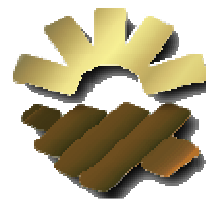




*Universidad Nacional de Córdoba  
Facultad de Ciencias Agrarias  
Escuela para Graduados*



---

# **ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE FÓSFORO EN SUELOS DEL ÁREA CENTRAL DE LA REGIÓN PAMPEANA**

**Martín M. Silva Rossi**

Tesis

Para optar al Grado Académico de

Doctor en Ciencias Agropecuarias

*Córdoba 2011*

# **ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE FÓSFORO EN SUELOS DEL ÁREA CENTRAL DE LA REGIÓN PAMPEANA**

**Martín M. Silva Rossi**

## **Comisión Asesora de Tesis**

**Director:** Dr. (Ing. Agr.) Omar A. Bachmeier

**Asesores:** Dr. Roberto Sereno

Dr. (Ing. Agr.) Abelardo De La Vega

## **Tribunal Examinador de Tesis**

Dra. (Ing. Agr. M.Sc.) Susana Hang

Dr. (Ing. Agr.) Hernán Apezteguía

Dr. (Ing. Agr. M.Sc.) Martín Díaz-Zorita

## **Presentación formal académica**

23 de Noviembre de 2011

Facultad de Ciencias Agropecuarias

Universidad Nacional de Córdoba

## AGRADECIMIENTOS

A la Escuela para Graduados de la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad Nacional de Córdoba, quienes me brindaron la oportunidad de comenzar este proyecto. Al Laboratorio de Suelos y Aguas, por permitirme utilizar sus instalaciones para realizar los análisis.

Al Dr. Fernando García del IPNI Cono Sur y al CREA Sur de Santa Fe, en particular a los Ings. Agrs. Jorge Minteguiaga, Miguel Boxler y Raúl Houssay, a los Sres. Miguel Balducci y Andrés Hasenclever por permitirme utilizar los ensayos de larga duración para realizar este trabajo.

Al Dr. Andrew Sharpley, con quien tuve oportunidad de discutir los resultados obtenidos y sus aportes resultaron fundamentales en la culminación de este trabajo.

Al Ing. Agr. y amigo Gabriel Caterina quien aportó muchas horas de su tiempo, para poder expresar los resultados con palabras claras.

A la comisión asesora de tesis: Dr. Roberto Sereno, quien con sus valiosos aportes e inquietudes, fue determinante para alcanzar los resultados esperados. Al Dr. Abelardo J. de la Vega, quien además de su amistad, aportó una valiosa metodología para analizar e interpretar la información obtenida.

A la comisión evaluadora de tesis: Dra Susana Hang, Dr. Hernán Apezteguía y Dr. Martín Diaz-Zorita, por los valiosos aportes efectuados en la revisión.

A mi Director de tesis y principalmente amigo, el Dr. Omar A. Bachmeier, quien con gran dedicación me guió y apuntaló en cada etapa e incentivó para profundizar en el conocimiento hasta alcanzar los resultados deseados.

## ***DEDICATORIA***

*A Adriana, mi mujer, por su apoyo, compañía  
paciencia y amor, sin quien hubiera sido  
imposible culminar esta etapa.*

*A mis hijas, Natalia, Agustina, Pilar y Fátima  
quienes son el motor que mueve mi voluntad  
para alcanzar los objetivos fijados.*

*Para todas ellas, es el fruto de este trabajo.*

*Hay una fuerza motriz más poderosa que  
el vapor, la electricidad y la energía  
atómica: la voluntad.*

