

ISOTERMAS DE ADSORCION DE FOSFORO EN SUELOS ARGENTINOS: I. METODOS DE AJUSTE Y COMPARACION ENTRE ECUACIONES

Rodolfo E. Mendoza

Centro de Ecofisiología Vegetal (CONICET - FECIC - Fund. M. LILLO)
Serrano 665, 1414 Buenos Aires, Argentina

RESUMEN

Se realizó una comparación estadística entre métodos de ajuste de ecuaciones y entre ecuaciones de adsorción de fósforo en diez suelos argentinos. Los métodos de ajuste fueron el "simple" y el "simultáneo", y las ecuaciones comparadas fueron las de Langmuir, Freundlich, Gunary, doble Langmuir y Temkin.

El criterio utilizado para definir el mejor ajuste se realizó teniendo en cuenta el método o ecuación que hubiera producido la menor suma de cuadrados residuales de la desviación entre los valores calculados y observados.

El método "simultáneo" resultó superior al "simple". Los valores de los coeficientes de una misma ecuación fueron diferentes entre ambos métodos.

Las ecuaciones de Langmuir y Temkin fueron las que con menor precisión describieron la adsorción de fósforo en la mayoría de los casos. Las de Freundlich, Gunary y doble Langmuir generaron similares curvas de ajuste en todos los suelos. Sin embargo, cuando se comparó el efecto del mayor número de coeficientes de las ecuaciones de Gunary y doble Langmuir respecto a Freundlich, aquellas no demostraron ser altamente superiores a esta última. La ecuación de Freundlich resultó ser adecuada para la descripción de la adsorción de fósforo en el grupo de suelos estudiados.

Palabras claves: isotermas de adsorción de fósforo, métodos de ajuste, comparación entre ecuaciones.

PHOSPHATE ADSORPTION ISOTHERMS IN ARGENTINEAN SOILS: I. FITTING METHODS AND EQUATION COMPARISON

ABSTRACT

A statistical comparison between both methods of fitting of P-adsorption curves and P-adsorption curves was done on ten Argentinean soils. The methods were the simple and the simultaneous. The equations compared were: Langmuir, Freundlich, Gunary, double Langmuir and Temkin.

The criterion for the best fit of both methods and equations was that the sums of squares of deviations of P-adsorbed be as small as possible.

The simultaneous method gave the smaller residual sums of squares of deviations. The values of the coefficients of the equations calculated by this method were different from those calculated by the simple method. Generally, the Langmuir and the Temkin equations gave lower fit than all other equations. The Freundlich, Gunary and double Langmuir equations generated similar shapes in all soils. However, when the extra coefficients were tested, both Gunary and double Langmuir did not show advantages in respect to Freundlich. The Freundlich equation described well the P-adsorption data in all the cases studied.

Key words: phosphate adsorption isotherms, fitting methods, equation comparison.

INTRODUCCION

La adsorción de iones fosfato por el suelo ha sido motivo de numerosos trabajos de investigación tendientes a describir el proceso por el que dichos iones en solución reaccionan con otros iones, o con átomos pertenecientes a partículas de suelo, y como consecuencia del cual se establece una relación entre las cantidades de fósforo en la fase líquida y sólida del suelo.

La reacción entre el fósforo y el suelo se estudia comúnmente a partir de "isotermas de adsorción" que se obtienen añadiendo a suspensiones acuosas de un suelo cantidades de ión fosfato agitando a temperatura constante durante un período determinado de tiempo y midiendo finalmente la concentración de fósforo remanente en la solución. Luego se calcula (por diferencia) la cantidad de fósforo adsorbida en el suelo. Estas mediciones se realizan en condiciones estandarizadas de trabajo puesto que, además de las características del suelo, existen otros factores que alteran la relación entre el fósforo en las fases sólida y líquida del suelo. Algunos de esos factores son: el período y la temperatura de contacto entre el fosfato y el suelo, la relación solución/suelo, el método de agitación, la identidad y concentración del electrolito utilizado para agitar el sistema e incorporaciones previas de fósforo al suelo (Barrow y Shaw, 1975).

Las ecuaciones más utilizadas para describir la relación entre el ión fosfato en solución y adsorbido han sido las de Freundlich, Langmuir y Temkin (Russell y Prescott, 1916; Olsen y Watanabe, 1957; Hayward y Trapnell, 1964). Posteriormente la ecuación de Langmuir fue modificada debido a que el ajuste de los valores experimentales respondía sólo a una amplitud limitada de concentraciones de fósforo en solución; es así que Gunary (1970) introdujo la raíz cuadrada de un término, y más tarde Holford y col. (1975) ampliaron la ecuación postulando la existencia de niveles de adsorción de distinta energía y desarrollaron la ecuación comúnmente llamada "doble Langmuir"; en ambos casos se logró mejorar el ajuste respecto al obtenido por la ecuación "simple" de Langmuir.

