INDICES DE SORCION DE FOSFORO Y SU RELACION CON ALGUNAS PROPIEDADES DE LOS SUELOS

Lidia Giuffré de López Camelo

Cátedra de Edafología. Facultad de Agronomía. UBA
Avenida San Martín 4453. 1417 Buenos Aires.

RESUMEN

Se estudió la relación existente entre índices de retención de fósforo que incluyeron medidas de desorción, adsorción, capacidad buffer y parámetros de las ecuaciones de Freundlich, Langmuir y Temkin con algunas propiedades de 16 suelos provenientes de la Pampa Arenosa y de la Pampa Ondulada. En general, la adsorción se correlacionó en forma positiva con % de arcilla, CIC, Ca intercambiable, % de óxidos libres de Fe; y en forma negativa con pH y P extractable; obteniéndose resultados variables con la materia orgánica. La desorción se relacionó en forma inversa al % de arcilla.

Palabras clave: fósforo, índices de sorción, propiedades físicas y químicas.

PHOSPHORUS SORPTION INDEXES IN RELATION TO VARIOUS SOIL PROPERTIES

ABSTRACT

Relationship between soil properties and sorption, buffer capacity and Freundlich, Langmuir and Temkin adsorption indexes was studied on 16 soils from Pampa Arenosa and Pampa Ondulada. The general trend was a positive association between adsorption and clay, CEC, exchangeable Ca and free Fe oxides. pH and extractable P showed a negative association, and results were variable with organic matter.

Key words: phosphorus, sorption indexes, physical and chemical properties.

INTRODUCCION

La retención de P por el suelo es considerada como un *continuum* que involucra reacciones de adsorción, quimisorción y precipitación (Sample et al., 1980), siendo particularmente importante en suelos ricos en alofanos, Fe y Al.

Una característica de este nutrimento es su tendencia a pasar a formas menos disponibles, ya que presenta una fuerte interacción con fases sólidas inorgánicas y orgánicas.

En general se acepta que los factores del suelo que influyen sobre la adsorción de fosfatos son los siguientes: textura, pH, contenido de materia orgánica, contenido de calcio, sales solubles y sodio, óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio, efecto del anegamiento, mineralogía, compuestos con cuarzo, manganeso, titanio y rutilo. Han sido poco estudiadas la influencia de la capacidad de intercambio catiónico y del P nativo (López Camelo, 1988).

Un enfoque hacia esta problemática han sido las investigaciones sobre retención de fosfatos por los suelos y por los componentes de los mismos, mediante isotermas de adsorción y estimación de la capacidad buffer de fosfatos (Mendoza, 1980; Bolaño de Daniel, 1984; López Camelo et al., 1984).

En el presente trabajo, se intentó estudiar la relación de estas medidas y de otros índices de sorción con algunas propiedades de los suelos, entre

las que se incluyeron, de acuerdo a los suelos con que se trabajó, el porcentaje de arcillas, pH, contenido de materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico, calcio de intercambio, P nativo y contenido en óxidos libres de hierro.

MATERIALES Y METODOS

Suelos

Se utilizaron muestras superficiales de suelos provenientes de 16 establecimientos ubicados en la Pampa Arenosa y en la Pampa Ondulada, cuyas características figuran en la Tabla 1.

Tabla 1. Características generales de los suelos estudiados.

