

ESTIMACION DE LA CAPACIDAD MAXIMA DE ADSORCION DE FOSFATOS EN SUELOS DE ENTRE RIOS (ARGENTINA)

C E QUINTERO, N G BOSCHETTI, R A BENAVIDEZ

Facultad de Ciencias Agropecuarias UNER CC 24 Paraná - Entre Ríos (3100) Argentina

ESTIMATION OF THE MAXIMUM CAPACITY OF PHOSPHATE ADSORPTION IN ENTRE RIOS SOILS (ARGENTINA)

Adsorption isotherms were made for 30 samples of soils corresponding to 5 taxonomic orders. For the selection of phosphorus rates a quick adsorption index was taken into account. The Langmuir isotherm was fitted in its linear form, considering the existence of three energetically different adsorption regions. The objective of this study was to estimate the maximum adsorption capacity of phosphorus [CMAF] and the constant related to the energy of bonding [EAF] for Entre Ríos soils. The CMAF and EAF were determined for these three regions, and it was proved that the CMAF increases and the EAF decreases from region I to III. The postulates for an adequate use of the Langmuir isotherm are fulfilled in region II, this region being the most appropriate one to estimate its constants. Using a quick index, soils can be classified according to its buffer capacity and the experimental space to be explored in the isotherms development can be established.

Key Words: Phosphorus adsorption - Langmuir - Adsorption regions - Vertisol - Mollisol - Alfisol

INTRODUCCION

La retención de fósforo por el suelo incluye la adsorción física, la quimiosorción, el intercambio iónico, la precipitación en superficie y la precipitación en fase sólida separada, que podrían resumirse en general como reacciones de adsorción y precipitación (Sample *et al.* 1980). En el suelo estas reacciones se suceden en un continuo predominando una u otra en función de las concentraciones de fósforo, el tiempo y los minerales que lo constituyen. A bajas concentraciones se daría una adsorción mayoritariamente irreversible con enlaces binucleares de alta energía, seguidos por enlaces mononucleares reversibles, mientras que a altas concentraciones de fósforo, ocurrirían reacciones de disolución y precipitación con la formación de una nueva fase cristalina (Olsen, Khasawneh 1980).

El fenómeno de adsorción de fosfatos en el suelo ha sido estudiado a través de las isothermas de adsorción ajustadas a ecuaciones matemáticas como la de Langmuir o la de Freundlich. Si bien la isoterma de Langmuir fue desarrollada para la adsorción de gases sobre sólidos, ha sido frecuentemente utilizada para describir la adsorción de líquidos y de iones en solución por los sólidos. La ventaja del uso de ésta isoterma, radica en la posibilidad de calcular la capacidad máxima de adsorción de fósforo

[CMAF] y una constante relacionada con la energía de adsorción de fósforo [EAF]; mientras que la de Freundlich, aunque describe adecuadamente el fenómeno de adsorción, sus constantes son de difícil interpretación debido a que no tienen significado físico ya que esta isoterma es puramente empírica (Larsen 1967).

Adamson (1960), enunció los tres postulados principales de la isoterma de Langmuir, ellos son: la energía de adsorción es constante, lo que implica la uniformidad de los sitios de adsorción y que no existe interacción entre las moléculas adsorbidas; la adsorción se realiza en lugares específicos sin movimiento de las moléculas en el plano de la superficie; la máxima adsorción posible corresponde a una capa completa monomolecular sobre la superficie sorbente. Si se cumplieran los supuestos de Adamson, la isoterma de Langmuir al ser linealizada debería caracterizarse por una recta (Olsen, Watanabe 1957), pero cuando se aplica al análisis de suelos presenta discontinuidades dependiendo de las concentraciones utilizadas. Al observar dos o más rectas, Bache (1964) y Muljadi *et al.* (1966) propusieron la existencia de tres regiones distintas de adsorción que posiblemente estén relacionadas con la afinidad de los fosfatos por sitios de adsorción energéticamente diferente.