Existen una serie de razones que han llevado a utilizar las isotermas de adsorción en la ciencia del suelo. Estas van desde el empleo de los coeficientes de las ecuaciones para caracterizar algunas propiedades de adsorción de fósforo del suelo (Olsen y Watanabe, 1957; Barrow, 1975; Holford, 1979 y otros más), hasta la utilización de las isotermas para diagnosticar

requerimientos de fertilizantes de los suelos para producir máximos rendimientos (Ozanne y Shaw, 1967; Fox y Kamprath, 1970; Mendoza, 1980). En la bibliografía se pueden encontrar numerosos trabajos relacionados con la descripción y aplicabilidad de las "isotermas de adsorción" en suelos de distintos lugares del mundo (Barrow, 1978; Mead, 1981; Arines y Alvarez, 1981; Iñiguez y Val, 1984 y otros más); sin embargo, existen pocos estudios en los suelos argentinos (Bolaño, 1976; Mendoza, 1980; Giuffré *et al.*, 1984); aún más, no existe todavía para suelos de nuestro país, una información detallada sobre métodos de ajuste de ecuaciones de adsorción de fósforo, comparación entre ecuaciones y la aplicabilidad de las ecuaciones en la relación suelo/planta. Estas son precisamente las razones que fundamentan el objetivo de este y otros trabajos que serán presentados oportunamente en otros artículos.

Métodos de ajuste de ecuaciones

El fósforo adsorbido (Pd) por el suelo se calcula, generalmente en forma indirecta, a partir del valor de la concentración de fósforo en la solución (c); por consiguiente las variables Pd y c no son independientes. Así, por ejemplo, supongamos que la ecuación de adsorción sea del tipo de la de Freundlich:

$$Pd = a c^b \quad (1)$$

donde a y b son coeficientes. En la figura 1, el punto A representa un valor experimental que coincide con el ajuste de la ecuación; sin embargo, la determinación experimental del fósforo en solución correspondiente al punto A rara vez coincidirá exactamente con el valor real.

Supongamos entonces que el valor de c determinado experimentalmente sea mayor que el correspondiente al punto A; como consecuencia, la estimación de Pd sería menor que la correspondiente a A (y daría lugar al punto B), pero el valor de Pd calculado a partir del "simple" ajuste de la ecuación de Freundlich sería mayor (y daría lugar al punto B'); la desviación producida (BB') resultaría ser exagerada. Sin embargo, existe otra ecuación de adsorción generada a partir de las variables experimentales (Fig. 1), fósforo agregado (P) y relación solución:suelo (S).

$$Pd = P - cS \quad (2)$$

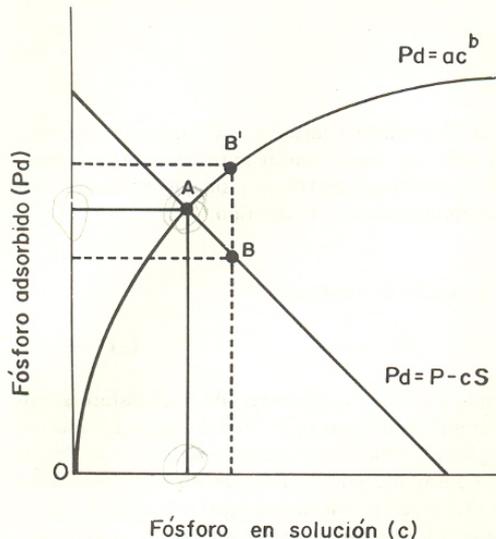


Figura 1: Diagrama que representa la solución simultánea de la Ec. (1) (línea curva) y la Ec. (2) (línea recta) para un determinado valor de las variables involucradas.

La sustitución de la Ec. (2) por (1) genera una ecuación que resulta difícil de resolver por c ; una alternativa es resolver en forma "simultánea" ambas ecuaciones por el método Nelder y Mead (1965), hasta encontrar el valor de c que produzca la misma solución en ambas ecuaciones. En el esquema de la figura 1, se puede observar que la desviación del valor calculado del fósforo adsorbido producida por el segmento (AB) es menor que la desviación producida por el segmento (BB') obtenida a partir del "simple" ajuste de la ecuación de Freundlich, como consecuencia, ambos métodos de ajuste producen distintos valores de los coeficientes de la ecuación de adsorción (Barrow, 1978).

