fracción móvil de cobre en suelos tratados con fósforo estaría relacionado a: (i) el efecto de la enmienda sobre el pH y (ii) la cantidad de cobre disponible para reaccionar con los iones fosfato. En el suelo superficial de Pasco, el aumento del pH del lixiviado al aplicar KH₂PO₄ y la mayor cantidad de cobre disponible para reaccionar con el fósforo podrían haber favorecido la formación de especies de cobre menos móviles, como el cobre enlazado a óxidos. Por el contrario, en el suelo superficial de Junín la disminución del pH y la baja cantidad de cobre disponible para reaccionar con los iones fosfato no favorecerían su estabilización. En el suelo superficial de La Molina y subsuelo de La Molina, aunque el pH se mantuvo casi constante, las cantidades de cobre disponible para reaccionar con el fosfato en solución fueron bajas, lo que no promovería su estabilización. La cantidad de cobre disponible en solución para reaccionar con los iones fosfatos y el efecto del KH₂PO₄ sobre el pH de los lixiviados se muestra a detalle en el ítem 4.1.1 y 4.2.1, respectivamente.

Similares resultados a los obtenidos en el suelo superficial de Pasco fueron reportados por Liu et al. (2007) quienes aplicaron 80 mg P kg⁻¹ de KH₂PO₄ en un suelo ácido contaminado con 135 mg Cu kg⁻¹. Ellos indicaron que la aplicación de fósforo originó una disminución significativa de la fracción soluble más intercambiable de 10.1 a

6.0 mg Cu kg⁻¹. Por su parte, Jalali y Moharami (2010) observaron una disminución, aunque no significativa, del cobre soluble más intercambiable al aplicar 170 mg P kg⁻¹ de KH₂PO₄ en un suelo calcáreo contaminado con 232 mg Cu kg⁻¹.

El efecto de otras enmiendas de fósforo sobre la fracción móvil de cobre ha sido variado. Liu y Zhao (2007) aplicaron una enmienda de fósforo sintética (vivianita) en suelos ácido, neutro y calcáreo. Los tres suelos mostraron una disminución de la fracción soluble más intercambiable del cobre en respuesta a la fuente de fósforo aplicada (Liu y Zhao, 2007). Huang et al. (2016) utilizaron diferentes fuentes de fósforo para evaluar su efecto sobre la inmovilización de cobre en un suelo ácido. Sus resultados mostraron que aquellas enmiendas de fósforo que produjeron una acidificación del suelo también originaron un incremento de la fracción soluble más intercambiable de cobre.

4.2. LIXIVIACIÓN DE COBRE

4.2.1. Primera etapa de lixiviación

Durante la primera etapa de lixiviación, la cantidad de cobre lixiviado después de aplicar diferentes niveles de fósforo en los cuatro suelos contaminados con cobre se muestra en la Tabla 18 y Figura 11. El análisis estadístico de éstas indica que hubo efecto de interacción entre los factores tipo de suelo y nivel de fósforo aplicado, como se muestra en la Tabla B15 y Tabla B16 del Anexo B.

Tabla 18: Cantidad de cobre lixiviado (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la primera etapa de lixiviación

Suelo	Nivel de fósforo (mg P kg ⁻¹)				
	0	100	200	400	800
Suelo superficial de La Molina	0.48 _{FGH}	0.59 _{FGH}	0.76 _{FG}	0.85 _{FG}	0.92 _F
Subsuelo de La Molina	0.12 _H	0.16 _H	0.20 _H	0.23 _H	0.27 _H
Suelo superficial de Junín	0.18 _H	0.25 _H	0.33 _{FGH}	0.35 _{FGH}	0.41 _{FGH}
Suelo superficial de Pasco	23.3 _A	16.6 _B	10.9 _C	8.19 _D	4.44 _E

Nota: Letras diferentes indican diferencia significativa con la Prueba de Tukey a un nivel de significancia de 0.05.

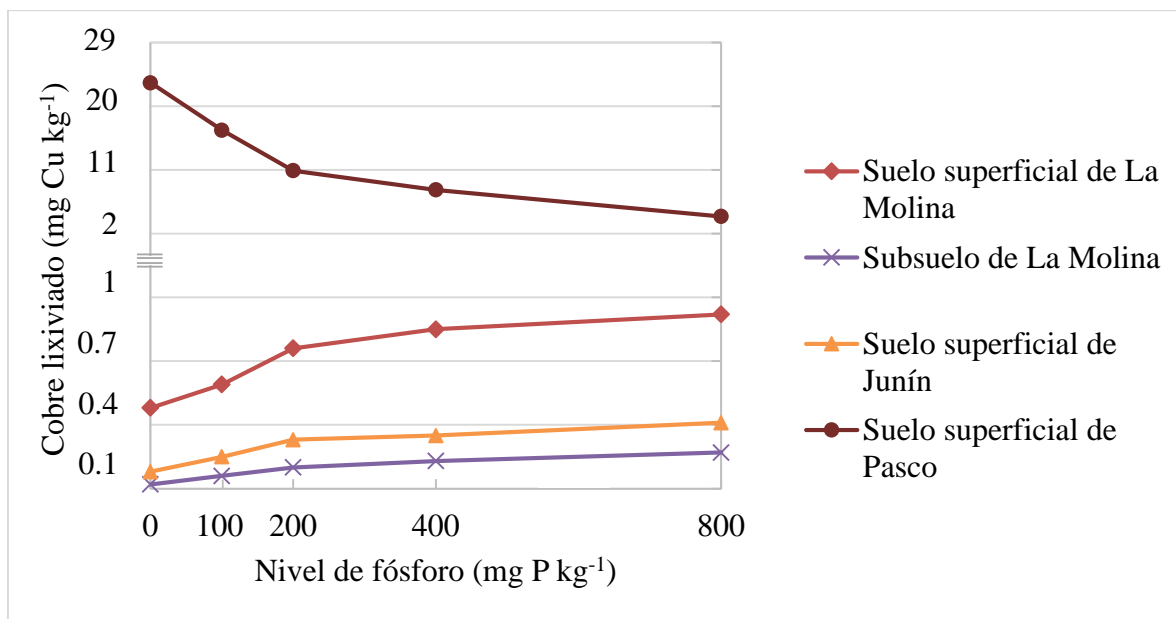


Figura 11: Cantidad de cobre lixiviado en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la primera etapa de lixiviación

En el suelo superficial de La Molina, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ generó un aumento de la cantidad de cobre lixiviado de 0.48 a 0.92 mg Cu kg⁻¹. Dichos valores representaron el 0.12 y 0.23 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre en los lixiviados no fueron significativas, ni superaron la amplitud límite de significación de Tukey.

En el subsuelo de La Molina, la cantidad de cobre lixiviado se incrementó de 0.12 a 0.27 mg Cu kg⁻¹ al aumentar el nivel de fósforo aplicado. Dichas concentraciones representaron el 0.03 y 0.07 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre en los lixiviados no fueron significativas a los niveles de fósforo aplicados.

En el suelo superficial de Junín, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ generó un aumento de la cantidad de cobre lixiviado de 0.18 a 0.41 mg Cu kg⁻¹. Dichos valores representaron el 0.04 y 0.10 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. No hubo diferencias significativas entre las concentraciones de cobre en los lixiviados a los niveles de fósforo aplicado.

En contraste, en el suelo superficial de Pasco, la cantidad de cobre lixiviado disminuyó de 23.3 a 4.44 mg Cu kg⁻¹ al incrementar el nivel de fósforo aplicado de 0 a 800 mg P kg⁻¹. Dichos valores representaron el 5.8 y 1.1 por ciento del cobre total del suelo,

respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre en los lixiviados fueron significativas a los niveles de fósforo aplicados.

El subsuelo calcáreo de La Molina, presentó la menor cantidad de cobre lixiviado a todos los niveles de fósforo aplicados; mientras que el suelo ácido de Pasco presentó la mayor cantidad. Similares resultados fueron reportados por Liu y Zhao (2007) al analizar la lixiviación de cobre en tres suelos (ácido, neutro y calcáreo) tratados con fosfato de hierro. Ellos observaron que el suelo ácido y calcáreo presentaron la mayor y menor cantidad de cobre lixiviado, respectivamente.

La Figura 12 muestra que la aplicación del KH_2PO_4 afectó el pH de los lixiviados. En el suelo superficial de La Molina, el uso del fósforo disminuyó el pH de 7.40 a 7.18, variando 0.22 unidades. En el subsuelo de La Molina, el pH osciló entre 7.29 y 7.27 no habiendo casi ningún cambio. Para el suelo superficial de Junín, el pH varió de 7.01 a 6.53, disminuyendo en 0.48 unidades. Por el contrario, en el suelo superficial de Pasco, el pH se incrementó en 0.91 unidades, aumentando de 4.36 a 5.27.

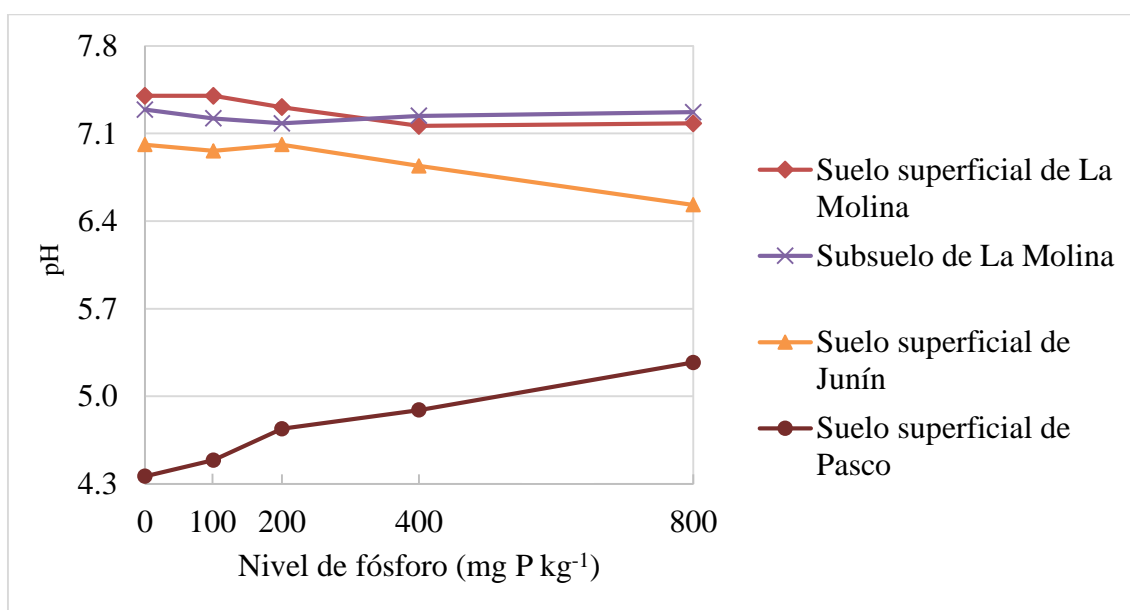


Figura 12: Variación del pH de la solución lixiviada al aplicar diferentes niveles de fosfato en suelos contaminados con cobre durante primera etapa de lixiviación