	Clasificación Taxonómica	Clase Textural	arcilla %	pH	MO %	P-Bray Kurtz ppm	CIC mmol kg^{-1}	Ca mmol kg^{-1}	Ox. libres Fe %
Pampa Arenosa	Hapludol éntico	Franco-arenosa	13,2	6,3	2,7	17,5	16,1	8,8	0,19
	Hapludol thaptoárgico	Franca	19,6	6,1	1,0	14,8	18,2	11,4	0,19
	Hapludol éntico	Franca	19,7	6,1	2,8	31,9	26,6	18,0	0,23
	Hapludol éntico	Franca	21,5	6,3	3,0	16,5	20,8	11,3	0,22
	Hapludol éntico	Franco-arenosa	16,2	6,5	3,7	15,2	22,1	16,3	0,24
	Hapludol éntico	Franco-arenosa	15,9	6,4	4,3	20,5	19,1	13,3	0,19
	Hapludol thaptoárgico	Franca	20,0	6,4	4,4	12,5	26,0	21,0	0,26
	Hapludol éntico	Franca	23,3	6,3	3,5	10,4	15,4	10,0	0,25
Pampa Ondulada	Argiudol típico	Fr-arcillo-limosa	28,3	6,2	3,9	17,0	21,5	14,5	0,21
	Argiudol vértico	Fr-arcillo-limosa	31,7	6,2	3,7	9,3	23,7	17,3	0,24
	Argiudol típico	Franca	26,4	6,1	3,5	10,0	25,6	20,5	0,20
	Argiudol típico	Franca	25,8	6,3	4,3	47,7	20,1	14,5	0,21
	Argiudol típico	Franca	26,8	6,4	2,9	15,3	22,2	16,0	0,24
	Argiudol típico	Fr-arcillo-limosa	29,4	6,5	3,6	18,7	30,0	25,0	0,25
	Argiudol típico	Franco-limosa	25,0	6,1	3,7	55,3	19,5	14,1	0,24
	Argiudol típico	Franca	26,4	6,5	3,1	39,7	25,0	18,8	0,22

Análisis efectuados en los suelos

Se analizaron las siguientes propiedades de los mismos: Contenido de arcilla: método de la micropipeta (Richter y Svartz, 1984). pH en agua 1: 2,5. % C: método de Walkley–Black. P extractable: Bray–Kurtz N° 1 y resinas de intercambio aniónico. CIC: método del acetato de amonio. Ca intercambiable: extracción con acetato de amonio y determinación por espectrofotometría de absorción atómica. Contenido de óxidos libres de Fe: extracción con ditionito–citrato y determinación por espectrofotometría de absorción atómica (Olson y Ellis, 1982).

Isotermas de adsorción

Se efectuaron mediante la técnica descripta en un trabajo anterior (López Camelo et al., op. cit.) a una temperatura de 20°C (± 1°C).

Esta metodología fue utilizada para la estimación de desorción (P en solución sin agregado de P al suelo); P adsorbido a una concentración de 0,15, 0,20 y 0,30 ppm en solución de equilibrio; P adsorbido con adiciones elevadas: 500, 1550 y 3750 ppm de P, expresado además como P adsorbido/log P en solución; y capacidad buffer de fosfatos (según Ozanne y Shaw, 1967). En iguales condiciones experimentales, pero además, con tiempos de equilibrio reducidos (2 hs), se estimó el P adsorbido con agregados altos: 500, 1550 y 3750 ppm y con un agregado de 25 ppm, que para Molisoles, está relacionado con una concentración de fosfatos en solución cercana a la óptima para obtener máximos rendimientos.

Ajuste de ecuaciones de adsorción

Las isotermas obtenidas se ajustaron a las ecuaciones de Freundlich, Langmuir y Temkin.

A partir de la ecuación de Langmuir $X = KXm^{c/1} + Kc$, (siendo x: P adsorbido; c: P en solución; K: afinidad y Xm: capacidad máxima de adsorción) se calcularon K y Xm, y $S = K \cdot Xm$ (Holford, 1982). Los parámetros a y b se estimaron en la ecuación de Freundlich ($x = a.c^b$) y en la de Temkin ($x/Xm = In\ a\ c\ R\ T\ /b$).

RESULTADOS Y DISCUSION

Se analizaron tres matrices de correlación: una considerando los suelos en su conjunto, otra para la subregión Pampa Arenosa y la última para la subregión Pampa Ondulada.

Tabla 2. Indices que resultaron asociados en forma estadísticamente significativa con propiedades de los suelos.