Otro método de ajuste ampliamente utilizado ha sido el empleo de la transformación lineal de la ecuación de adsorción. La ventaja que ofrece este método es la simplicidad para derivar los valores de los coeficientes de la ecuación, sin embargo, existen algunos inconvenientes al respecto, a los cuales se les ha prestado poca atención en la bibliografía. Sobre este aspecto, existe una detallada y clara explicación publicada por Barrow (1978). En el caso de la ecuación de Langmuir existen tres versiones lineales diferentes, esas tres versiones producen diferencias significativas en los valores de los coeficientes y, si posteriormente esos coeficientes son utilizados para caracterizar propiedades del suelo, la información obtenida puede variar de acuerdo con la versión lineal utilizada para el ajuste de los valores experimentales (Bolan, 1983). Otro de los inconvenientes de la transformación lineal se pre-

senta cuando se requiere comparar la bondad del ajuste entre distintas ecuaciones, debido a que en algunos casos los valores de las variables involucradas, son diferentes entre las ecuaciones que se comparan (transformados, invertidos o divididos entre sí), así por ejemplo, si la ecuación de Freundlich se ajusta a los valores de logaritmos de Pd (ver más adelante Ec. (4)) y la de Langmuir a los de c/Pd (ver más adelante Ec. (6)), la comparación entre las mismas se hace complicada. Para salvar este inconveniente, Barrow (1978) sugiere ajustar todas las ecuaciones respecto a los valores originales observados.

Comparación entre ecuaciones

Además de considerar el método utilizado para ajustar las ecuaciones de adsorción, existe otra consideración, que es el método a utilizar para comparar las ecuaciones entre sí.

Uno de los criterios que se puede utilizar para hacer la comparación es tener en cuenta como definición de menor ajuste, la ecuación que produce la menor suma de cuadrados residuales de las desviaciones de los valores calculados de Pd . Este método fue utilizado por Barrow (1978) para la descripción de las isothermas de adsorción de fósforo en un suelo australiano, y posteriormente por Singh (1984) para estudiar las isothermas de adsorción de sulfato en un grupo de suelos de Noruega.

Existe además otra consideración que se debe tener en cuenta al comparar la bondad del ajuste entre ecuaciones: es el efecto del número de coeficientes distinto que poseen las ecuaciones que se comparan. Es posible verificar si el aumento del número de coeficientes produce una reducción significativa en la suma de cuadrados residuales de la desviación, y por ende una mejora en el ajuste de los datos (Mead y Pike, 1975).

MATERIALES Y METODOS

Suelos

Se recolectaron diez suelos de distintos lugares de la República Argentina, con el propósito de abarcar un amplio espectro de características físicas, químicas y mineralógicas. Las muestras se extrajeron del hori-

zonte superficial, se secaron al aire y se tamizaron por malla de 5 mm. Este tamaño de agregados se utilizó para los ensayos biológicos de invernáculo que serán presentados en otra publicación; otra porción retamizada por malla de 2 mm se utilizó para obtener las isothermas de adsorción. En la Tabla 1 se pueden observar algunas características de los suelos utilizados.

Isotermas de adsorción

Se agitó una muestra de 2,5 g (peso seco al aire) de suelo, en 25 ml de solución de CaCl_2 0,01 M, en un cuarto climatizado a 25°C, durante 16 horas. Las suspensiones contenían además del 1% de cloroformo para disminuir la actividad microbiana, distintos niveles de fósforo ($\text{PO}_4 \text{ H}_2\text{K}$), de manera tal que al finalizar la agitación, la concentración de fósforo en la solución estuviera entre 0 y 4 ppmP. Las fases sólida y líquida se separaron por centrifugación (5 minutos a 2000 rpm) y filtrado. El fósforo en solución se determinó por el método del azul de molibdofosfórico en medio sulfúrico (Jackson, 1970). El fósforo adsorbido por el suelo se calculó por diferencia respecto a la cantidad inicialmente agregada.

Ecuaciones de adsorción

Los datos correspondientes a once valores experimentales se ajustaron mediante las ecuaciones de Lang-

muir, Freundlich, Gunary, doble Langmuir y Temkin. En todos los casos el ajuste se realizó sobre la base de los valores originales (Pd y c), sin que medien entre sí transformaciones de ningún tipo.

Ecuación de Freundlich

$$P_d = a c^b \quad (3)$$

donde a y b son coeficientes; Pd es el fósforo adsorbido por el suelo ($\mu\text{g/g}$) y c es el fósforo en solución ($\mu\text{g/ml}$). El coeficiente a representa la cantidad de fósforo adsorbido por el suelo cuando la concentración de fósforo en la solución es igual a la unidad, y b representa la afinidad entre el adsorbente y el sorbato.

Usualmente, los valores de los coeficientes se obtienen utilizando la versión lineal:

$$\ln P_d = \ln a + b \ln c \quad (4)$$

los gráficos de $\ln P_d$ versus $\ln c$ deberían dar una línea recta. Para derivar los valores de los coeficientes se utilizó la Ec. (3).