La disminución del pH en el suelo superficial de Junín, en respuesta a los mayores niveles de fósforo aplicados, pudo favorecer el incremento de la lixiviación de cobre. Contrariamente, en el suelo superficial de Pasco el aumento del pH pudo generar la disminución de la lixiviación del metal. Para el suelo superficial de La Molina y subsuelo

de La Molina, donde la variación del pH fue pequeña o se mantuvo casi constante, el pH puede no tener un efecto significativo sobre la lixiviación. Múltiples investigaciones han señalado que la lixiviación de metales, como el cobre, en suelos tratados con fósforo es sensible a los cambios de pH originados por las enmiendas, mostrando una relación inversa entre la lixiviación de cobre y el pH (McGowen et al., 2001; Theodoratos et al., 2002; Hamon et al., 2002; Navarro et al., 2011).

Resultados similares a los de la presente investigación han sido reportados por algunos autores. Xie y MacKenzie (1988) analizaron el efecto de NaH_2PO_4 en tres suelos contaminados con Zn cuyos valores de pH fueron ajustados a 4.5, 6.0 y 7.5. En los suelos con pH 4.5, la aplicación de NaH_2PO_4 originó un incremento de pH hasta en 1.4 unidades; en los suelos con pH 7.5, una disminución de hasta 0.98 unidades; y en los suelos con pH 6.0, casi ninguno cambio. Ellos concluyeron que la aplicación de NaH_2PO_4 resultó en la modificación del pH de los suelos lo cual tuvo influencia sobre la desorción del metal. La desorción de Zn disminuyó en los suelos donde el pH se incrementó, y viceversa. Zwonitzer et al. (2003) aplicaron KH_2PO_4 a un suelo contaminado con metales pesados que presentaba un pH semejante al del suelo superficial de Junín. Ellos mostraron que esta aplicación indujo una disminución del pH de la solución de 7.4 a 6.9, lo cual incrementó las actividades del Pb^{2+} y Zn^{2+} en solución. Así mismo, Cao et al. (2003b) observaron, en un suelo neutro, la disminución del pH de 6.95 a 6.20 al aplicar KH_2PO_4 . Los resultados reportados por Huang et al. (2016) mostraron que la lixiviación de cobre en un suelo ácido disminuyó al aplicar enmiendas de fósforo que aumentaron el pH del suelo entre 1.4 y 2.0 unidades; mientras que la enmienda de fósforo que originó una disminución del pH en 0.54 unidades ocasionó un aumento de la lixiviación.

4.2.2. Segunda etapa de lixiviación

Durante la segunda etapa de lixiviación, la cantidad de cobre lixiviado después de aplicar diferentes niveles de fósforo en los cuatro suelos contaminados con cobre se muestra en la Tabla 19 y Figura 13. El análisis estadístico de éstas indica que hubo efecto de interacción entre los factores tipo de suelo y nivel de fósforo aplicado, como se muestra en la Tabla B17 y Tabla B18 del Anexo B.

Tabla 19: Cantidad de cobre lixiviado (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la segunda etapa de lixiviación

Suelo	Nivel de fósforo (mg P kg ⁻¹)				
	0	100	200	400	800
Suelo superficial de La Molina	0.37 _G	0.37 _G	0.39 _{FG}	0.42 _{EF}	0.44 _E
Subsuelo de La Molina	0.088 _I	0.11 _I	0.12 _{HI}	0.14 _{HI}	0.15 _H
Suelo superficial de Junín	0.10 _I	0.14 _{HI}	0.15 _H	0.16 _H	0.18 _H
Suelo superficial de Pasco	1.07 _A	0.72 _B	0.58 _C	0.54 _{CD}	0.50 _D

Nota: Letras diferentes indican diferencia significativa con la Prueba de Tukey a un nivel de significancia de 0.05.

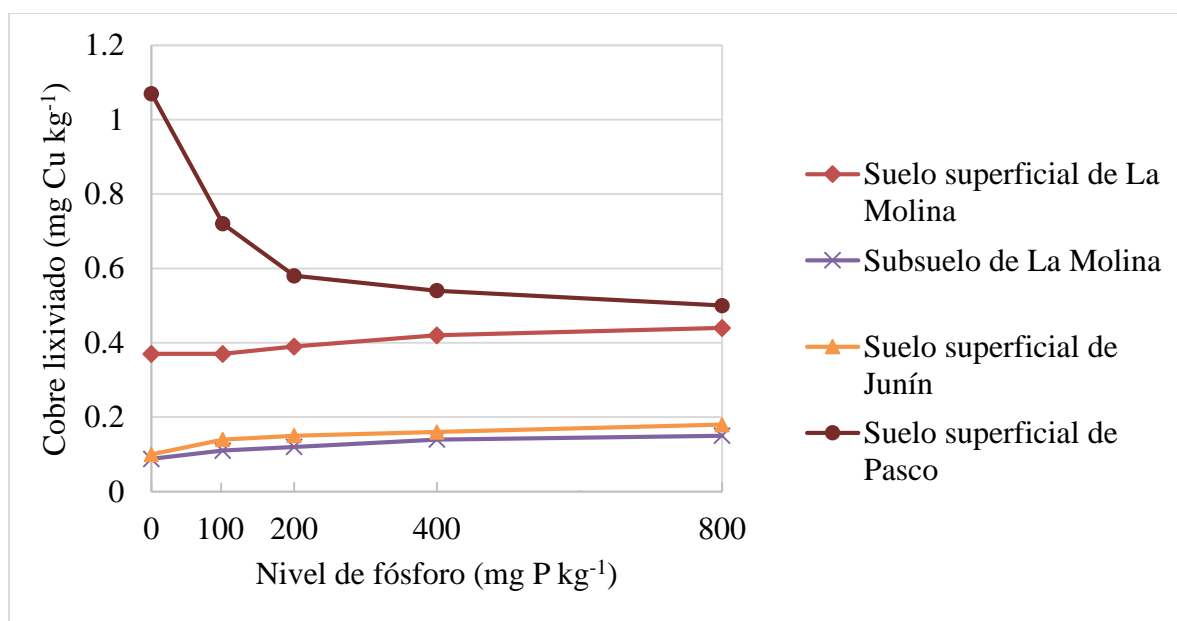


Figura 13: Cantidad de cobre lixiviado en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la segunda etapa de lixiviación

El aumento o disminución de la lixiviación de cobre en los suelos durante esta etapa siguió las mismas tendencias de la primera etapa de lixiviación. En el suelo superficial de La Molina, la cantidad de cobre lixiviado se incrementó de 0.37 a 0.44 mg Cu kg⁻¹ al aumentar el nivel de P aplicado de 0 a 800 mg P kg⁻¹. Dichas concentraciones representaron el 0.09 y 0.11 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre en los lixiviados fueron significativas entre algunos niveles de fósforo aplicados.

En el subsuelo de La Molina, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ generó un aumento de la cantidad de cobre lixiviado de 0.088 a 0.15 mg Cu kg⁻¹. Dichos valores representaron el 0.02 y 0.04 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente.

Las diferencias entre las concentraciones de cobre en los lixiviados fueron significativas entre algunos niveles de fósforo aplicados.

En el suelo superficial de Junín, la cantidad de cobre lixiviado aumentó de 0.10 a 0.18 mg Cu kg⁻¹ al incrementar el nivel de fósforo aplicado de 0 a 800 mg P kg⁻¹. Dichos valores representaron el 0.03 y 0.05 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre en los lixiviados fueron significativas solo entre los niveles extremos de fósforo aplicados.

En contraste, en el suelo superficial de Pasco, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ produjo una disminución de la cantidad de cobre lixiviado de 1.07 a 0.50 mg Cu kg⁻¹. Dichos valores representaron el 0.27 y 0.13 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre en los lixiviados fueron significativas entre la mayoría de niveles de fósforo aplicados.

La cantidad de cobre lixiviada en todos los suelos en esta etapa de lixiviación fue menor respecto a la etapa anterior. La disminución de la concentración de metales en los lixiviados, conforme avanza el proceso de lixiviación, ha sido observada por diversos autores. Chen et al. (2006) aplicaron 10 etapas de lixivaciones sucesivas en un suelo contaminado con cobre que fue enmendado con roca de fosfato de dolomita. Ellos observaron que, para todos los tratamientos aplicados, la concentración de cobre lixiviado fue reduciéndose en cada etapa consecutiva de lixiviación. Navarro et al. (2011) también reportaron la disminución de la cantidad de cobre lixiviado conforme avanzó el proceso de lixiviación en dos suelos contaminados tratados con H₃PO₄.

4.2.3. Tercera etapa de lixiviación

Durante la tercera etapa de lixiviación, la cantidad de cobre lixiviado después de aplicar diferentes niveles de fósforo en los cuatro suelos contaminados con cobre se muestra en la Tabla 20 y Figura 14. El análisis estadístico de éstas indica que hubo efecto de interacción entre los factores tipo de suelo y nivel de fósforo aplicado, como se muestra en la Tabla B19 y Tabla B 20 del Anexo B.

Tabla 20: Cantidad de cobre lixiviado (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la tercera etapa de lixiviación

Suelo	Nivel de fósforo (mg P kg ⁻¹)				
	0	100	200	400	800
Suelo superficial de La Molina	0.37 B	0.37 B	0.40 B	0.40 B	0.39 B
Subsuelo de La Molina	0.058 G	0.065 G	0.077 EFG	0.092 EF	0.11 EF
Suelo superficial de Junín	0.085 EFG	0.10 EF	0.11 EF	0.11 E	0.12 E
Suelo superficial de Pasco	0.50 A	0.37 B	0.28 C	0.23 D	0.20 D

Nota: Letras diferentes indican diferencia significativa con la Prueba de Tukey a un nivel de significancia de 0.05.