Propiedad / Indice	arcilla	pH	P Extract.	CIC	Ca int.	Oxidos libre Fe
P500 y P500/Ps				x (g)	x (a)	
P1550	xx (g)					
P1550/Ps						x (g, a)
P3750	xx (g)					x (g, a)
	x (a)					
P 3750/Ps					x (g)	x (g, a)
CBF			x (a)			
P25/Ps-2Hs	x (a)					
P500 y P500/Ps 2Hs						xx (g)
						x (o)
P1550 y P1550/Ps 2 Hs		x (o)				
P3750 y P3750/Ps 2Hs			xx (a)			
			x (o)			
KL						
Xm L		x (o)				

Indices de adsorción

P500: P adsorbido con un agregado de 500 μg de P
P500/Ps: ídem, en relación con el logaritmo de la concentración de P en la solución.
P1550, P1550/Ps; P3750, P3750/Ps: ídem anteriores, con agregado de 1550 y 3750 μg de P respectivamente.
CBF: capacidad reguladora de fosfatos (Ozanne y Shaw, 1967).
P25/Ps-2Hs: P adsorbido en relación al P en solución, con 2 Hs de agitación.
P500-2Hs: P adsorbido con un agregado de 500 g de P, con 2 Hs de agitación.
P500/Ps: ídem, relacionado con el logaritmo de la concentración del P en solución, con 2 Hs de agitación.
P1550, P1550/Ps; P3750, P3750/Ps: ídem, con agregado de 1550 y 3750 μg de P respectivamente.
K_L: Parámetro de la ecuación de Langmuir.
Xm L: Parámetro de la ecuación de Langmuir.

Niveles de significación: x = 5 % xx = 1 %
Matrices de correlación: g = general; a = Pampa arenosa; o = Pampa ondulada.

Se comentarán a continuación, los índices de sorción que resultaron asociados a cada una de las propiedades del suelo, en forma estadísticamente significativa (Tabla 2).

Contenido de arcilla

De acuerdo a lo encontrado por diversos investigadores, entre ellos Bolaño de Daniel (op. cit.) en nuestro país, es dable esperar una relación positiva entre los valores de adsorción y las fracciones texturales finas.

Las mejores correlaciones con esta propiedad del suelo se encontraron con índices puntuales de adiciones elevadas. P 3750 (r = 0,66; Fig. 1) y P 1550 (r = 0,62) considerando la matriz general. Esto coincide con lo expuesto por Gil Sotres y Díaz F. Viqueira (1982) que expresaron también que estos índices de adsorción con altos agregados dan una idea de la potencialidad de adsorción.

Los índices obtenidos usando bajos tiempos de agitación (2 horas), muy útiles para rutina, presentaron asociaciones significativas en Pampa Arenosa para un agregado alto de 1550 μg de P (r = 0,70) y 500 μg (r = 0,62) y además para una baja adición de 25 μg (r = 0,72). Este último parámetro permite una aproximación acerca de la primera reacción rápida entre el P y el suelo, medida en la zona de concentraciones en solución cercanas a las necesarias para un óptimo rendimiento de los vegetales.

La desorción, que implica P liberado hacia la solución del suelo con cero agregado de este elemento, estuvo relacionada en forma negativa con el porcentaje de arcillas, aunque sin llegar a los niveles de significación estadística considerados. Es lógico pensar que la liberación de P hacia la solución es inversamente proporcional a la cantidad de arcillas que pueden actuar como adsorbentes.

En los suelos estudiados la retención de P por el material arcilloso podría explicarse por acción de puentes de Ca (Diez, 1980).