Ecuación de Langmuir

$$P_d = \frac{k \cdot x_m \cdot c}{1 + (k \cdot c)} \quad (5)$$

TABLA 1: Algunas características de los suelos estudiados

Suelo N°	Procedencia	Clasificación	Textura	pH ⁽¹⁾	P. ext. ⁽²⁾ (ppm)	M. O. ⁽³⁾ (%)
1	C. Uruguay (Entre Ríos)	Albacualf	Fr - Aren	4,75	5,8	4,3
2	C. Uruguay (Entre Ríos)	Udifluent oxico	Aren - Fr	4,92	4,7	2,2
3	San José (Misiones)	Oxisol	Arc	4,45	2,2	4,8
4	San Ignacio (Misiones)	Oxisol	Arc	4,20	2,9	2,8
5	C. Uruguay (Entre Ríos)	Pelludert típico	Arc	7,40	4,4	4,4
6	Concordia (Entre Ríos)	Pelludert típico	Arc	5,12	8,0	5,0
7	A. Jonte (Bs. As.)	Chromudert típico	Arc - Lim	5,04	11,3	4,9
8	Chascomús (Bs. As.)	Natraquoll típico	Fr - Arc - Lim	5,15	12,4	4,0
9	Verónica (Bs. As.)	Arguidol vértico	Fr - Arc - Lim	5,21	11,4	4,2
10	Chascomús (Bs. As.)	Natraquoll típico	Fr - Arc	7,91	12,7	2,3

(1) pH en CaCl_2 0.01 M; 1:5
 (2) Kurtz y Bray N° 1
 (3) Walkey y Black

k es una constante que relaciona adsorción-desorción ($\text{ml}/\mu\text{g P}$) y x_m representa la adsorción máxima ($\mu\text{g P/g}$).

Una de las versiones lineales más utilizadas para obtener el valor de los coeficientes es la siguiente:

$$\frac{c}{Pd} = \frac{1}{k x_m} + \frac{c}{x_m} \quad (6)$$

Un gráfico c/Pd versus c debería dar una línea recta. Para derivar los coeficientes se utilizó la Ec. (5).

Ecuación de Gunary

Gunary (1970) introdujo un término con raíz cuadrada en la ecuación de Langmuir para describir la curvatura que se producía en los gráficos de la versión lineal (Ec. (6)) y logró mejorar el ajuste.

$$Pd = \frac{1}{B + \frac{A}{c} + \frac{D}{\sqrt{c}}} \quad (7)$$

donde A , B y D son coeficientes. B está relacionado con la recíproca de la adsorción máxima.

Ecuación doble Langmuir

Holford y colaboradores (1974) postularon la existencia de superficies de diferente energía de adsorción y ajustaron los valores experimentales utilizando la siguiente ecuación:

$$Pd = \frac{k_1 x_{m1} c}{1 + k_1 c} + \frac{k_2 x_{m2} c}{1 + k_2 c} \quad (8)$$

donde los parámetros tiene igual significado que en Ec. (3) y los sufijos 1 y 2 indican los niveles de alta y baja energía.

Ecuación de Temkin

$$Pd = \alpha + \beta \ln c \quad (9)$$

donde α y β son coeficientes. α representa a la cantidad de fósforo adsorbido por el suelo cuando c es igual a la unidad y β representa la pendiente de la relación en un gráfico de Pd versus $\ln c$.

Comparación entre métodos de ajuste

Las cinco ecuaciones de adsorción obtenidas en los diez suelos se ajustaron por dos métodos diferentes: simple y simultáneo. El método "simple" es el que tiene en cuenta como desviación a la producida en sentido vertical entre el valor experimental y el valor ajustado del fósforo adsorbido por la ecuación de adsorción (Fig. 1). Mientras que el método "simultáneo" calcula la desviación a partir del ajuste simultáneo de la ecuación de adsorción y una segunda ecuación que utiliza las variables experimentales (fósforo agregado, concentración y relación solución:suelo) (Fig.1). El criterio utilizado para definir el mejor método de ajuste fue el de elegir aquel que hubiera producido la menor suma de cuadrados residuales de la desviación; este método fue empleado previamente por Barrow (1978) y por Singh (1984).

Comparación entre las ecuaciones

Una vez determinado el mejor de los métodos de ajuste, se compararon las cinco ecuaciones entre sí, con el objeto de elegir la ecuación que describiera más apropiadamente la adsorción de fósforo en los diez suelos. Los criterios utilizados para la comparación fueron:

- a) elegir la ecuación que producía la menor suma de cuadrados residuales (Barrow, 1978; Singh, 1984), teniendo en cuenta el número de coeficientes de las ecuaciones que se comparaban (Mead y Pike, 1975).
- b) simplicidad para calcular sus coeficientes.
- c) que sus coeficientes pudieran ser utilizados para caracterizar propiedades del suelo (capacidad reguladora de fosfato, afinidad entre adsorbente y sorbato, índice comparativo de la capacidad de adsorción, etc).

RESULTADOS

Comparación entre métodos de ajuste

En todos los suelos estudiados, el método de ajuste simultáneo entre la ecuación (2) y la ecuación de adsorción considerada en cada caso produjo una suma de cuadrados residuales varias veces menor a la obtenida cuando el ajuste se hizo por el método simple (Tabla 2).

TABLA 3: Coeficientes de las ecuaciones para describir la adsorción de fósforo en cinco de los diez suelos estudiados.