Existen distintas opiniones sobre como sortear el problema de las discontinuidades en la isoterma de

Langmuir; algunos investigadores han utilizado variaciones de ésta ecuación conocidas como doble o triple Langmuir para mejorar los ajustes (Holford *et al.* 1974, Ryden *et al.* 1977). Sin embargo Alvarez (1982) recomienda el uso de la segunda región de adsorción para estimar la CMAF y la constante relacionada con la energía de adsorción, pues en esta región se cumplen las presuposiciones para un uso adecuado de la isoterma de Langmuir y además permitiría la comparación entre suelos. Para observar las tres regiones de adsorción en suelos diferentes, es necesario trabajar con dosis variables de fósforo de acuerdo a su poder amortiguador. A partir de determinaciones sencillas de adsorción, como son los índices de punto único, es posible establecer el espacio experimental y seleccionar las dosis de fósforo a aplicar para que se observe claramente la II región y estimar la CMAF (Alvarez, Fonseca 1990). Los objetivos de este trabajo fueron: estimar la CMAF y la constante relacionada con la EAF en suelos de Entre Ríos, utilizando la metodología propuesta por Alvarez (1982) y establecer el espacio experimental de las dosis de fósforo a aplicar, por el método propuesto por Alvarez y Fonseca (1990).

MATERIALES Y METODOS

Características de los suelos evaluados

Se tomaron 30 muestras superficiales y 3 subsuperficiales de sitios diferentes de la Provincia de Entre Ríos que representan los más importantes tipos de suelos clasificados hasta el momento en la región (Soil Taxonomy). Las muestras fueron secadas al aire y pasadas por tamiz de 1 mm. Las principales características de los suelos seleccionados, juntamente con las determinaciones físicas y químicas realizadas así como los métodos utilizados se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación y características edáficas de los suelos estudiados.

Orden	Cant.	Arc. (%)	MO (%)	pH	PE (mg kg ⁻¹)
Entisol	3	2,3(1,0)	0,68(0,44)	6,0(0,4)	9,3(1,7)
Inceptisol	1	4,0	1,14	6,0	4,9
Molisol	7	22,9(6,3)	3,82(0,86)	6,4(0,7)	21,0(20,6)
Alfisol	7	30,5(3,1)	4,86(1,18)	6,6(0,6)	4,6(1,2)
Vertisol	9	30,5(2,9)	3,46(0,90)	6,8(0,4)	3,3(1,2)
Vertisol Bt	3	39,4(2,4)	1,93(0,58)	7,7(0,7)	4,3(1,4)
Rango	30	1,0-41,5	0,22-6,75	5,5-8,7	1,9-53,8

Cant.: Número de muestras. Arc.: Arcilla (Bouyoucos). MO: materia orgánica (Walkley y Black). pH: Reacción del suelo (Potenciometría). PE: Fósforo extraíble (Bray-Kurtz 1). Desviación estándar entre paréntesis.

Isotermas de adsorción y fósforo remanente

Como índice que permita predecir la dosis a ser usada para la determinación de la CMAF se utilizó el análisis de fósforo remanente (Alvarez, Fonseca 1990), que expresa la concentración de fósforo en la solución de equilibrio luego de agitar por una hora 2,5 g de suelo con 25 ml de solución de CaCl₂ 0,01 M que contiene 60 mg P l⁻¹ a 21°C [PR60].

Se realizaron las isotermas de adsorción utilizando una relación suelo: solución 1:10, con agitado vertical por 24 horas, a una temperatura de 21°C. El fósforo fue adicionado como KH₂PO₄ en una solución de CaCl₂ 0,01 M, con dos gotas de tolueno. Luego se filtró y el fósforo en la solución de equilibrio fue dosado colorimétricamente (Murphy, Riley 1962). Para la elección de las dosis a aplicar se tuvieron en cuenta las sugerencias de Alvarez y Fonseca (1990), y experiencias preliminares. Los suelos fueron clasificados en cuatro grupos en función de su PR60 y se utilizaron once dosis de fósforo (Tabla 2).

Tabla 2. Dosis de fósforo adicionadas en los distintos suelos.