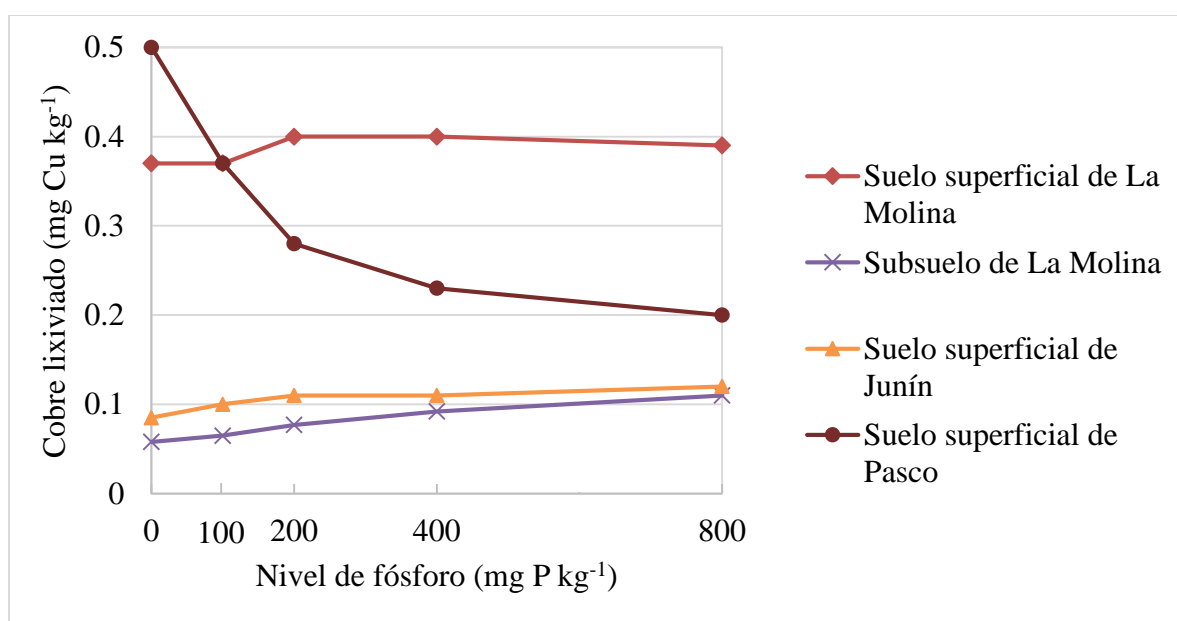


Figura 14: Cantidad de cobre lixiviado en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la tercera etapa de lixiviación

El aumento o disminución de la lixiviación de cobre en los suelos durante esta etapa siguió la misma tendencia de las etapas anteriores. En el suelo superficial de La Molina, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ generó un aumento de la cantidad de cobre lixiviado de 0.37 a 0.39 mg Cu kg⁻¹. Dichos valores representaron el 0.09 y 0.10 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. No hubo diferencias significativas entre las concentraciones de cobre en los lixiviados a los niveles de fósforo aplicado.

En el subsuelo de La Molina, la cantidad de cobre lixiviado se incrementó de 0.058 a 0.11 mg Cu kg⁻¹ al aumentar el nivel de fósforo aplicado. Dichas concentraciones representaron el 0.01 y 0.03 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre en los lixiviados fueron significativas entre algunos niveles de fósforo aplicados.

En el suelo superficial de Junín, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ produjo un aumento de la cantidad de cobre lixiviado de 0.085 a 0.12 mg Cu kg⁻¹. Dichos valores representaron el 0.02 y 0.03 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre en los lixiviados no fueron significativas a los niveles de fósforo aplicados.

En contraste, en el suelo superficial de Pasco, la cantidad de cobre lixiviado disminuyó de 0.50 a 0.20 mg Cu kg⁻¹ al incrementar el nivel de fósforo aplicado de 0 a 800 mg P kg⁻¹. Dichos valores representaron el 0.13 y 0.05 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre en los lixiviados fueron significativas entre todos los niveles de fósforo aplicados, excepto entre 400 y 800 mg P kg⁻¹.

En esta tercera etapa de lixiviación, la cantidad de cobre lixiviada en todos los suelos fue menor respecto a la etapa anterior. La aplicación de niveles de fósforo iguales o mayores que 100 mg P kg⁻¹ originaron que las cantidades de cobre lixiviadas en el suelo superficial de Pasco sean menores que las del suelo superficial de La Molina.

4.2.4. Cuarta etapa de lixiviación

Durante la cuarta etapa de lixiviación, la cantidad de cobre lixiviado después de aplicar diferentes niveles de fósforo en los cuatro suelos contaminados con cobre se muestra en la Tabla 21 y Figura 15. El análisis estadístico de éstas indica que hubo efecto de interacción entre los factores tipo de suelo y nivel de fósforo aplicado, como se muestra en la Tabla B21 y Tabla B22 del Anexo B.

Tabla 21: Cantidad de cobre lixiviado (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la cuarta etapa de lixiviación

Suelo	Nivel de fósforo (mg P kg ⁻¹)				
	0	100	200	400	800
Suelo superficial de La Molina	0.20 _D	0.22 _{CD}	0.25 _{BC}	0.27 _B	0.28 _B
Subsuelo de La Molina	0.042 _{HI}	0.048 _{GHI}	0.058 _{GH}	0.067 _{FGH}	0.078 _{FG}
Suelo superficial de Junín	0.051 _{HI}	0.063 _{FGH}	0.069 _{FGH}	0.074 _{FGH}	0.086 _{FG}
Suelo superficial de Pasco	0.39 _A	0.27 _B	0.18 _D	0.14 _E	0.10 _F

Nota: Letras diferentes indican diferencia significativa con la Prueba de Tukey a un nivel de significancia de 0.05.

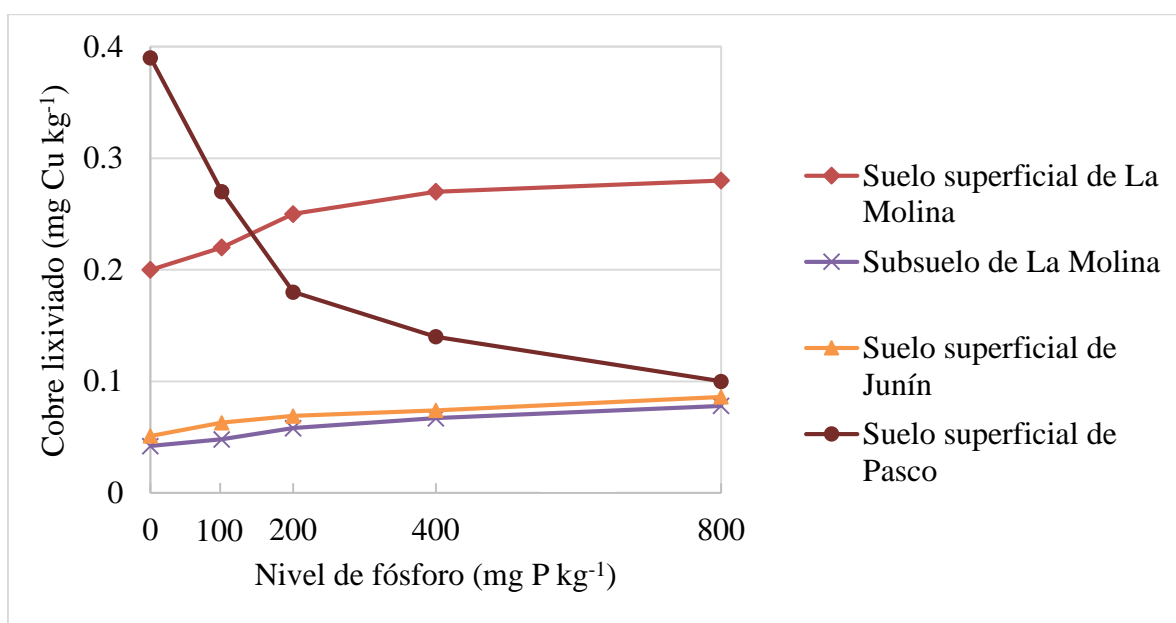


Figura 15: Cantidad de cobre lixiviado en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la cuarta etapa de lixiviación

El aumento o disminución de la lixiviación de cobre en los suelos durante esta etapa siguió la misma tendencia de las etapas anteriores. En el suelo superficial de La Molina, la cantidad de cobre lixiviado se incrementó de 0.20 a 0.28 mg Cu kg⁻¹ al aumentar el nivel de fósforo aplicado de 0 a 800 mg P kg⁻¹. Dichas concentraciones representaron el 0.05 y 0.07 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre en los lixiviados fueron significativas entre algunos niveles de fósforo aplicados.

En el subsuelo de La Molina, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ generó un aumento de la cantidad de cobre lixiviado de 0.042 a 0.078 mg Cu kg⁻¹. Dichos valores representaron el 0.01 y 0.02 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre en los lixiviados fueron significativas entre algunos niveles de fósforo aplicados.

En el suelo superficial de Junín, la cantidad de cobre lixiviado aumentó de 0.051 a 0.086 mg Cu kg⁻¹ al incrementar el nivel de fósforo aplicado de 0 a 800 mg P kg⁻¹. Dichos valores representaron el 0.01 y 0.02 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre en los lixiviados fueron significativas entre algunos niveles de fósforo aplicados.

En contraste, en el suelo superficial de Pasco, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg⁻¹ produjo una disminución de la cantidad de cobre lixiviado de 0.39 a 0.10 mg Cu kg⁻¹. Dichos valores representaron el 0.10 y 0.03 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre en los lixiviados fueron significativas entre los niveles de fósforo aplicados.

En esta cuarta etapa de lixiviación, la cantidad de cobre lixiviada en todos los suelos fue menor respecto a la etapa anterior. Niveles de fósforo mayores a 200 mg P kg⁻¹ en el suelo superficial de Pasco originaron cantidades de cobre lixiviadas por debajo de lo lixiviado en el suelo superficial de La Molina. A 800 mg P kg⁻¹, la cantidad lixiviada en el suelo superficial de Pasco fue similar a lo lixiviado en el subsuelo de La Molina y suelo superficial de Junín.