Suelo No	Metodo	Freundlich		Langmuir		Gunary			doble Langmuir			Temkin		
		a	b	k	xm	A	B	C	k ₁	xm ₁	k ₂	xm ₂	α	β
1	simple	34,5	0,487	1,187	71,9	$3,2 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-2}$	0,256	50,2	2,40	39,2	39,3	13,9
	simult.	35,2	0,467	0,665	88,9	$3,6 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-2}$	0,124	133,0	7,52	22,9	37,7	18,7
3	simple	315,1	0,412	1,255	672,7	$5,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	0,100	743,5	3,13	369,4	374,2	116,3
	simult.	343,7	0,343	0,627	799,8	$1,8 \times 10^{-5}$	$6,0 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-3}$	0,108	772,2	3,79	343,9	339,9	161,7
5	simple	64,2	0,575	0,754	160,3	$3,9 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$9,1 \times 10^{-3}$	0,110	259,8	2,01	60,9	70,9	26,1
	simult.	65,0	0,553	0,551	186,0	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-2}$	0,105	198,3	1,09	91,1	69,4	40,6
8	simple	47,5	0,481	1,030	102,7	$5,2 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-3}$	0,266	94,4	3,03	40,8	53,5	18,1
	simult.	50,0	0,412	0,865	109,4	$4,9 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-3}$	$8,8 \times 10^{-3}$	0,249	82,0	2,18	50,2	51,9	24,0
10	simple	10,3	0,799	0,146	81,9	$1,5 \times 10^{-1}$	$4,6 \times 10^{-2}$	$-1,0 \times 10^{-1}$	0,036	27,1	0,162	67,9	13,6	5,7
	simult.	10,6	0,772	0,162	76,2	$1,4 \times 10^{-1}$	$4,1 \times 10^{-2}$	$-8,5 \times 10^{-2}$	0,023	49,7	0,182	61,2	10,9	12,8

TABLA 4: Valores de la suma de cuadrados totales residuales obtenidas por el método de ajuste simultáneo de las ecuaciones de adsorción de fósforo en los diez suelos estudiados

Ecuación	Suelos No										Total
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Suma de cuadrados totales	3851,22	1835,36	445743,02	280788,69	11907,65	10917,26	11492,80	7230,65	7006,99	864,37	781638,10
Freundlich residual	3,39	2,52	6,10	17,60	1,98	5,07	3,68	4,17	3,90	5,64	54,05
Langmuir residual	16,79	5,28	55,68	57,20	7,16	6,71	3,88	2,32	4,49	3,80	163,31
Gunary residual	3,79	1,51	8,72	12,42	1,87	1,39	1,56	1,03	3,59	1,67	37,55
doble Langmuir residual	2,82	1,05	4,42	12,62	4,71	1,43	1,53	1,16	2,21	2,89	34,84
Temkin residual	18,85	1,31	27,08	19,80	12,56	31,51	3,81	3,66	4,52	2,53	125,63

TABLA 2: Valores de la sumatoria de la suma de cuadrados totales y residuales de las ecuaciones de adsorción de fósforo obtenidas por el método de ajuste simple y simultáneo para los diez suelos estudiados.

Suma de cuadrados	Ecuación				
	Freundlich	Langmuir	Gunary	doble Langmuir	Temkin
Totales	781638,1	781638,1	781638,1	781638,1	781638,1
residuales método simple	6212,4	6180,6	6531,7	4672,2	16486,3
residuales método simultáneo	56,1	156,3	37,6	34,8	125,6

Los valores de los coeficientes de las ecuaciones derivados mediante el empleo del método simple fueron diferentes a sus pares obtenidos a partir del método simultáneo (Tabla 3). En algunos casos las diferencias fueron superiores al 50% (suelo 1, doble Langmuir; suelo 3; Langmuir), mientras que en otros los valores fueron similares (suelo 1 y 10, Freundlich). Por razones prácticas los suelos 2, 4, 6, 7 y 9 no se muestran, pero tuvieron similar comportamiento a los presentados en la Tabla 3.