PR60 (mg l ⁻¹)	Dosis de fósforo (mg l ⁻¹)										
< 30	0	5	9	15	24	36	50	60	70	80	100
30 - 45	0	5	9	15	20	30	40	50	60	70	80
45 - 55	0	3,5	7	9	15	20	24	30	40	50	60
> 55	0	2	3,5	5	7	9	12	15	20	24	30

PR60: Fósforo remanente.

Ecuaciones y análisis estadístico

Para describir el fenómeno de adsorción de fosfatos se ajustó la ecuación de Langmuir (Olsen, Watanabe 1957).

$$Pd = \frac{k b C}{1 + k C} \quad \frac{C}{Pd} = \frac{1}{kb} + \frac{C}{b}$$

(forma hiperbólica)

(forma lineal)

Pd: Fósforo adsorbido (mg P kg⁻¹ suelo).

C: Concentración de equilibrio (mg P l⁻¹ solución).

k: EAF (l mg⁻¹).

b: CMAF (mg P kg⁻¹ suelo)

A fin de identificar las regiones de adsorción propuestas por Muljadi *et al.* (1966) se graficó la forma lineal de la isoterma. La separación de los puntos pertenecientes a las distintas regiones se realizó gráficamente. Posteriormente se calcularon las constantes de la ecuación para cada región denominándolas bI, bII, bIII, kI, kII y kIII y la concentración en las soluciones de equilibrio que separan la región I de la II y la II de la III denominándolas C₁ y C₂ respectivamente (Figura 1).

Para establecer el espacio experimental que permite observar claramente la segunda región de adsorción, se calculó por interpolación la dosis necesaria para lograr una concentración igual a C₂ en cada suelo y se la incrementó en un 20% para garantizar que la región III sea alcanzada (dosis III). Luego se realizó un análisis de regresión entre esta dosis y el PR60, para los valores observados en este trabajo y los presentados por

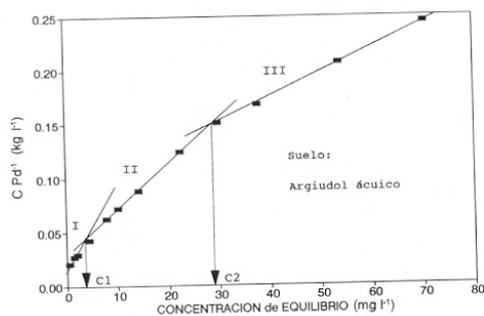


Figura 1. Regiones de adsorción de fósforo. Forma lineal de la isoterma de Langmuir
Alvarez y Fonseca (1990).

RESULTADOS Y DISCUSION

Isotermas de adsorción y constantes de Langmuir

En todos los suelos se observaron las tres regiones de adsorción, identificándose 3 a 4 puntos en la región I, 5 a 7 en la II y 1 a 4 en la III. Fue posible ajustar ecuaciones para todos los suelos en la región I y II siendo los menores r^2 de 0,879 y 0,982 respectivamente. Para la región III solo se pudieron ajustar satisfactoriamente 17 ecuaciones con un mínimo r^2 de 0,732; 5 para molisoles, 6 para vertisoles, 4 para alfisoles, 1 para entisoles y 1 para inceptisoles (Tabla 3). Como puede apreciarse, los estimadores de las constantes de la isoterma de Langmuir varían según la región que se considere. Estas diferencias de valores evidencian la importancia de la forma de cálculo elegida y justifican

Tabla 3. Constantes de la isoterma de Langmuir para las tres regiones de adsorción y concentraciones de equilibrio que las separan. Valores medios.