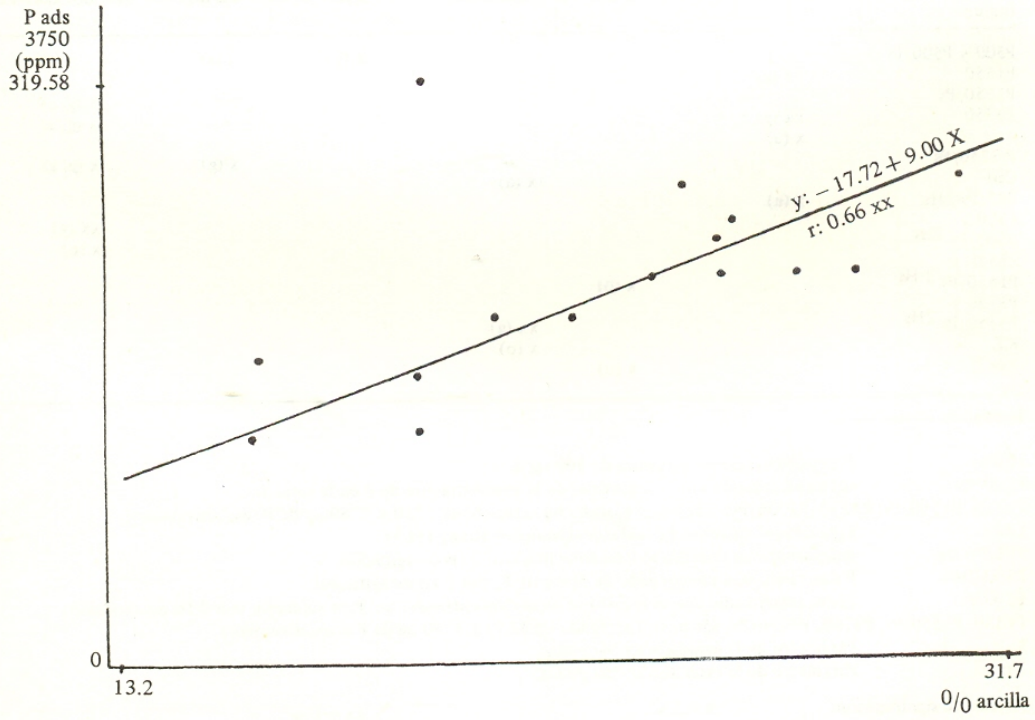

Fig. 1. Relación entre P adsorbido 3750 y porcentaje de arcilla - General.

pH

Con respecto al pH, los suelos estudiados presentaron una variación de 6,1 a 6,5 por lo que las correlaciones sólo tienen un valor orientativo debido al estrecho intervalo considerado.

Se encontraron asociaciones muy bajas, incluso de signo positivo, coincidentes con lo observado por Fassbender (1969), o asociaciones negativas no significativas, lo que concuerda con los resultados de López Hernández y Burnham (1982), Ping y Michaelson (1986) y Mendoza (1986), quien halló correlación negativa y no significativa al comparar pH con los parámetros de adsorción *a* de Freundlich y *S* de Langmuir.

En la zona norte (Pampa Ondulada) existió una asociación negativa entre el pH y el P adsorbido (r = -0,78) y además con el parámetro Xm de Langmuir (x = -0,71), que según dicha ecuación, indicaría la máxima adsorción posible en una capa monomolecular en todas las superficies reactivas adsorbentes.

Según Haynes (1983) y Ping y Michaelson (op. cit.), la asociación negativa entre el pH y la adsorción de fosfatos podría explicarse por una mayor repulsión electrostática a medida que las superficies del suelo se vuelven más electronegativas.

% de materia orgánica

Los coeficientes de correlación mostraron signos positivos y negativos, sin llegar a los niveles de significación prefijados. Esto coincide con lo encontrado por Mendoza (op. cit.), quien encontró relaciones positivas no significativas desde el punto de vista estadístico con *a*, y negativas no significativas con *S*.