4.2.5. Lixiviación total

La cantidad total de cobre lixiviada de los cuatro suelos contaminados con cobre y tratados con diferentes niveles de fósforo se muestra en la Tabla 22 y Figura 16. El análisis estadístico de éstas indica que hubo efecto de interacción entre los factores tipo de suelo y nivel de fósforo aplicado, como se muestra en la Tabla B23 y Tabla B24 del Anexo B.

Tabla 22: Cantidad total de cobre lixiviado (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

Suelo	Nivel de fósforo (mg P kg ⁻¹)				
	0	100	200	400	800
Suelo superficial de La Molina	1.42 _G	1.55 _{FG}	1.79 _{FG}	1.94 _{FG}	2.03 _F
Subsuelo de La Molina	0.31 _I	0.38 _I	0.46 _I	0.52 _I	0.60 _I
Suelo superficial de Junín	0.42 _I	0.56 _I	0.66 _{HI}	0.69 _{HI}	0.80 _{HI}
Suelo superficial de Pasco	25.22 _A	17.96 _B	11.93 _C	9.10 _D	5.24 _E

Nota: Letras diferentes indican diferencia significativa con la Prueba de Tukey a un nivel de significancia de 0.05.

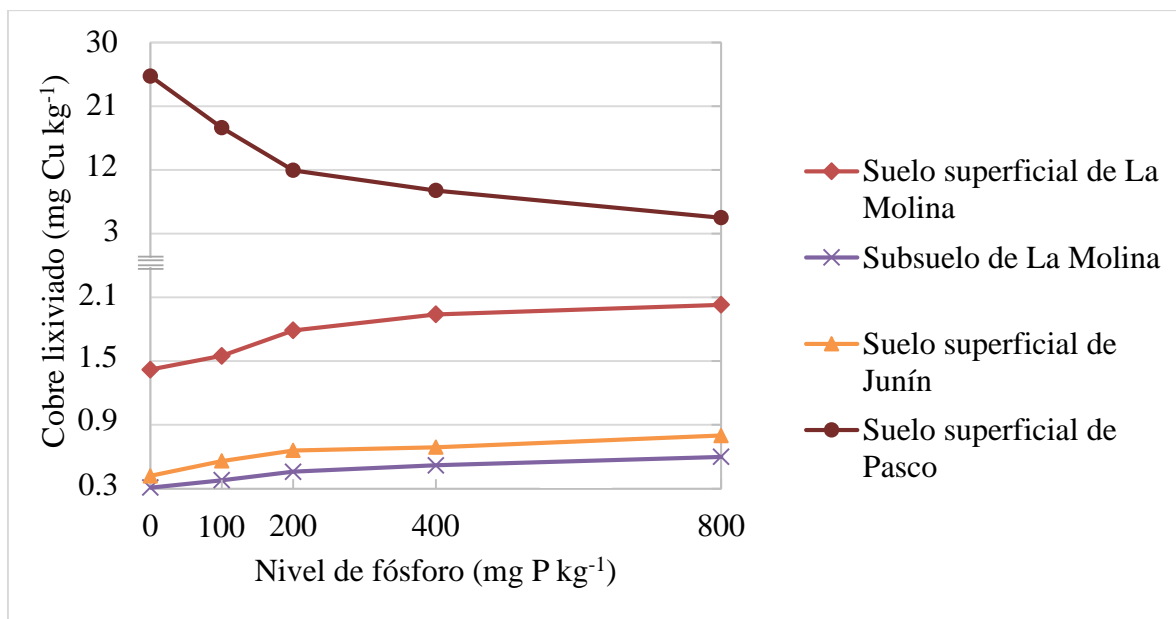


Figura 16: Cantidad total de cobre lixiviado en suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

En el suelo superficial de La Molina, la cantidad total de cobre lixiviado se incrementó de 1.42 a 2.03 mg Cu kg⁻¹ al aumentar el nivel de P aplicado de 0 a 800 mg P kg⁻¹. Dichas cantidades representaron el 0.36 y 0.51 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre en los lixiviados fueron significativas solo entre los niveles extremos de fósforo aplicados.

Fang et al. (2012) reportaron el incremento de la lixiviación de cobre en un suelo de pH, contenido de materia orgánica y textura similares al suelo superficial de La Molina. Ellos aplicaron roca fosfatada, superfosfato triple y una mezcla de ambas enmiendas. Estas enmiendas incrementaron la concentración de cobre lixiviado en 17.8 hasta 178 por ciento, respecto al control.

Por su parte, en el subsuelo de La Molina, la cantidad total de cobre lixiviado se incrementó de 0.31 a 0.60 mg Cu kg⁻¹ al aumentar el nivel de fósforo aplicado. Dichos valores representaron el 0.08 y 0.15 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre en los lixiviados no fueron significativas a los niveles de fósforo aplicados.

Wang et al. (2001) reportaron resultados diferentes al de la presente investigación en un suelo de pH y contenido de materia orgánica similares al subsuelo de La Molina. Ellos aplicaron Ca(H₂PO₄)₂ en campo y lograron reducir la lixiviación de cobre hasta en 97 por ciento, respecto al control. Sin embargo, se debe tener en cuenta que esta enmienda fue

aplicada conjuntamente con CaCO_3 , lo cual no permite evaluar el efecto real e individual del fósforo sobre la lixiviación de cobre.

En el suelo superficial de Junín, el incremento del nivel de fósforo de 0 a 800 mg P kg^{-1} generó un aumento de la cantidad total de cobre lixiviado de 0.42 a $0.80 \text{ mg Cu kg}^{-1}$. Dichas cantidades representaron el 0.11 y 0.20 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. No hubo diferencias significativas entre las concentraciones de cobre en los lixiviados.

Cao et al. (2009) reportaron resultados diferentes al de la presente investigación en un suelo de pH y contenido de materia orgánica similares al suelo superficial de Junín. Ellos aplicaron ácido fosfórico, roca fosfatada y una mezcla de ambas enmiendas y reportaron una reducción de la solubilidad de cobre entre 31 y 80 por ciento, respecto al control. Sin embargo, la efectividad de los tratamientos con H_3PO_4 estuvo sujeta a la adición de cal viva (CaO), la cual se usó para neutralizar la disminución del pH ocasionada por la enmienda de ácido fosfórico.

En el suelo superficial de Pasco, la cantidad total de cobre lixiviado disminuyó de 25.22 a $5.24 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ al incrementar el nivel de fósforo aplicado de 0 a 800 mg P kg^{-1} . Dichos valores representaron el 6.3 y 1.3 por ciento del cobre total del suelo, respectivamente. Las diferencias entre las concentraciones de cobre en los lixiviados fueron significativas entre todos los niveles de fósforo aplicados.

Similares resultados fueron observados por Liu y Zhao (2007) al aplicar nanopartículas de fosfato de hierro para inmovilizar cobre en un suelo ácido. Ellos reportaron una reducción de la lixiviación de cobre del 60 al 12 por ciento del cobre total. Así mismo, también evaluaron un suelo neutro y otro calcáreo. En éstos se observaron reducciones de lixiviación de cobre de 15 a 6 por ciento y de 5 a 0.7 por ciento del cobre total, respectivamente. En comparación con esta investigación, los mayores porcentajes del cobre total lixiviado, obtenidos por Liu y Zhao (2007), podrían ser explicados por el tipo de prueba de lixiviación empleada. Ellos utilizaron la prueba TCLP, la cual usa fluidos de extracción con valores de pH 2.9 y 4.9 (USEPA, 1992). En la presente investigación, se usó agua desionizada de pH alrededor de 6 como fluido de extracción, lo cual simula el efecto de la lluvia natural. El mayor pH del agua desionizada provocará una menor desorción y solubilización del metal (Cao et al., 2004). Así mismo, se debe considerar que Liu y Zhao (2007) utilizaron nanopartículas de fosfato de hierro como fuente de fósforo y

que los mecanismos de estabilización y la efectividad respectivas no son necesariamente similares a la enmienda usada en este estudio.

En el suelo superficial de La Molina, subsuelo de La Molina y suelo superficial de Junín las cantidades totales de cobre lixiviadas a los diferentes niveles de fósforo estuvieron por debajo de los $2.1 \text{ mg Cu kg}^{-1}$. Resultados similares fueron reportados por Jalali y Moharami (2010) al aplicar 170 mg P kg^{-1} de KH_2PO_4 en un suelo calcáreo con $232 \text{ mg Cu kg}^{-1}$. Ellos observaron que la cantidad total de cobre lixiviado fue menor a 1 mg Cu kg^{-1} . Por otra parte, en el suelo superficial de Pasco la cantidad total de cobre lixiviada estuvo entre 5.24 y $25.22 \text{ mg Cu kg}^{-1}$.

V. CONCLUSIÓN

Las conclusiones a las que se llegó en base a los objetivos de la investigación son las siguientes:

1. La inmovilización de cobre es efectiva en suelos que presentan altas concentraciones de cobre en solución.
2. Altos niveles de fósforo en solución favorecen las reacciones de estabilización de cobre en el suelo.
3. En el suelo superficial de Pasco, suelo ácido con constituyentes de carga variable y minerales óxidos, la reducción de la fracción de cobre soluble al aplicar KH_2PO_4 se debe al incremento del cobre intercambiable y enlazado a óxidos.
4. La presencia de carbonatos en los suelos evaluados no favorece la inmovilización de cobre mediante KH_2PO_4 .
5. La materia orgánica en los suelos evaluados no favorece la inmovilización de cobre mediante KH_2PO_4 . Hubo una relación positiva entre la cantidad de materia orgánica en los suelos y las concentraciones de cobre enlazado a esta fracción.
6. La fracción predominante de cobre en los suelos, con o sin aplicación de fósforo, fue la enlazada a óxidos.
7. La lixiviación de cobre disminuye en aquellos suelos donde el KH_2PO_4 produce un aumento del pH, y viceversa.
8. La cantidad lixiviada de cobre en todos los suelos disminuye conforme avanzan las etapas de lixiviación.