Orden	bI	bII	bIII	kI	kII	kIII	C ₁	C ₂
Entisol	38	86	108	2,883	0,353	0,079	1,23	7,0
Inceptisol	44	117	173	1,271	0,135	0,037	3,27	18,7
Molisol	149	260	503	1,076	0,201	0,032	5,10	25,5
Alfisol	140	289	455	1,477	0,260	0,050	3,70	27,7
Vertisol	177	325	580	1,941	0,277	0,037	2,74	26,1
Vertisol Bt	199	566	-	2,182	0,142	-	3,13	-
MEDIDAS	125	274	364	1,805	0,227	0,047	3,20	21,0

b : Capacidad máxima de adsorción de fósforo (mg P kg⁻¹ suelo).
k : Energía de adsorción de fósforo (l mg⁻¹).
C : Concentración de equilibrio (mg P l⁻¹ solución).
I, II, III: Regiones de adsorción.

la separación en tres regiones de adsorción. Precisamente por ésto, Alvarez (1982) recomienda el uso de los estimadores en base a la región II por que son los que menos varían debido al procedimiento de cálculo y donde más se cumplen las presuposiciones en que se basa la isoterma de Langmuir. Puesto que en la región I habría competencia por los sitios de adsorción, no se cumpliría la presuposición de independencia y en la región III la adsorción se daría en capas plurimoleculares pudiéndose presentar reacciones de precipitación.

La EAF de la región I es en promedio 8 y 40 veces mayor que en la región II y III respectivamente. Esto concuerda con lo propuesto por Muljadi *et al.* (1966) referente a que las tres regiones están relacionadas con la afinidad de los fosfatos por tres tipos de sitios de adsorción energéticamente diferentes. La región I representa sitios de una muy alta afinidad por los fosfatos y se da a concentraciones de equilibrio inferiores a 3,2 mg l⁻¹. Para el autor antes citado, las regiones I y II son gobernadas por la isoterma de Langmuir, mientras que la región III es determinada por una isoterma lineal y se observa a medianas y altas concentraciones de fósforo.

Como puede apreciarse en la Tabla 3, a bajas concentraciones la CMAF da valores de aproximadamente la mitad a los calculados en la región II. Los valores de bII obtenidos difieren de los presentados por López Camelo *et al.* (1984), Mendoza (1986), López Camelo, Heredia (1989), Buschiazzi *et al.* (1990), para suelos similares. Resulta difícil comparar los estimadores b y k en razón de las distintas condiciones experimentales en que se obtuvieron. Por ésto, para estandarizar los resultados y hacerlos comparables, es importante identificar claramente la región II y trabajar con dosis variables de acuerdo a la capacidad buffer del suelo, de lo contrario podríamos estar comparando estimadores de la región I con los de la II o III.

Elección del espacio experimental

La dosis necesaria para alcanzar la región III se relacionó estrechamente con el PR60 (Figura 2), pudiéndose ajustar una ecuación de tercer grado que incluye los resultados de este trabajo y los de Alvarez y Fonseca (1990). Los coeficientes, para 41 observaciones, son todos significativos (P<0,01).

$$\text{Dosis III} = 246 - 11,9 \text{ PR60} + 0,28 \text{ PR60}^2 - 0,0023 \text{ PR60}^3$$

$$r^2 = 0,90$$

A partir de esta ecuación es posible definir la dosis máxima a ser utilizada que permite alcanzar la tercera región de adsorción. Para facilitar su utilización fue creada la Tabla 4. Dentro del espacio experimental Alvarez y Fonseca (1990) sugieren trabajar con los

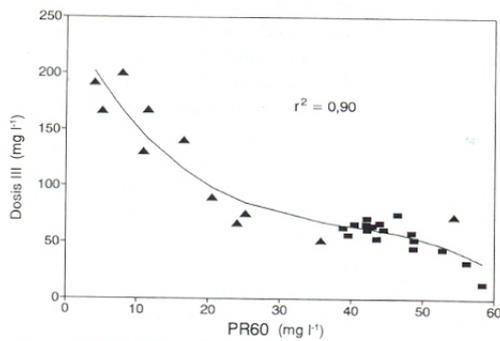


Figura 2. Relación entre la dosis que permite alcanzar la región III (Dosis III) y el fósforo remanente (PR60). (—) Suelos de Entre Ríos, (▲) oxisoles (Alvares, Fonseca 1990)

Tabla 4: Intervalos experimentales de las dosis de fósforo para la estimación de la CMAF en función del fósforo remanente.