Estos aspectos contradictorios reflejan las evidencias contrapuestas encontradas por distintos investigadores, ya que en numerosos trabajos se encuentra correlación positiva entre la materia orgánica y la fijación de P (Appelt et al., 1975; Holford y Mattingly, 1975; Gil Sotres y Díaz F. Viqueira, op. cit.), que puede producirse por intercambio aniónico o por retención por humatos de calcio. Por otro lado, existen evidencias de competencia entre materia orgánica y P por los sitios de adsorción (Indiati e Izza, 1982); Frossard et al., 1986 y Traina et al., 1986).

En un trabajo anterior (López Camelo et al., 1986), se observó que la incorporación de materia orgánica mediante el agregado de ácidos húmicos resultaba en una menor adsorción de P en dos Entisoles, dos Molisoles y un Vertisol.

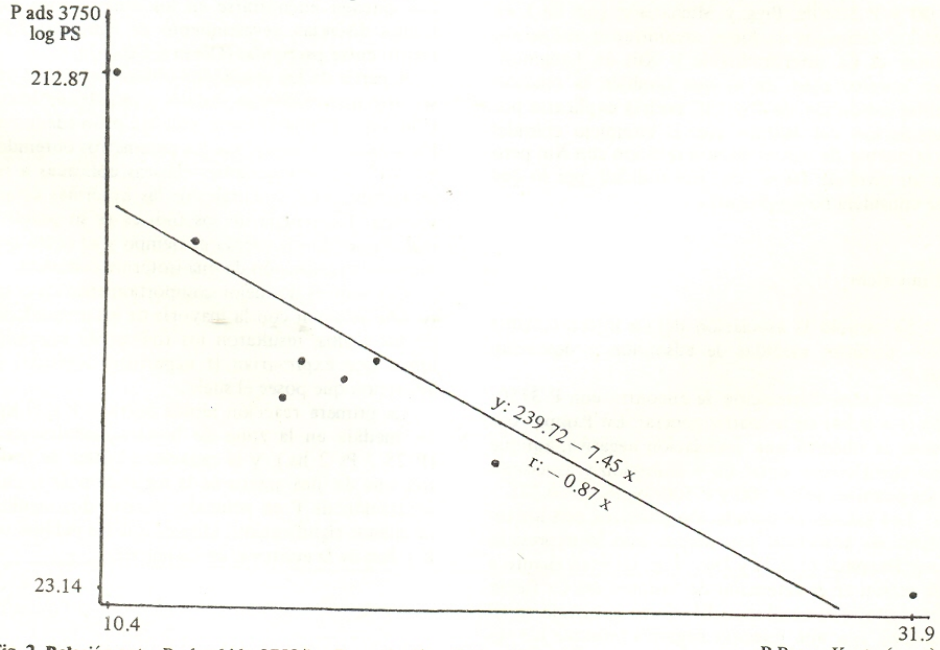

Fig. 2. Relación entre P adsorbido 3750/log P en solución y P Bray-Kurtz - Pampa Arenosa.

Fósforo nativo

Los trabajos sobre retención de fosfatos y su relación con propiedades de los suelos, no consideran, en general, el contenido de fósforo nativo de los mismos.

Se evidenció una tendencia a menor adsorción con mayores valores de P extractable. En Pampa Arenosa, el P extractable por Bray-Kurtz estuvo inversamente relacionado con el P adsorbido con altos agregados: P 3750 (r = -0,87, Fig. 2). K de Langmuir, parámetro intensivo que refleja la afinidad del suelo por los fosfatos, evidenció un r = -0,78.

En coincidencia con lo encontrado por Holford (1980), la capacidad buffer de fosfatos estuvo asociada con un menor nivel de extracción de P (r = - 0,70).