VI. RECOMENDACIONES

La experiencia adquirida durante la ejecución del presente trabajo permite proponer las siguientes recomendaciones para posteriores investigaciones:

1. Realizar futuras investigaciones tomando en cuenta periodos de incubación mayores luego de aplicada la enmienda de fósforo en los suelos.
2. Llevar a cabo análisis de difracción de rayos X que permitan evaluar la presencia de fosfatos de metal en los suelos contaminados tratados con fósforo.
3. Evaluar los mecanismos de adsorción de cobre sobre los minerales óxidos en suelos enmendados con fosfatos para validar los modelos adsorción propuestos por algunos autores.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alloway, B. 2010. Heavy metals in soil: trace metals and metalloids in soil and their bioavailability. 3 ed. Nueva York, Estados Unidos. Springer. 613 p.
2. Altaher, H. 2001. Factors affecting mobility of copper in soil-water matrices. Ph.D. Virginia, Estados Unidos. Thesis. Instituto Politécnico y Universidad Estatal de Virginia. 96 p.
3. Beatty, R. 2001. Copper. New York, Estados Unidos. Benchmark Books. 32 p.
4. Bohn, H; McNeal, B; O'Connor, G. c2001. Soil chemistry. 3 ed. Estados Unidos. Wiley. 307p.
5. Bolan, N; Adriano, D; Naidu, R. 2003. Role of phosphorus in (im)mobilization and bioavailability of heavy metals in the soil-plant system. *Rev. Environ. Contam. and Toxicol.* 77: 1-44.
6. Bolan, N; Kunhikrishnanc, A; Thangarajana, R; Kumpiene, J; Parke, J; Makinof, T; Kirkham, M; Scheckel, K. 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize?. *J. Hazard. Mater.* 266: 141-166.
7. Bolan, N; Naudi, R; Khan, M; Tillman, R; Syers, K. 1999a. The effects of anion sorption on sorption and leaching of cadmium. *Aust. J. Soil Res.* 37: 445-460.
8. Bolan, N; Naudi, R; Syers, K; Tillman, R. 1999b. Surface charge and solute interactions in soils. *Adv. Agron.* 67: 87-140.
9. Bolland, M; Posner, A; Quirk, J. 1977. Zinc adsorption by goethite in the absence and presence of phosphate. *Aust. J. Soil Res.* 15 (3): 279-286.
10. Cao, X; Ma, L; Rhue, D; Appel, C. 2004. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock. *Environ. Pollut.* 131 (3): 435-444.
11. Cao, X; Ma, L; Rhue, D; Chen, M; Singh, S; Harris, W. 2003a. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Environ. Pollut.* 122 (1): 19-28.
12. Cao, X; Ma, L; Rhue, D; Singh, S; Chen, M; Harris, W; Harris, W. 2003b. Field demonstration of metal immobilization in contaminated soils using phosphate

- amendments. Florida, Estados Unidos. Soil and Water Science Department of University of Florida. 87 p.
13. Cao, X; Wahbi, A; Ma, L; Li, B; Yang, Y. 2009. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid. *J. Hazard. Mater.* 164(2/3): 555-564.
 14. Chen, C; He, Z; Stoffella, P; Yang, X; Yu, S; Yang, J; Calvert. 2006. Leaching potential of heavy metals (Cd, Ni, Pb, Cu and Zn) from acidic sandy soil amended with dolomite phosphate rock (DPR) fertilizers. *J. Trace Elements in Medicine and Biology.* 20 (2): 127-133.
 15. Chen, S; Xu, M; Ma, Y; Yang, J. 2007. Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 67 (2): 278-285.
 16. Cotter-Howells, J; Caporn, S. 1996. Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Appl. Geochem.* 11(1-2): 335-342.
 17. Davenport, J; Peryea, F. 1991. Phosphate fertilizers influence leaching of lead and arsenic in a soil contaminated with lead arsenate. *Water Air Soil Poll.* 57-58 (1): 101-110.
 18. El Kassas, H; Sharaf, M; Mousa, I; Niazy, M. 2003. Phytoremediation of zinc and copper contaminated soils using different hyper accumulating plants. *J. Environ. Sci.* 7(3): 1-23.
 19. Fang, Y; Cao, X; Zhao, L. 2012. Effects of phosphorus amendments and plant growth on the mobility of Pb, Cu, and Zn in multi-metal-contaminated soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19(5): 1659-1887.
 20. Flemming, C; Trevors, J. 1989. Copper toxicity and chemistry in the environment: A review. *Water Air Soil Pollut.* 44(1/2): 143-158.
 21. Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2006. Guidelines for Soil description. 4 ed. Roma, Italia. p. 97.
 22. Garrido, S. 1993. Interpretación de análisis de suelos. Madrid, España. Rivadeneyra, S. A. -Getafe. 39 p. (5).
 23. Gleyzes, C; Tellier, S; Astruc, M. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trend. Anal. Chem.* 21(6/7): 451- 467.

24. Gusiatin, Z; Klimiuk, E. 2012. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin. *Chemosphere* 86(4): 383-391.
25. Hamby, D. 1996. Site remediation techniques supporting environmental restoration activities – a review. *Sci. Total Environ.* 191 (3): 203-224.
26. Hamon, R; Mclaughlin, M; Cozens, G. 2002. Mechanisms of attenuation of metal availability in in situ remediation treatments. *Environ. Sci. Technol.* 36 (18): 3991-3996.
27. Hansena, H; Lamasa, V; Gutierrez, C; Nuñeza, P; Rojo, A; Cameselleb, C; Ottosen, L. 2013. Electro-remediation of copper mine tailings: comparing copper removal efficiencies for two tailings of different age. *Miner. Eng.* 41: 1-8.
28. Housencroft, C; Sharpe, A. 2006. *Química inorgánica*. 2 ed. España. Pearson. 960 p.
29. Huang, G; Su, X; Rizwan, M; Zhu, Y; Hu, H. 2016. Chemical immobilization of Pb, Cu, and Cd by phosphate materials and calcium carbonate in contaminated soils. *Environ Sci Pollut Res.* 23(16): 16845-16856.
30. Jalali, M; Moharami, S. 2010. Effects of the addition of phosphorus on the redistribution of cadmium, copper, lead, nickel, and zinc among soil fractions in contaminated calcareous soil. *Soil and Sediment Contamination.* 19(1):88–102.
31. John, U; Jefferson, I; Boardman, D; Ghataora, G; Hills, G. 2014. Chemical performance of stabilized/solidified zinc-contaminated soil. *Q. J. Eng. Geol. Hydroge.* 47 (1): 45–55.
32. Kalbe, U; Berger, W; Eckardt, J; Simos, FG. 2008. Evaluation of leaching and extraction procedures for soil and waste. *Waste Manage.* 28(6): 1027–1038.
33. Khan, M; Jones, D. 2009. Effect of composts, lime and diammonium phosphate on the phytoavailability of heavy metals in a copper mine tailing soil. *Pedosphere* 19(5): 631-641.
34. Kirkelund, G; Ottosen, L; Villumsen, A. 2010. Investigations of Cu, Pb And Zn partitioning by sequential extraction in harbour sediments after electro-dialytic remediation. *Chemosphere* 79 (10): 997-1002.
35. Kumpiene, J; Lagerkvist, A; Maurice, C. 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Manage.* 28 (1): 215-225.
36. Kuo 1986. Concurrent sorption of phosphate and zinc, cadmium, or calcium. *J. Soil Sci. Soc.* 50 (6): 1412-1419.

37. Lee, SH; Park, H; Koo, N; Hyun, S; Hwang, A. 2011. Evaluation of the effectiveness of various amendments on trace metals stabilization by chemical and biological methods. *J. Hazard. Mater.* 188 (1-3): 44-51.
38. Liu, J; Duan, C; Zhu, Y; Zhang, X; Wang, C. 2007. Effect of chemical fertilizers on the fractionation of Cu, Cr and Ni in contaminated soil. *Environ. Geol.* 52 (8):1601–1606.
39. Liu, R; Zhao, D. 2007. In situ immobilization of Cu (II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles. *Chemosphere* 68 (10): 1867-1876.
40. López, S; Kalbe, U; Berger, W; Simon FG. 2010. Effect of contact time on the release of contaminants from granular waste materials during column leaching experiments. *Waste Manage.* 30: 565-571.
41. Ma, L; Rao, G. 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 26 (1): 259-264.
42. Maiz, I; Esnaola, M; Millán, E. 1997. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure. *Sci. Total Environ.* 206 (2/3): 107-115.
43. McGowen, S; Basta, N; Brown, G. (2001). Use of diammonium phosphate to reduce heavy metals solubility and transport in smelter-contaminated soil. *J. Environ. Qual.* 30 (2): 493-500.
44. McLaren, R; Crawford, D. (1973). Studies on soil copper I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.* 24 (2): 172-181.
45. McLean, J; Bledsoe, B. 1992. Ground water issue: behavior of metals in soils. (en línea). US. Consultado 19 may. 2015. Disponible en <http://www.epa.gov/superfund/remedytech/tsp/download/issue14.pdf>
46. MEP (Ministry of Environmental Protection the People's Republic of China). 1996. Environmental quality standard for soils: GB 15618-1995. Consultado 13 jun. 2016. Disponible en http://english.sepa.gov.cn/standards_reports/standards/Soil/Quality_Standard3/200710/t20071024_111882.htm
47. Mignardi, S; Corami, A; Ferrini, V. 2012. Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contaminated with Cd, Cu, Pb, and Zn. *Chemosphere* 86 (4): 354–360.