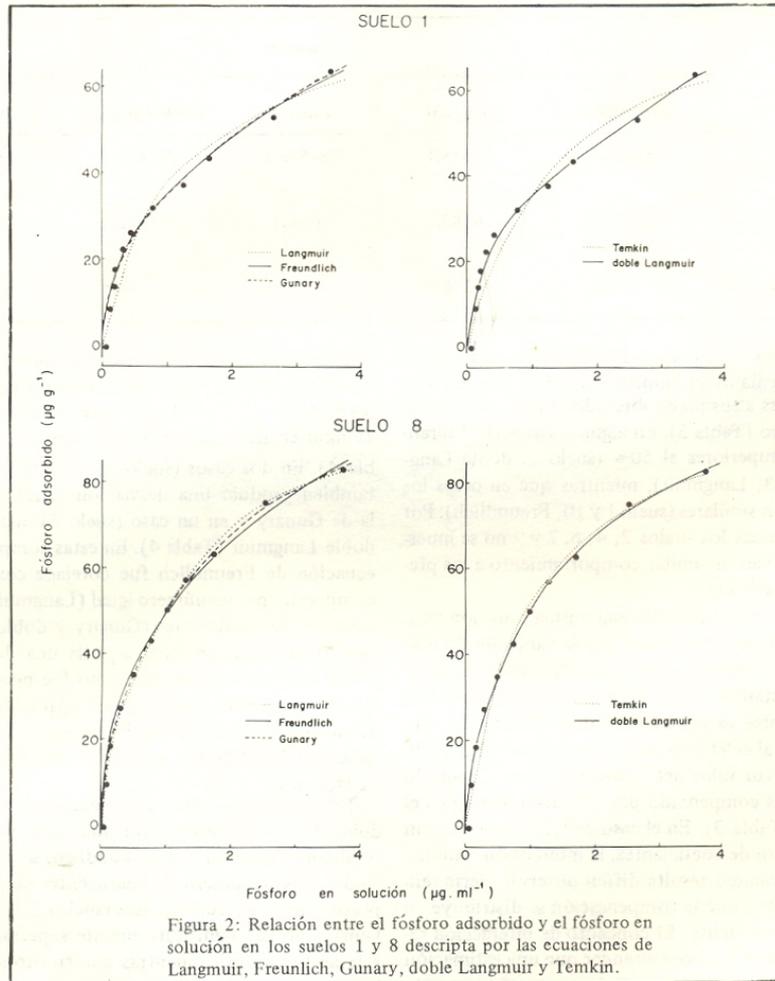
Entre los coeficientes de una misma ecuación existe interacción; esto significa que la variación de uno de ellos es compensada por una modificación en el valor de los restantes. En el caso de las ecuaciones con dos coeficientes es posible visualizar fácilmente esta interacción, tal es el caso en la ecuación de Freundlich, donde el mayor valor del coeficiente *a* en el método simultáneo es compensado por una disminución en el valor de *b* (Tabla 3). En el caso de las ecuaciones con mayor número de coeficientes, la interacción también existe, sin embargo resulta difícil observar cierta tendencia debido a que la compensación se distribuye en más de un coeficiente. El concepto de interacción resulta importante para comprender que una estimación errónea del valor de un coeficiente significa no sólo una desviación en su propio valor sino que también esa desviación afecta a los demás coeficientes componentes de la ecuación.

Comparación entre ecuaciones

Al comparar, por el método simultáneo, las ecuaciones compuestas por dos coeficientes, resultó que la

de Freundlich produjo una suma de cuadrados residuales inferior a la ecuación de Langmuir en ocho suelos (excepto suelos 8 y 10), e inferior a la ecuación de Temkin en siete casos (excepto suelos 2, 8 y 10) (Tabla 4). En dos casos (suelos 1 y 3), la de Freundlich también produjo una desviación residual menor que la de Gunary y en un caso (suelo 5) menor que la de doble Langmuir (Tabla 4). En estas comparaciones, la ecuación de Freundlich fue cotejada con ecuaciones compuestas por un número igual (Langmuir y Temkin) o mayor de coeficientes (Gunary y doble Langmuir); por lo tanto, al producir aquella una desviación residual inferior a las restantes, no fue necesario considerar ningún otro tipo de prueba para definir un ajuste mejor. En estos casos, la ecuación de Freundlich describió la adsorción de fósforo mejor que las otras ecuaciones.

En los suelos donde las ecuaciones de Gunary y doble Langmuir produjeron una suma de cuadrados residuales inferior a la de Freundlich, se probó el efecto del mayor número de coeficientes de aquellas respecto a ésta. En cuatro casos (suelos 2, 4, 5 y 9) la de Gunary no fue significativamente superior ($P < 0,05$) a la de Freundlich, mientras que en otros cuatro suelos (suelos 6, 7, 8 y 10) aquella fue superior (Tabla 4). Al comparar la doble Langmuir con la de Freundlich en cinco suelos (suelos 1, 3, 4, 9 y 10), se observó que la menor desviación residual obtenida por aquella no fue significativa ($P < 0,05$), mientras que en cuatro situaciones (suelos 2, 6, 7 y 8) la doble Langmuir ajustó estadísticamente los datos experimentales mejor que la de Freundlich (Tabla 4). Contrariamente a la ecuación de Freundlich, tanto la de Gunary como la doble Langmuir fueron estadísticamente superiores ($P < 0,05$) a



la de Langmuir y la de Temkin en la mayoría de los casos (excepto suelos 2 y 10).

La característica de los ajustes proporcionados por las ecuaciones de Freundlich, Gurney y doble Langmuir fueron similares en la mayoría de los suelos; esto se ve representado en el suelo 1 y 8, en la Figura 2.