Capacidad de intercambio catiónico

Al considerarse el conjunto de datos pudo observarse que no existieron relaciones estadísticamente significativas con distintas medidas de sorción. En cambio, en la Pampa Arenosa la CIC estuvo asociada en forma positiva (r = 0,81) con P 500 y P 500/Ps. Ping y Michaelson (op. cit.), en suelos derivados de loess, encontraron asociación entre el Ca intercambiable y Xm de Langmuir. En nuestro caso, en el que también la relación entre adsorción de P y CIC podría explicarse por asociación del fosfato con el complejo coloidal vía puente de calcio, existió relación con Xm pero a un nivel de 10 % de probabilidad, por lo que se considera no significativa.

Ion Calcio

Se estudió la asociación del Ca intercambiable con distintas medidas de adsorción y desorción de P.

La mejor correlación se encontró con P 3750/Ps (r = 0,54) en la matriz general. En Pampa Arenosa se observó una correlación negativa, aunque no significativa, entre Ca y desorción y asociaciones positivas con P 500 y P 500/log Ps (r = 0,77).

Los valores de correlación positivos con los índices de adsorción concuerdan con lo expresado por Hemwall (1957) y Diez (op. cit.), en cuanto a la acción en la retención de fosfatos del Ca fijado en materiales arcillosos. El efecto contrario se visualizó con una relación negativa (aunque no significativa estadísticamente) entre desorción y Ca, ya que la desorción implicaría liberación de fosfatos.

Oxidos de Fe libres

Al analizar la matriz general, la tendencia observada fue que el contenido de óxidos mostró una asociación positiva con los valores de adsorción y negativa con la desorción.

En la Fig. 3 se presenta la relación general entre P 500 (2 hs.) y % de óxidos (r = 0,68), también con buena correlación en Pampa Ondulada. Otros índices asociados al 5 % de probabilidad fueron: P 1550/log Ps y P 3750. En Pampa Arenosa, fueron positivos y significativos los coeficientes de correlación obtenidos con P 1550 y P 3750.

Los óxidos libres de Fe son factores importantes en la adsorción, aún en suelos de pradera, y estarían relacionados con parámetros que expresan potencialidad de adsorción, como son los índices de P adsorbido con adiciones elevadas, incluso en condiciones de bajo tiempo de equilibrio.

Estos valores concuerdan con lo expresado por otros investigadores (Ryan et al., 1984; Ping y Michaelson, op. cit.) sobre la participación de la adsorción de fosfatos en los óxidos libres de Fe, que pueden encontrarse en los suelos como partículas discretas, revestimiento de minerales o cemento entre partículas (Olson y Ellis, op. cit.).

A partir de los resultados obtenidos, puede observarse que existieron índices puntuales de adsorción que correlacionaron con las propiedades de los suelos aún mejor que los parámetros obtenidos a través de las ecuaciones clásicas aplicadas a las mediciones experimentales de las isotermas de adsorción. La ventaja de los índices es su practicidad, teniendo en cuenta el tiempo y el costo que implica la realización de una isoterma completa.

Los índices de mejor comportamiento en cuanto a su relación con la mayoría de las propiedades de los suelos, resultaron los índices de agregados altos, que expresarían la capacidad potencial de adsorción que posee el suelo.

La primera reacción rápida entre el P y el suelo, medida en la zona de bajas concentraciones (P 25 / Ps 2 hs.), y la capacidad buffer de fosfatos, que da idea acerca de la regulación de la concentración de P en solución, fueron dos medidas de menor significación, al igual que los parámetros K y Xm de la ecuación de Langmuir.