48. Montgomery, D. c2004. *Diseño y análisis de experimentos*. 2 ed. Mexico. Limusa Willey. 686 p.
49. Mulligan, C; Yong, R; Gibbs, B. 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Eng. Geol.* 60 (1/4): 193-207.
50. Naudi, R; Syers, J; Tillman, R; Kirkman, J. 1990. Effect of liming and added phosphate on charge characteristics of acid soils. *J. Soil Sci.* 41 (1): 157-164.
51. Navarro, A; Cardellach, E; Corbella, M. 2011. Immobilization of Cu, Pb and Zn in mine-contaminated soils using reactive materials. *J. Hazard. Mater.* 186 (2/3): 1576–1585.
52. Nriagu, J; Moore, P. c1984. *Phosphate Mineral*. Berlín, Alemania. Springer. p. 318-329.
53. Okoro, H; Fatoki1, O; Adekola, F; Ximba, B; Snyman, R. 2012. A review of sequential extraction procedures for heavy metals speciation in soil and sediments. *Sci. Rep.UK* . 1(3): 1-9.
54. Praharaj, T; Powell, M; Hart B; Tripathy, S. 2002. Leachability of elements from sub-bituminous coal fly ash from India. *Environ. International.* 27 (8): 609-615.
55. Rivas, J; Cala, V. 1995. Adsorción de metales pesado sobre maghemita y ferrihidrita. *Rev. Soc. Espa. Cienc. Suelo.* 1: 75-82.
56. Seaman, J; Arey, S; Bertsch, P. 2001. Immobilization of nickel and other metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition. *J. Environ. Qual.* 30 (2):460-469.
57. Sposito, G. 2008. *The chemistry of soil*. 2 ed. Nueva York, Estados Unidos. Oxford University Press. 329 p.
58. Sun, B; Zhao, F; McGrath, S. 2001. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environ. Pollut.* 113 (2): 111-120.
59. Tessier, A; Campbell, P; Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51 (7): 844-851.
60. Theodoratos, P; Papassiopi, N; Xenidis, A. 2002. Evaluation of monobasic calcium phosphate for the immobilization of heavy metals in contaminated soils from Lavrion. *J. Hazard. Mater.* 94 (2): 135–146.
61. Toribio, M; Romanya J. 2006. Leaching of heavy metals (Cu, Ni and Zn) and organic matter after sewage sludge application to Mediterranean forest soils. *Sci. Total Environ.* 362: 11-21

62. Torrent, J; Barrón, V. 2013. Estudio de las superficies minerales activa del suelo: realidad actual, modelos y perspectivas. (en línea). AR. Consultado 24 may. 2015. Disponible en <http://www.edafologia.net/revista/tomo3a/ponenciaTorrent.pdf>
63. Tu, C; Zheng, C; Chen, H. 2000. Effect of applying chemical fertilizers on forms of lead and cadmium in red soil. *Chemosphere*. 41 (1-2): 133-138.
64. USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1992. Test Method 1311: Toxicity characterization leaching procedure. In Test methods for evaluating solid waste: Physical/chemical methods. SW-846. Washington, Estados Unidos.
65. Soil Science Division Staff. 2017. Soil Survey Manual. Agriculture Handbook No.18. Washington, Estados Unidos. United States Department of Agriculture. Mar 2017. 603 p.
66. Valipour, M; Shahbazi, K; Khanmirzaei, A. 2016. Chemical immobilization of lead, cadmium, copper, and nickel in contaminated soils by phosphate amendments. *Clean Soil Air Water*. 44(5): 451-586.
67. Wang, Y; Chen, T; Yeh, K; Shue, M. 2001. Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site. *J. Hazard. Mater.* 88 (1): 63-74.
68. Wang, Q; Zhou, D; Cang, L; Li, L; Wang, P. 2009. Solid/solution Cu fractionations/speciation of a Cu contaminated soil after pilot-scale electrokinetic remediation and their relationships with soil microbial and enzyme activities. *Environ. Pollut.* 157 (8/9): 2203–2208.
69. Wood end Research Laboratory. 1997. A basic guide for interpreting soil test values. *Biodynamics Farming and Gardening*. p. 28.
70. Wua, L; Liab, Z; Hana, C; Liua, L; Tenga, Y; Sun, X; Pan, C; Huang, Y; Luo, Y; Christie, P. 2012. Phytoremediation of soil contaminated with cadmium, copper and polychlorinated biphenyls. *Int. J. Phytoremediat.* 14 (6): 570-584.
71. Xie, R; Mackenzie, A. 1988. The pH effect on sorption-desorption and fractions of zinc in phosphate treated soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 9(7-12):873-886.
72. Yukselen, M; Alpaslan, B. 2001. Leaching of metals from soil contaminated by mining activities. *J. Hazard. Mater.* 87 (1-3): 289-300.
73. Yusuf, K. 2007. Sequential extraction of lead, copper, cadmium and zinc in soils near Ojota Waste Site. *J. Agron.* 6 (2): 331-337.

74. Zwonitzer, J; Pierzynski, G; Hettiarachchi, G. 2003. Effects of phosphorus additions on lead, cadmium, and zinc bioavailabilities in a metal-contaminated soil. *Water, Air, and Soil Pollut.* 143 (1-4): 193–209.

VIII. ANEXOS

El total de resultados de las variables estudiadas, así como los de análisis estadísticos, se presentan en los siguientes anexos.

ANEXO A: Resultados de prueba de extracción secuencial y prueba de lixiviación

Tabla A1: Resultados de extracción secuencia

Suelo	Nivel P aplicado (mg P kg ⁻¹)	N° de repetición	Concentración de Cobre (mg Cu kg ⁻¹ suelo seco)						
			Sol	Int	Carb	Ox	Mo	Res	Móvil
Suelo superficial de La Molina	0	1	1.41	6.83	74	155	127	35.76	8.24
	0	2	1.49	6.49	75	150	124	43.02	7.98
	0	3	1.58	6.73	72.4	152	126	41.29	8.31
	100	1	1.78	7.19	76.8	153	122	39.23	8.97
	100	2	1.7	7.06	75.4	155	121	39.84	8.76
	100	3	1.59	6.86	76.1	156	125	34.45	8.45
	200	1	1.76	7.28	77.8	156	121	36.16	9.04
	200	2	1.78	7.5	76.8	158	118	37.92	9.28
	200	3	1.63	7.86	78.8	160	120	31.71	9.49
	400	1	1.84	7.73	78.9	161	117	33.53	9.57
	400	2	1.98	7.8	79.6	160	119	31.62	9.78
	400	3	1.95	7.93	80.5	164	116	29.62	9.88
	800	1	2.13	8.07	81.4	165	112	31.4	10.2
	800	2	2.2	8.23	81.9	169	116	22.67	10.43
	800	3	2	7.97	80.9	167	107	35.13	9.97
Subsuelo de La Molina	0	1	0.89	6.24	128.8	196	7.9	60.17	7.13
	0	2	0.94	6.42	127.6	199	7.3	58.74	7.36
	0	3	1.2	6.33	125.6	200	7.5	59.37	7.53
	100	1	1.95	6.39	130.2	203	7.1	51.36	8.34
	100	2	1.5	6.34	126.7	202	6.8	56.66	7.84
	100	3	1.83	6.31	132.4	201	7.3	51.16	8.14
	200	1	1.78	6.46	135.4	204	7.1	45.26	8.24
	200	2	1.94	6.38	139	206	6.6	40.08	8.32
	200	3	1.94	6.47	137	203	6.4	45.19	8.41
	400	1	1.97	6.77	148.8	209	6.0	27.46	8.74
400	2	2.05	6.45	140.5	206	5.6	39.4	8.5	

«Continuación»

Suelo	Nivel P aplicado (mg P kg ⁻¹)	N° de repetición	Concentración de Cobre (mg Cu kg ⁻¹ suelo seco)						
			Sol	Int	Carb	Ox	Mo	Res	Móvil
Subsuelo de La Molina	400	3	2.03	6.54	143	207	6.8	34.63	8.57
	800	1	2.11	6.95	151	210	5.4	24.54	9.06
	800	2	2.25	7	155.7	209	5.2	20.85	9.25
	800	3	2.43	6.91	148	209	5.0	28.66	9.34
Suelo superficial de Junín	0	1	1.64	1.62	86.8	169	22.5	118.44	3.26
	0	2	1.61	1.49	87.3	168	22.0	119.6	3.1
	0	3	1.51	1.76	86.3	170	21.7	118.73	3.27
	100	1	1.74	1.91	87.4	171	21.4	116.55	3.65
	100	2	1.81	2.13	87.8	173	20	115.26	3.94
	100	3	1.61	2.07	88.4	174	21	112.92	3.68
	200	1	2.81	2.42	88	180	20	106.77	5.23
	200	2	3.02	2.25	88.5	178	18	110.23	5.27
	200	3	2.7	2.32	89.2	180	19	106.78	5.02
	400	1	3.25	3.1	90	181	18	104.65	6.35
	400	2	3.3	3.08	89	182	17	105.62	6.38
	400	3	3.3	2.87	88.6	183	18	104.23	6.17
	800	1	3.35	3.73	90.9	184	16	102.02	7.08
	800	2	3.41	3.67	90.3	186	14	102.62	7.08
	800	3	3.36	3.91	89.8	187	15	100.93	7.27
	0	1	16.33	87.76	45.9	117	54.1	78.91	104.09
	0	2	15.43	88.09	45.1	105	53.7	92.68	103.52
	0	3	18.42	86.2	44.5	113	55.3	82.58	104.62
	100	1	14.08	90.96	46.1	123	53.1	72.76	105.04
	100	2	13.09	88.17	45.8	116	51.4	85.54	101.26
100	3	11.95	89.4	46.8	119	53.5	79.35	101.35	
Suelo superficial de Pasco	200	1	7.98	91.05	47.0	135	50.4	68.57	99.03
	200	2	8.87	92.11	47.7	128	50.8	72.52	100.98
	200	3	9.47	91.21	46.8	126	49.8	76.72	100.68
	400	1	6.84	92.2	47.5	137	46.1	70.36	99.04
	400	2	7.12	93.18	47.9	142	49.2	60.6	100.3
	400	3	6.93	92.61	48.2	136	47.1	69.16	99.54
	800	1	5.95	93.51	48.3	141	44.4	66.84	99.46
	800	2	6.47	92.03	47.5	151	43.0	60.00	98.5
	800	3	6.27	94.41	49.8	146	45.3	58.22	100.68

Sol: cobre soluble; Int: cobre intercambiable; Carb: cobre enlazado a carbonato; Ox: cobre enlazado a óxidos de Fe-Mn; Mo: cobre enlazado a materia orgánica; Res: cobre residual; Móvil: Cobre soluble + intercambiable