*Albert Einstein*

*1879-1955*

## RESUMEN

### ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE FÓSFORO EN SUELOS DEL ÁREA CENTRAL DE LA REGIÓN PAMPEANA

Luego de la aplicación de una fuente fosfatada al suelo, se producen una serie de reacciones, las cuales generan productos con distinto grado de solubilidad. Compuestos más solubles se forman en reacciones más rápidas que los menos solubles. La capacidad de un suelo de proveer fósforo a los cultivos, depende de la cantidad y velocidad de desorción. Este trabajo se propone en Argiudoles, Hapludoles típicos y Haplustoles énticos con distinta historia de fertilización fosfatada, evaluar la cinética y termodinámica de adsorción y desorción de fósforo, su relación con las propiedades físicas y químicas de los suelos y el rendimiento de trigo, soja y maíz (*Triticum aestivum*, *Glycine max*, *Zea mays*). Se identificaron dos pools de fósforo disponible, los cuales se incrementaron al disminuir la energía de retención, afectando positivamente la producción de los cultivos. Se identificó dos procesos, uno muy rápido y otro aunque más lento puede considerarse rápido. Los datos experimentales, no ajustaron a los modelos tradicionales para describir procesos cinéticos Freundlich y Elovich, por lo cual se ajustó a un modelo bilineal, que se fundamentó con una base físico química y biológica al correlacionar con las propiedades físico-químicas del suelo y el rendimiento de los cultivos. Se obtuvo información de dos velocidades y de las cantidades inicialmente adsorbidas y liberadas a cada una de ellas, como el tiempo requerido para el cambio de cinética. Las velocidades y cantidades inicialmente de fósforo adsorbidas, se incrementaron con el tamaño del pool lábil y la materia orgánica y disminuyeron con la energía de retención y la capacidad buffer. Las cantidades y velocidades de desorción de fósforo, estuvieron relacionados con menores energías de retención de fósforo y mayores tenores de arcilla. A mayores velocidades y cantidades de fósforo adsorbido y desorbido, mayores resultaron los rendimientos de trigo, soja y maíz. Los procesos cinéticos, fueron afectados en forma variable por la temperatura y en mayor medida la desorción que la adsorción. Las cantidades de fósforo retenido, su energía, como la cinética de adsorción y desorción, fue más afectado por la historia de fertilización fosfatada que por el tipo de suelo, determinando la disponibilidad del nutriente para los cultivos a cuyos cambios no fue sensible los tenores extractables con Bray1.

**Palabras claves:** Fósforo, adsorción, desorción, cinética, disponibilidad.

## ABSTRACT

### ADSORPTION AND DESORPTION OF SOIL PHOSPHORUS IN THE CENTRAL AREA OF THE REGION PAMPEANA

After applying a phosphate source to the ground, a series of reactions, which generate products with different degrees of solubility. Soluble compounds are formed faster reactions than the less soluble. The ability of a soil to supply phosphorus to crops, depends on the amount and rate of desorption. This paper proposes Argiudolls typical, Hapludolls typical and Haplustol entish with different fertilization history, assess the kinetics and thermodynamics of adsorption and desorption of phosphorus, its relationship to physical and chemical properties of soil and yield of wheat, soybeans and corn (*Triticum aestivum*, *Glycine max*, *Zea mays*). We identified at least two pools of available phosphorus, which increased by decreasing the energy of retention, positively affecting crop production. It identified two processes, one fast and one slow but can be considered fast. The experimental data did not adjust to the traditional models to describe Freundlich and Elovich kinetic processes, so it fitted a bilinear model, which was based to a physical basis and biological chemistry to correlate with physical-chemical properties of soil and crop yields. Information was gathered from two speeds and quantities adsorbed and released initially to each of them, as the time required for change of kinetics. The speed and amount of phosphorus initially adsorbed increased with the size of labile pool of organic matter and energy decreased with retention and buffering capacity. The amounts and rates of desorption of phosphorus were associated with lower energies and higher phosphorus retention tenors of clay. At higher speeds and amounts of phosphorus adsorbed and desorbed, higher yields were wheat, soybeans and corn. These kinetic processes were variably affected by temperature and further the adsorption desorption. The amount of phosphorus retained its energy, as the kinetics of adsorption and desorption, was more affected by the history of fertilization than soil type, determining the nutrient availability for crops whose changes were not significant changes Brayl extractable tenors.