Factor capacidad	PR60 (mg l ⁻¹)	Intervalo (mg P l ⁻¹)
Extremadamente Alto	< 5	0-245
Muy Alto	5-10	0-190
Alto	10-20	0-150
Medio	20-30	0-100
Bajo	30-45	0- 80
Muy Bajo	45-55	0- 60
Extremadamente Bajo	> 55	0- 45

PR60: Fósforo remanente.

niveles 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,25; 0,35; 0,45; 0,55; 0,70; 0,85; y 1,00, siendo la dosis correspondiente al nivel 1,00 igual al límite superior del intervalo experimental.

AGRADECIMIENTOS

A C.J. Vesco por la identificación y clasificación de suelos muestreados. Este trabajo fue realizado en el marco del Proyecto Evaluación de la fertilidad fosfatada de los suelos para los principales cultivos extensivos de Entre Ríos financiado por SCYTFRH UNER.

REFERENCIAS

- Adamson AW. 1960. Physical chemistry of surfaces. Wiley and Sons Interscience Publishers, New York, pp.470:471
- Alvarez VH. 1982. Efecto de los factores cantidad, intensidad y capacidad amortiguadora de fosfato en la evaluación del fósforo disponible de suelos derivados de cenizas volcánicas de la Meseta Tarasca. Edo. Michoacán. Chapingo. México. Colegio de Postgraduados. 300 p (Tesis de Doctorado)
- Alvarez VH, Da Fonseca DM. 1990. Definición de dosis de fósforo para determinación de la capacidad máxima de adsorción de fosfatos e para ensayos en casa de vegetación. R. Bras. Ci. Solo. 14: 49-55
- Bache BW. 1964. Aluminum and iron phosphate studies relating to soils. II. Reactions between phosphate and hydrous oxides. J. Soil Sci. London. 15: 110-116
- Buschiazzi DE, Hevia GG, Hepper EN. 1990. Variación de la adsorción de fósforo y parámetros edáficos en una sucesión de suelos de la región Semiárida Pampeana Central. Ciencia del Suelo. 8: 119-126
- Holford IC, Wedderburn RW, Mattingly GE. 1974. A Langmuir two surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. J. Soil Sci. London, 25:242-255
- Larsen S. 1967. Soil phosphorus. Advan. Agron. 19: 151-210
- López Camelo LG, Heredia OS, Nervi A, Sese ZM. 1984. Adsorción de fósforo en algunos suelos argentinos. I- Condiciones experimentales e isotermas de adsorción. Rev. Facultad Agronomía. UBA 5: 165-174
- López Camelo LG, Heredia OS. 1989. Índices de sorción de fósforo en algunos molisoles de la pradera pampeana. Rev. Facultad Agronomía. UBA 9: 145-154
- Mendoza RE. 1986. Isotermas de adsorción de fósforo en suelos argentinos. I. Métodos de ajuste y comparación entre ecuaciones. Ciencia del Suelo. 2: 107-116
- Muljadi D, Posner AM, Quirk JP. 1966. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite. Part I. The isotherms and the effect of pH on adsorption. J. Soil Sci. London. 17: 212-229
- Murphy J, Riley JP. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Anal. Chim. Acta. 27:31-36
- Olsen SR, Watanabe FS. 1957. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir Isotherm. Proc. Soil Sci. Soc. Am. Madison. 21: 144-149
- Olsen SR, Khasawneh FE. 1980. Use and limitations of physico-chemical criteria for assessing the status of phosphorus in soils. Ed Khasawneh FE, Sample EC, Kamprath EJ. The role of phosphorus in agriculture. ASA, CSSA, SSSA. Madison, pp. 361-4410
- Ryden JC, Mc Laughlin JR, Syers JK. 1977. Mechanisms of phosphate sorption by soils and hydrous ferric oxide gel. J. Soil Sci. London. 28: 74-92
- Sample EC, Soper RJ, Racz GJ. 1980. Reactions of phosphate fertilizer in soil. Ed Khasawneh FE, Sample EC, Kamprath EJ. The role of phosphorus in agriculture. ASA, CSSA, SSSA. Madison, pp.263-310