Por otra parte, tanto Langmuir como Temkin subestimaron la adsorción de fósforo en baja y alta concentración en solución, y sobreestimaron la misma en concentraciones medias (Fig. 2, suelo 1). Sólo en algunos casos (suelos 8, 9 y 10), Langmuir y Temkin ajustaron los datos adecuadamente (Fig. 2, suelo 8).

DISCUSION

Los resultados presentados en este artículo acerca de la descripción de la adsorción de fósforo en diez suelos argentinos son coincidentes con estudios realizados en suelos de otros lugares del mundo, principalmente en dos aspectos. Primero, en que el método de ajuste "simultáneo" entre la ecuación de adsorción y otra ecuación derivada a partir de las variables experimentales (fósforo agregado, concentración y relación solución:suelo) resulta ser un método más adecuado para describir la adsorción de fósforo en el suelo, que el método que obtiene los valores de adsorción calculados a partir del "simple" ajuste de la ecuación de adsorción (Barrow, 1978). Segundo, que la ecuación de Freundlich parece ser adecuada en muchos casos y superior en otros para describir la adsorción de fósforo, en comparación con otras ecuaciones de adsorción de uso corriente (Mead y Pike, 1975; Barrow, 1978; Mead, 1981; Arines y Alvarez, 1981; Bolan, 1983; Iñiguez y Val, 1984).

Para la descripción de la relación entre Pd y c se debe tener en cuenta la elección del método de ajuste, independientemente de la ecuación por utilizar. Este trabajo ha demostrado que diferentes métodos de ajuste proporcionan diferentes valores de los coeficientes en una misma ecuación, razón por la cual el empleo posterior de los coeficientes para caracterizar algunas propiedades del suelo o diagnosticar requerimientos de fósforo para producir máximos rendimientos pueden resultar imprecisos si no se utiliza un método adecuado de ajuste. En este trabajo el método de ajuste simultáneo fue el más apropiado.

La transformación lineal (particularmente en la ecuación de Freundlich y Langmuir) ha sido ampliamente utilizada para obtener los valores de los coeficientes, sin embargo Cabrera *et al.* (1977), Barrow (1978) y Bolan (1983) han puntualizado que la transformación de los datos originales tiene efecto tanto sobre el valor de los coeficientes como también sobre el nivel de la correlación obtenida. Por otra parte, la comparación entre ecuaciones resulta difícil de justificar estadísticamente si no se utilizan para el ajuste valores comparables de las variables involucradas; esta podría ser la causa por la cual Giuffré *et al.* (1984) encontraron una tendencia superior en el ajuste de la adsorción de fósforo con la ecuación de Temkin que con la de Freundlich en un grupo de Entisoles, Moli-soles y Vertisoles argentinos.

La ecuación de Freundlich demostró ser superior a

Langmuir y a Temkin en la mayoría de los suelos estudiados en este artículo; las últimas subestiman la adsorción en concentraciones bajas y altas y la sobreestiman en valores medios (Barrow, 1978; Mead, 1981; Bolan, 1983; Iñiguez y Val, 1984).

Al aumentar el número de coeficientes, las posibilidades de mejorar el ajuste también aumentan. Este es el caso de las ecuaciones de Gunary y doble Langmuir, compuestas por tres y cuatro coeficientes respectivamente, en comparación con las ecuaciones de dos coeficientes. Sin embargo, ni la ecuación de Gunary ni la doble Langmuir fueron estadísticamente superiores a la ecuación de Freundlich en más del 50% de los casos. El trazado de las curvas de ajuste de las tres ecuaciones proporciona descripciones similares de los datos experimentales (Barrow, 1978; Mead, 1981) por lo que cualquiera de las tres ecuaciones podría ser utilizada para describir la adsorción.

La ecuación de Freundlich ha sido utilizada para estudiar la adsorción de sulfato en suelos y también ha demostrado ser una de las más adecuadas en la descripción de los datos experimentales (Singh, 1984). Otras ventajas en el uso de la ecuación de Freundlich han sido reportadas por otros autores así por ejemplo, la simplicidad para la derivación de sus coeficientes es señalada como apropiada en análisis de rutina (Mead, 1981); también, que se necesitaría un número menor de datos experimentales para describir la adsorción en relación con las ecuaciones compuestas por más de dos coeficientes (Mead, 1981); por otra parte, los coeficientes de Freundlich también han sido utilizados como índices caracterizadores de la adsorción de fósforo en suelos (Kaila, 1963; Fitter y Sutton, 1975; Shayan y Davey, 1978; Mead, 1981).

Existen dos factores que en forma práctica podrían definir el uso corriente de una determinada ecuación: simplicidad y precisión. Los resultados obtenidos en este y otros trabajos indican que la ecuación de Freundlich reúne ambas condiciones, por lo que resultaría ser satisfactoria para la descripción de la adsorción de fósforo en los suelos argentinos utilizados en esta experiencia.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. N. J. Barrow (CSIRO - Div. Animal Production - Western Australia) por sus sugerencias y por facilitarme sus programas de computación para la realización del trabajo.