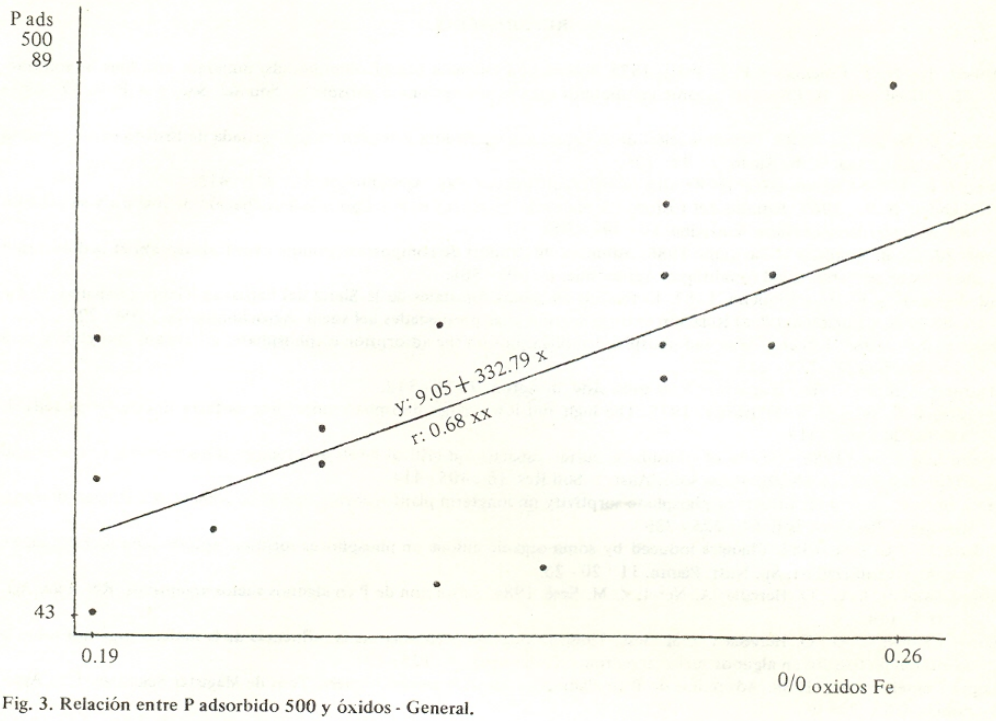

Fig. 3. Relación entre P adsorbido 500 y óxidos - General.

CONCLUSIONES

Las correlaciones entre las propiedades de los suelos y diversos índices de sorción estudiados constataron lo siguiente:

- Hubo parámetros de punto simple que funcionaron mejor que los obtenidos mediante isotermas.
- Se encontraron índices relacionados a las propiedades físico-químicas de los suelos. Las asociaciones fueron lógicas desde este punto de vista, ya que, en general, la adsorción se correlacionó en forma positiva con % de arcilla, capacidad de intercambio, Ca intercambiable, % óxidos libres de hierro; y en forma negativa con pH y P extractable. Con la materia orgánica se obtuvieron resultados variables.
- Los índices de mejor comportamiento fueron algunos índices de adiciones de P elevadas que expresarían potencialidad de adsorción (P 1550 y 3750 - 17 hs.) y medidas útiles para rutina, como las obtenidas con un menor período de equilibrio (P 500 y 25 - 2 hs.).

REFERENCIAS

Appelt, H.; N. T. Coleman y P. F. Pratt, 1975. Interaction between organic compounds, minerals, and ions in volcanic-ash derived soils. II. Effect of organic compounds on the adsorption of phosphate. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 39 : 628 - 630.

Bolaño de Daniel, A., 1984. Determinación de la capacidad reguladora y concentración ajustada de fósforo en suelos de la región pampeana. C. del Suelo. 2 : 99 - 106.

Diez, J. A., 1980. Calcium effect on P fixing in different types of clay. Agrochimica. 24 : 410 - 415.

Fassbender, H. W., 1969. Estudio del fósforo en suelos de América Central. Capacidad de fijación de fósforo y su relación con características edáficas. Turrialba. 19 : 497 - 505.

Frossard, E.; B. Truong y F. Jacquim, 1986. Influence de l'apport de composés organiques sur l'adsorption et la désorption des ions phosphates en sol ferralitique. Agronomie. 6 : 503 - 508.

Gil Sotres, F. y F. Díaz Viqueira, 1982. El fósforo en suelos forestales de la Sierra del Barbanza (Galicia, España). II. Estudio de la retención del P. a) Relación entre la sorción y las propiedades del suelo. Agrochimica. 26 : 204 - 221.