Tabla A2: Resultados de test de lixiviación

Suelo	Nivel P aplicado (mg P kg ⁻¹)	N° de repetición	Concentración de Cobre (mg Cu kg ⁻¹ suelo seco)					Lixiviación total
			1ra lixiviación	2da lixiviación	3ra lixiviación	4ta lixiviación		
Suelo superficial de La Molina	0	1	0.497	0.373	0.363	0.204	1.437	
	0	2	0.476	0.375	0.346	0.179	1.376	
	0	3	0.464	0.364	0.396	0.212	1.436	
	100	1	0.558	0.380	0.347	0.234	1.519	
	100	2	0.612	0.372	0.397	0.222	1.603	
	100	3	0.591	0.371	0.377	0.197	1.536	
	200	1	0.723	0.377	0.413	0.247	1.760	
	200	2	0.760	0.402	0.386	0.256	1.804	
	200	3	0.789	0.381	0.396	0.242	1.808	
	400	1	0.838	0.428	0.403	0.262	1.931	
	400	2	0.871	0.418	0.404	0.265	1.958	
	400	3	0.851	0.420	0.392	0.272	1.935	
	800	1	0.900	0.432	0.401	0.277	2.010	
	800	2	0.925	0.438	0.389	0.283	2.035	
	800	3	0.945	0.447	0.396	0.268	2.056	
Subsuelo de La Molina	0	1	0.134	0.088	0.055	0.043	0.320	
	0	2	0.109	0.092	0.060	0.037	0.298	
	0	3	0.117	0.083	0.060	0.046	0.306	
	100	1	0.170	0.099	0.061	0.050	0.380	
	100	2	0.142	0.120	0.068	0.045	0.375	
	100	3	0.154	0.104	0.065	0.050	0.373	
	200	1	0.203	0.116	0.077	0.063	0.459	
	200	2	0.191	0.129	0.072	0.059	0.451	
	200	3	0.195	0.124	0.083	0.053	0.455	
	400	1	0.211	0.132	0.082	0.064	0.489	
	400	2	0.240	0.146	0.095	0.067	0.548	
	400	3	0.228	0.134	0.099	0.070	0.531	
	800	1	0.273	0.161	0.108	0.078	0.620	
	800	2	0.248	0.143	0.106	0.082	0.579	
	800	3	0.281	0.153	0.102	0.074	0.610	
Suelo superficial de Junín	0	1	0.200	0.093	0.080	0.056	0.429	
	0	2	0.159	0.112	0.095	0.044	0.410	
	0	3	0.192	0.090	0.081	0.052	0.415	
	100	1	0.274	0.139	0.101	0.063	0.577	
	100	2	0.220	0.149	0.091	0.067	0.527	
	100	3	0.261	0.130	0.112	0.058	0.561	
	200	1	0.352	0.147	0.105	0.062	0.666	
	200	2	0.315	0.156	0.106	0.077	0.654	
	200	3	0.335	0.135	0.111	0.069	0.650	

«Continuación»

Suelo	Nivel P aplicado (mg P kg ⁻¹)	N° de repetición	Concentración de Cobre (mg Cu kg ⁻¹ suelo seco)				
			1ra lixiviación	2da lixiviación	3ra lixiviación	4ta lixiviación	Lixiviación total
Suelo superficial de Junín	400	1	0.372	0.163	0.117	0.074	0.726
	400	2	0.344	0.165	0.115	0.077	0.701
	400	3	0.331	0.147	0.107	0.072	0.657
	800	1	0.442	0.172	0.121	0.080	0.815
	800	2	0.393	0.186	0.117	0.093	0.789
	800	3	0.405	0.178	0.114	0.086	0.783
Suelo superficial de Pasco	0	1	23.2	1.10	0.492	0.393	25.2
	0	2	23.6	1.05	0.537	0.373	25.6
	0	3	23.0	1.05	0.470	0.405	24.9
	100	1	17.3	0.789	0.406	0.253	18.7
	100	2	16.1	0.712	0.375	0.263	17.5
	100	3	16.4	0.663	0.341	0.298	17.7
	200	1	10.9	0.574	0.263	0.212	11.9
	200	2	10.9	0.581	0.274	0.168	11.9
	200	3	10.9	0.578	0.292	0.172	11.9
	400	1	8.86	0.547	0.247	0.141	9.80
	400	2	7.64	0.526	0.231	0.113	8.51
	400	3	8.08	0.532	0.221	0.154	8.99
	800	1	4.66	0.468	0.200	0.097	5.43
	800	2	4.78	0.509	0.208	0.084	5.58
	800	3	3.88	0.525	0.186	0.125	4.72

ANEXO B: Análisis estadístico

Tabla B1: Análisis de variancia de la concentración de cobre soluble (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Significancia
Suelo	3	781.21	260.40	1199.92	2.84	*
Fósforo	4	26.17	6.54	30.15	2.61	*
Suelo*Fósforo	12	222.41	18.53	85.41	2.00	*
Error	40	8.68	0.22			
Total	59	1038.47				

Coeficiente de variabilidad (C.V.): 11.3

Tabla B2: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre soluble (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Sig.
Suelo (0 mg kg ⁻¹)	3	531.65	177.22	816.60	2.84	*
Suelo (100 mg kg ⁻¹)	3	288.16	96.05	442.61	2.84	*
Suelo (200 mg kg ⁻¹)	3	100.87	33.62	154.93	2.84	*
Suelo (400 mg kg ⁻¹)	3	50.16	16.72	77.04	2.84	*
Suelo (800 mg kg ⁻¹)	3	32.79	10.93	50.37	2.84	*
Fósforo (Suelo superficial de La Molina)	4	0.67	0.17	0.77	2.61	NS
Fósforo (Subsuelo de La Molina)	4	2.68	0.67	3.09	2.61	*
Fósforo (Suelo superficial de Junín)	4	8.75	2.19	10.08	2.61	*
Fósforo (Suelo superficial de Pasco)	4	236.48	59.12	272.43	2.61	*
Error	40	8.68	0.22			

Tabla B3: Análisis de variancia de la concentración de cobre intercambiable (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Significancia
Suelo	3	82158.45	27386.15	103927.66	2.84	*
Fósforo	4	48.85	12.21	46.34	2.61	*
Suelo*Fósforo	12	35.87	2.99	11.34	2.00	*
Error	40	10.54	0.26			
Total	59	82253.71				

Coeficiente de variabilidad (C.V.): 1.9

Tabla B4: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre intercambiable (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Sig.
Suelo (0 mg kg ⁻¹)	3	15351.22	5117.07	19418.77	2.84	*
Suelo (100 mg kg ⁻¹)	3	16060.22	5353.41	20315.63	2.84	*
Suelo (200 mg kg ⁻¹)	3	16693.62	5564.54	21116.87	2.84	*
Suelo (400 mg kg ⁻¹)	3	17011.08	5670.36	21518.45	2.84	*
Suelo (800 mg kg ⁻¹)	3	17078.18	5692.73	21603.32	2.84	*
Fósforo (Suelo superficial de La Molina)	4	3.94	0.99	3.74	2.61	*
Fósforo (Subsuelo de La Molina)	4	0.79	0.20	0.75	2.61	NS
Fósforo (Suelo superficial de Junín)	4	8.63	2.16	8.19	2.61	*
Fósforo (Suelo superficial de Pasco)	4	71.36	17.84	67.70	2.61	*
Error	40	10.54	0.264			

Tabla B5: Análisis de variancia de la concentración de cobre en carbonatos (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Significancia
Suelo	3	64270.77	21423.59	7708.64	2.84	*
Fósforo	4	729.44	182.36	65.62	2.61	*
Suelo*Fósforo	12	629.90	52.49	18.89	2.00	*
Error	40	111.17	2.78			
Total	59	65741.28				

Coeficiente de variabilidad (C.V.): 1.9

Tabla B6: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre en carbonatos (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Sig.
Suelo (0 mg kg ⁻¹)	3	10486.75	3495.58	1257.78	2.84	*
Suelo (100 mg kg ⁻¹)	3	10783.01	3594.34	1293.31	2.84	*
Suelo (200 mg kg ⁻¹)	3	12556.09	4185.36	1505.98	2.84	*
Suelo (400 mg kg ⁻¹)	3	14427.82	4809.27	1730.47	2.84	*
Suelo (800 mg kg ⁻¹)	3	16647.01	5549.00	1996.64	2.84	*
Fósforo (Suelo superficial de La Molina)	4	105.97	26.49	9.53	2.61	*
Fósforo (Subsuelo de La Molina)	4	1210.74	302.68	108.91	2.61	*
Fósforo (Suelo superficial de Junín)	4	21.40	5.35	1.92	2.61	NS
Fósforo (Suelo superficial de Pasco)	4	21.24	5.31	1.91	2.61	NS
Error	40	111.17	2.78			

Tabla B7: Análisis de variancia de la concentración de cobre en óxidos (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Significancia
Suelo	3	45233.93	15077.98	2056.09	2.84	*
Fósforo	4	2827.07	706.77	96.38	2.61	*
Suelo*Fósforo	12	672.40	56.03	7.64	2.00	*
Error	40	293.33	7.33			
Total	59	49026.73				

Coeficiente de variabilidad (C.V.): 1.6

Tabla B8: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre en óxidos (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Sig.
Suelo (0 mg kg ⁻¹)	3	11779.67	3926.56	535.44	2.84	*
Suelo (100 mg kg ⁻¹)	3	10763.67	3587.89	489.26	2.84	*
Suelo (200 mg kg ⁻¹)	3	9053.67	3017.89	411.53	2.84	*
Suelo (400 mg kg ⁻¹)	3	7764.67	2588.22	352.94	2.84	*
Suelo (800 mg kg ⁻¹)	3	6544.67	2181.56	297.48	2.84	*
Fósforo (Suelo superficial de La Molina)	4	404.93	101.23	13.80	2.61	*
Fósforo (Subsuelo de La Molina)	4	226.27	56.57	7.71	2.61	*
Fósforo (Suelo superficial de Junín)	4	556.93	139.23	18.99	2.61	*
Fósforo (Suelo superficial de Pasco)	4	2311.33	577.83	78.80	2.61	*
Error	40	293.33	7.33			

Tabla B9: Análisis de variancia de la concentración de cobre en materia orgánica (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Significancia
Suelo	3	45233.93	15077.98	2056.09	2.84	*
Fósforo	4	2827.07	706.77	96.38	2.61	*
Suelo*Fósforo	12	672.40	56.03	7.64	2.00	*
Error	40	293.33	7.33			
Total	59	49026.73				

Coeficiente de variabilidad (C.V.): 2.9

Tabla B10: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre en materia orgánica (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Sig.
Suelo (0 mg kg ⁻¹)	3	11779.67	3926.56	535.44	2.84	*
Suelo (100 mg kg ⁻¹)	3	10763.67	3587.89	489.26	2.84	*
Suelo (200 mg kg ⁻¹)	3	9053.67	3017.89	411.53	2.84	*
Suelo (400 mg kg ⁻¹)	3	7764.67	2588.22	352.94	2.84	*
Suelo (800 mg kg ⁻¹)	3	6544.67	2181.56	297.48	2.84	*
Fósforo (Suelo superficial de La Molina)	4	404.93	101.23	13.80	2.61	*
Fósforo (Subsuelo de La Molina)	4	226.27	56.57	7.71	2.61	*
Fósforo (Suelo superficial de Junín)	4	556.93	139.23	18.99	2.61	*
Fósforo (Suelo superficial de Pasco)	4	2311.33	577.83	78.80	2.61	*
Error	40	293.33	7.33			