REFERENCIAS

- Arines, J. y Alvarez, M. T. 1981. Contribución al estudio del fósforo en suelos ácidos. I. Características de adsorción y fracciones de P en una tierra parda del noroeste de España. *Turrialba* 31: 217-226.
- Barrow, N. J. 1978. The description of phosphate adsorption curves. *J. Soil. Sci.* 29: 447-462.
- Barrow, N. J. 1975. The response to phosphate of two annual pasture species. I. Effect of soil's ability to adsorb phosphate on comparative phosphate requirement. *Aust. J. Agric. Res.* 26: 137-144.
- Barrow, N. J. 1980. Differences amongst a wide-ranging collection of soils in the rate of reaction with phosphate. *Aust. J. Soil. Res.* 18: 215-224.
- Barrow, N. J. y Shaw, T. C. 1975. The slow reaction between soil and anions: 2. Effect of time and temperature on the decrease in phosphate concentration in the soil solution. *Soil. Sci.* 119: 167-177.
- Bolan, N. S. 1983. Phosphate adsorption by soil constituents and its effect on plant response to both phosphorus application and mycorrhizal infection. Thesis. M. sc. (Ag). Dept. of Soil Sc. Pl. Nutr. Univ. of Western Australia. 198 pp.
- Bolaño de Daniel, A. A. 1976. Dinámica del fósforo en series de suelos de la Cuenca del Río Samborombón. I. Estudio de la sorción, desorción y fijación de fósforo. *IDIA.* 33: 136-137.
- Cabrera, F.; Arambarri, D. y Madrid L. 1977. Isotermas de adsorción y cinética de la adsorción de fosfato sobre óxidos de hierro, aluminio, cromo, manganeso y titanio. *An. Edaf. Agrobiol.* 36: 847-858.
- Fitter, A. H. y Sutton, C. D. 1975. The use of the Freundlich isotherm for soil phosphate sorption data. *J. Soil Sci.* 26: 241-246.
- Fox, R. L. y Kamprath, E. J. 1970. Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requirements of soil. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 34: 902-907.
- Giuffré de Lopez Camelo, L.; O. S. Heredia; A. Nervi; Z. M. M. de Sesé. 1984. Adsorción de fósforo en algunos suelos argentinos. I. Condiciones experimentales e isotermas de adsorción. *Rev. Fac. Agron. UBA* 5: 165-174.
- Gunary, D. 1970. A new adsorption isotherm for phosphate in soil. *J. Soil. Sci.* 21: 72-77.
- Holford, I. C. R. 1979. Evaluation of soil buffering indices. *Aust. J. Soil. Res.* 17: 495-504.
- Holford, I. C. R.; Wedderburn, R. W. M. and Mattingly, G. E. G. 1974. A Langmuir two surface equation as a model for phosphate adsorption by soil. *J. Soil Sci.* 25: 242-255.
- Hayward, D. O. and Trapnell, B. M. W. 1964. *Chemisorption*, 2nd Ed. London: Butterworth and Co. Ltd. 453 pp.
- Iñiguez, J. y Val, M. R. 1984. Evaluation of phosphorus sorption by an allophanic soil. *Geoderma*, 33: 119-134.
- Jackson, M. L. 1964. *Análisis químico de suelos*. Ed. Omega. Barcelona. 662 pp.
- Kaila, A. 1963. Dependence of the phosphate sorption capacity on the aluminium and iron in Finnish soils. *J. Sci. Agric. Soc. Finland.* 35: 165-177.
- Mead, J. A. 1981. A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils. *Aust. J. Soil Res.* 19: 333-342.
- Mead, R. y Pike, D. J. 1975. A review of response surface methodology from a biometric viewpoint. *Biometrics* 31: 803-851.
- Mendoza, R. E. 1980. Adsorción de fósforo en el suelo y su relación con la producción de dos especies forrajeras. *Rev. Fac. Agron. UBA* 1: 19-30.
- Nelder, J. A. y Mead, R. 1965. A simplex method for function minimization. *Comput. J.* 7: 308-313.
- Olsen, S. R. y Watanabe, F. S. 1957. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the Langmuir isotherm. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 21: 144-149.
- Ozanne, P. G. y Shaw, T. C. 1967. Phosphate sorption by soils as a measure of the phosphate requirement for pasture growth. *Aust. J. Agric. Res.* 18: 601-612.
- Russell, E. J. y Prescott, J. A. 1916. The reaction between dilute acids and the phosphorus compounds of the soil. *J. Agric. Sci.* 8: 65-110.
- Shayan, A. and Davies, B. G. 1978. A universal dimensionless phosphate adsorption isotherm for soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 42: 878-882.
- Singh, B. R. 1984. Sulfate sorption by acid forest soils: I. Sulfate adsorption isotherms and comparison of different adsorption equations in describing sulfate adsorption. *Soil Sci.* 138: 189-197.