Haynes, R. J., 1983. Effect of lime and phosphate applications on the adsorption of phosphate, sulfate and molybdate by a Spodosol. Soil Sci. 135 : 221 - 227.

Hemwall, J. B., 1957. The fixation of P by soils. Adv. in Agron. 9 : 95 - 112.

Holford, I. C. R. y G. E. Mattingly, 1975. The high and low energy phosphate adsorbing surfaces in calcareous soils. J. Soil Sci. 26 : 407 - 417.

Holford, I. C. R., 1980. Effects of phosphate buffer capacity on critical levels and relationships between soil tests and labile phosphate in wheatgrowing soils. Aust. J. Soil Res. 18 : 405 - 414.

Holford, I. C. R., 1982. Effects of phosphate sorptivity on longterm plant recovery and effectiveness of fertilizer phosphate in soils. Plant and Soil. 64 : 225 - 236.

Indiati, R. y C. Izza, 1982. Changes induced by some organic anions on phosphorus sorption isoterms and on released Fe and Al. Annali Dell'ist. Sp. Nutr. Piante. 11 : 20 - 23.

López Camelo, L. G.; O. Heredia; A. Nervi; Z. M. Sesé, 1984. Adsorción de P en algunos suelos argentinos. Rev. Fac. Agr. 5 : 165 - 174.

López Camelo, L. G.; O. Heredia y Z M. Sesé, 1986. Evaluación preliminar de la influencia de la materia orgánica sobre la adsorción de fósforo en algunos suelos argentinos. C. del Suelo 4 : 125 - 131.

López Camelo, L. G., 1988. Adsorción de P en algunos suelos de la región triguera. Tesis de Magister Scientiae. Fac. Agronomía, UBA. 218 p.

López Camelo, L. G. y O. Heredia, 1988. Indices de sorción en algunos suelos de la región triguera. Rev. Fac. Agronomía (en prensa).

López Hernández, D. y C. P. Burnham, 1982. Phosphate retention in some tropical soils in relation to soil taxonomic classes. Comm. in Soil Sci. Pl. An. 13 : 573 - 582.

Mendoza, R. E., 1980. Adsorción de dos especies forrajeras. Rev. Fac. Agronomía, UBA 1 : 19 - 30.

Mendoza, R. E., 1986. Aplicabilidad de las isotermas e interrelación de sus parámetros con variables de suelo y planta. C. del Suelo 4 : 117 - 123.

Olson, R. V. y R. Ellis (Jr), 1982. Iron. En: Page A. L. (Ed.) Methods of soil analysis. Part 2. Agronomy 9: 301 - 312.

Ozanne, P. G. y T. C. Shaw, 1967. Phosphate sorption by soils as a measure of phosphate requeriment for pasture growth. Aust. J. Agr. Res. 18 : 601 - 612.

Ping, C. L. y G. J. Michaelson, 1986. Phosphorus sorption by major agricultural soils of Alaska. Comm. in Soil Sci. Plant Anal. 17 : 299 - 320.

Richter, M. y H. Svartz, 1984. Análisis granulométrico de suelos en escala reducida. C. del Suelo 2 : 1 - 8.

Ryan, J.; D.Curtin y M. A. Cheema, 1984. Significance of iron oxides and calcium carbonate particle size in phosphate sorption by calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 48 : 74 - 76.

Sample, E. C.; R T. Soper y G. J. Racz, 1980. Reactions of phosphate fertilizers in soils. En: Khasawneh, F. E. (Ed.) The Role of Phosphorus in Agriculture. Am. Soc. Agronomy Madison, UBA. 263 - 289.

Traina, S. J.; G. Esposito; D. Hersterberg y U. Kafkafi, 1986. Effects of pH and organic acids on organo-phosphate solubility in acid, montmorillonitic soil. Soil Sci Am. J. 50 : 45 - 52.