Tabla B11: Análisis de variancia de la concentración de cobre residual (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Significancia
Suelo	3	51838.08	17279.36	1097.72	2.84	*
Fósforo	4	3585.93	896.48	56.95	2.61	*
Suelo*Fósforo	12	637.80	53.15	3.38	2.00	*
Error	40	629.65	15.74			
Total	59	56691.47				

Coeficiente de variabilidad (C.V.): 6.1

Tabla B12: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre residual (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Sig.
Suelo (0 mg kg ⁻¹)	3	10461.90	3487.30	221.54	2.84	*
Suelo (100 mg kg ⁻¹)	3	10250.30	3416.77	217.06	2.84	*
Suelo (200 mg kg ⁻¹)	3	9739.43	3246.48	206.24	2.84	*
Suelo (400 mg kg ⁻¹)	3	10634.08	3544.69	225.19	2.84	*
Suelo (800 mg kg ⁻¹)	3	11390.17	3796.72	241.20	2.84	*
Fósforo (Suelo superficial de La Molina)	4	218.02	54.51	3.46	2.61	*
Fósforo (Subsuelo de La Molina)	4	2372.52	593.13	37.68	2.61	*
Fósforo (Suelo superficial de Junín)	4	601.68	150.42	9.56	2.61	*
Fósforo (Suelo superficial de Pasco)	4	1031.51	257.88	16.38	2.61	*
Error	40	629.65	15.74			

Tabla B13: Análisis de variancia de la concentración de cobre móvil (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Significancia
Suelo	3	98812.82	32937.61	81278.92	2.84	*
Fósforo	4	5.70	1.43	3.52	2.61	*
Suelo*Fósforo	12	89.41	7.45	18.39	2.00	*
Error	40	16.21	0.41			
Total	59	98924.13				

Coefficiente de variabilidad (C.V.): 2.1

Tabla B14: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre móvil (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Sig.
Suelo (0 mg kg ⁻¹)	3	21578.48	7192.83	17749.47	2.84	*
Suelo (100 mg kg ⁻¹)	3	20644.87	6881.62	16981.53	2.84	*
Suelo (200 mg kg ⁻¹)	3	19337.95	6445.98	15906.51	2.84	*
Suelo (400 mg kg ⁻¹)	3	18819.44	6273.15	15480.02	2.84	*
Suelo (800 mg kg ⁻¹)	3	18521.49	6173.83	15234.93	2.84	*
Fósforo (Suelo superficial de La Molina)	4	7.71	1.93	4.75	2.61	*
Fósforo (Subsuelo de La Molina)	4	5.67	1.42	3.50	2.61	*
Fósforo (Suelo superficial de Junín)	4	32.99	8.25	20.35	2.61	*
Fósforo (Suelo superficial de Pasco)	4	48.74	12.19	30.07	2.61	*
Error	40	16.21	0.41			

Tabla B15: Análisis de variancia de la concentración de cobre lixiviado (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la primera etapa de lixiviación

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Significancia
Suelo	3	1697.00	565.67	10188.79	2.84	*
Fósforo	4	149.70	37.43	674.11	2.61	*
Suelo*Fósforo	12	506.76	42.23	760.65	2.00	*
Error	40	2.22	0.06			
Total	59	2355.69				

Coeficiente de variabilidad (C.V.): 6.8

Tabla B16: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre lixiviado (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la primera etapa de lixiviación

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Sig.
Suelo (0 mg kg ⁻¹)	3	1191.07	397.02	7151.16	2.84	*
Suelo (100 mg kg ⁻¹)	3	595.81	198.60	3577.26	2.84	*
Suelo (200 mg kg ⁻¹)	3	247.20	82.40	1484.17	2.84	*
Suelo (400 mg kg ⁻¹)	3	134.66	44.89	808.49	2.84	*
Suelo (800 mg kg ⁻¹)	3	35.03	11.68	210.31	2.84	*
Fósforo (Suelo superficial de La Molina)	4	0.41	0.10	1.84	2.61	NS
Fósforo (Subsuelo de La Molina)	4	0.04	0.01	0.18	2.61	NS
Fósforo (Suelo superficial de Junín)	4	0.10	0.02	0.43	2.61	NS
Fósforo (Suelo superficial de Pasco)	4	655.92	163.98	2953.60	2.61	*
Error	40	2.22	0.06			

Tabla B17: Análisis de variancia de la concentración de cobre lixiviado (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la segunda etapa de lixiviación

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Significancia
Suelo	3	3.08	1.0261	2932.41	2.84	*
Fósforo	4	0.08	0.0195	55.73	2.61	*
Suelo*Fósforo	12	0.60	0.0497	141.92	2.00	*
Error	40	0.01	0.0003			
Total	59	3.77				

Coeficiente de variabilidad (C.V.): 5.6

Tabla B18: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre lixiviado (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la segunda etapa de lixiviación

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Sig.
Suelo (0 mg kg ⁻¹)	3	1.90	0.63	1811.16	2.84	*
Suelo (100 mg kg ⁻¹)	3	0.72	0.24	688.10	2.84	*
Suelo (200 mg kg ⁻¹)	3	0.42	0.14	398.33	2.84	*
Suelo (400 mg kg ⁻¹)	3	0.35	0.12	331.37	2.84	*
Suelo (800 mg kg ⁻¹)	3	0.28	0.09	271.13	2.84	*
Fósforo (Suelo superficial de La Molina)	4	0.01	0.00	7.91	2.61	*
Fósforo (Subsuelo de La Molina)	4	0.01	0.00	5.44	2.61	*
Fósforo (Suelo superficial de Junín)	4	0.01	0.00	7.54	2.61	*
Fósforo (Suelo superficial de Pasco)	4	0.64	0.16	460.58	2.61	*
Error	40	0.0140	0.0003			

Tabla B19: Análisis de variancia de la concentración de cobre lixiviado (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la tercera etapa de lixiviación

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Significancia
Suelo	3	1.05	0.3507	1508.01	2.84	*
Fósforo	4	0.02	0.0046	19.75	2.61	*
Suelo*Fósforo	12	0.17	0.0141	60.59	2.00	*
Error	40	0.01	0.0002			
Total	59	1.25				

Coeficiente de variabilidad (C.V.): 6.9

Tabla B 20: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre lixiviado (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la tercera etapa de lixiviación

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Sig.
Suelo (0 mg kg ⁻¹)	3	0.420	0.140	602.681	2.84	*
Suelo (100 mg kg ⁻¹)	3	0.256	0.085	366.615	2.84	*
Suelo (200 mg kg ⁻¹)	3	0.204	0.068	292.053	2.84	*
Suelo (400 mg kg ⁻¹)	3	0.180	0.060	257.296	2.84	*
Suelo (800 mg kg ⁻¹)	3	0.162	0.054	231.738	2.84	*
Fósforo (Suelo superficial de La Molina)	4	0.003	0.001	2.853	2.61	*
Fósforo (Subsuelo de La Molina)	4	0.004	0.001	4.826	2.61	*
Fósforo (Suelo superficial de Junín)	4	0.002	0.000	2.005	2.61	NS
Fósforo (Suelo superficial de Pasco)	4	0.178	0.045	191.842	2.61	*
Error	40	0.0093	0.0002			

Tabla B21: Análisis de variancia de la concentración de cobre lixiviado (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la cuarta etapa de lixiviación

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Significancia
Suelo	3	0.42	0.1384	834.37	2.84	*
Fósforo	4	0.01	0.0026	15.43	2.61	*
Suelo*Fósforo	12	0.17	0.0141	84.79	2.00	*
Error	40	0.01	0.0002			
Total	59	0.60				

Coefficiente de variabilidad (C.V.): 8.8

Tabla B22: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre lixiviado (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo durante la cuarta etapa de lixiviación

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Sig.
Suelo (0 mg kg ⁻¹)	3	0.240	0.080	482.010	2.84	*
Suelo (100 mg kg ⁻¹)	3	0.112	0.037	224.593	2.84	*
Suelo (200 mg kg ⁻¹)	3	0.076	0.025	152.699	2.84	*
Suelo (400 mg kg ⁻¹)	3	0.077	0.026	153.996	2.84	*
Suelo (800 mg kg ⁻¹)	3	0.080	0.027	160.238	2.84	*
Fósforo (Suelo superficial de La Molina)	4	0.013	0.003	19.369	2.61	*
Fósforo (Subsuelo de La Molina)	4	0.002	0.001	3.742	2.61	*
Fósforo (Suelo superficial de Junín)	4	0.002	0.001	3.185	2.61	*
Fósforo (Suelo superficial de Pasco)	4	0.162	0.040	243.516	2.61	*
Error	40	0.0066	0.0002			

Tabla B23: Análisis de variancia de la concentración de cobre total lixiviado (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Significancia
Suelo	3	1902.03	634.01	10403.79	2.84	*
Fósforo	4	161.60	40.40	662.92	2.61	*
Suelo*Fósforo	12	579.59	48.30	792.56	2.00	*
Error	40	2.44	0.06			
Total	59	2645.65				

Coefficiente de variabilidad (C.V.): 5.9

Tabla B24: Análisis de variancia de efectos simples de la concentración de cobre total lixiviado (mg Cu kg⁻¹) en cuatro suelos tratados con diferentes niveles de fósforo

FV	GL	SC	CM	Fcal	Ftab	Sig.
Suelo (0 mg kg ⁻¹)	3	1353.82	451.27	7405.14	2.84	*
Suelo (100 mg kg ⁻¹)	3	663.32	221.11	3628.25	2.84	*
Suelo (200 mg kg ⁻¹)	3	273.91	91.30	1498.21	2.84	*
Suelo (400 mg kg ⁻¹)	3	149.20	49.73	816.10	2.84	*
Suelo (800 mg kg ⁻¹)	3	41.38	13.79	226.32	2.84	*
Fósforo (Suelo superficial de La Molina)	4	0.81	0.20	3.31	2.61	*
Fósforo (Subsuelo de La Molina)	4	0.16	0.04	0.67	2.61	NS
Fósforo (Suelo superficial de Junín)	4	0.25	0.06	1.02	2.61	NS
Fósforo (Suelo superficial de Pasco)	4	739.96	184.99	3035.60	2.61	*
Error	40	2.44	0.06			