**Keywords:** Phosphorus, adsorption, desorption, kinetics, availability.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>CAPÍTULO 1: CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE DISPONIBILIDAD DE FÓSFORO Y PROCESOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN EN EL SUELO</b> .....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
MODELOS CINÉTICOS.....	11
Ecuación de Freundlich.....	11
Ecuación de Elovich.....	12
HIPÓTESIS.....	14
OBJETIVOS GENERALES.....	14
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
BIBLIOGRAFÍA.....	16
<b>CAPÍTULO 2: PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS SUELOS ESTUDIADOS, RELACIÓN CON LA PRODUCTIVIDAD DE LOS CULTIVOS</b> .....	19
PRINCIPIOS GENERALES DE ADSORCIÓN DE FÓSFORO.....	19
FACTORES QUE INFLUYEN EL GRADO DE ADSORCIÓN.....	21
OBJETIVOS.....	23
DISEÑO EXPERIMENTAL Y MÉTODOS ANALÍTICOS.....	23
CARACTERIZACIÓN INICIAL DEL SUELO.....	24
Determinaciones por horizontes.....	24
Caracterización del fósforo en el horizonte A.....	25
Isotermas de adsorción, capacidad buffer máxima.....	25
Ecuación de Langmuir.....	25
ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS.....	28
RESULTADOS ANALÍTICOS.....	28
Capacidad máxima de adsorción.....	29
Isoterma de adsorción de Langmuir.....	30
Langmuir simple.....	30
Langmuir doble sitio de adsorción.....	33
RENDIMIENTO DE LOS CULTIVOS.....	39
Rendimientos por suelo y tratamiento.....	39
Relación entre los parámetros del suelo y el rendimiento de los cultivos.....	44
CONCLUSIONES.....	46
BIBLIOGRAFÍA.....	48
<b>CAPÍTULO 3: CINÉTICA DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN</b> .....	51
INTRODUCCIÓN.....	51
Procesos rápidos de adsorción y desorción.....	51
Procesos lentos de adsorción y desorción.....	53
OBJETIVOS.....	55
MATERIALES Y MÉTODOS.....	56
Cinéticas de adsorción de fósforo.....	56



Cinéticas de desorción de fósforo.....	58
MODELOS DE AJUSTE PARA LOS RESULTADOS DE LAS CINÉTICAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN.....	58
Ecuación de Freundlich modificada.....	58
Ecuación de Elovich.....	59
Ecuación bilineal.....	60
ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	61
EVALUACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ADSORCIÓN DESORCIÓN .....	61
Cinéticas de adsorción.....	61
Cinéticas de desorción.....	63
RESULTADOS DE LAS CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DESORCIÓN.....	64
Aplicación de modelos cinéticos.....	64
Ecuación de Freundlich modificada.....	64
Ecuación de Elovich.....	66
Ecuaciones bilineales.....	71
AJUSTE AL MODELO DE LAS CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DESORCIÓN.....	72
CONCLUSIONES.....	85
BIBLIOGRAFÍA.....	86

<b>CAPÍTULO 4: INTERACCIÓN SUELO HISTORIA FERTILIZACIÓN, TEMPERATURA Y PARÁMETROS DE LAS CINÉTICAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE FÓSFORO. ANÁLISIS DE COMPONENTES TRI-MODALES DE LOS PARÁMETROS DE LAS CINÉTICAS.....</b>	<b>88</b>
INTRODUCCIÓN.....	88
HIPÓTESIS.....	89
OBJETIVOS.....	90
MATERIALES Y MÉTODOS.....	90
Análisis de componentes principales tri-modal.....	91
RESULTADOS.....	93
CINÉTICAS DE ADSORCIÓN.....	93
Análisis de componentes principales tri-modales de los componentes ambientes edáficos.....	93
Descripción de los componentes.....	95
Primer Joint Plot: interrelaciones entre ambientes edáficos y parámetros de las cinéticas para todas las temperaturas en conjunto.....	96
Segundo Joint Plot: interrelaciones entre ambientes edáficos y parámetros de las cinéticas del modo que contrasta las temperaturas de 10° vs. 25° C.....	98
CINÉTICAS DE DESORCIÓN.....	100
Análisis de componentes principales tri-modales de los componentes ambientes edáficos.....	100
Descripción de los componentes.....	102
Primer Joint Plot: interrelaciones entre ambientes edáficos y parámetros de las cinéticas para todas las temperaturas en conjunto.....	103

Segundo Joint Plot: interrelaciones entre ambientes edáficos y parámetros de las cinéticas del modo que contrasta las temperaturas de 25° vs. 10° y 40° .....	105
RELACIONES ENTRE LAS CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DESORCIÓN, LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS SUELOS Y EL RENDIMIENTO DE LOS CULTIVOS .....	107
CINÉTICAS DE ADSORCIÓN .....	107
CINÉTICAS DE DESORCIÓN .....	111
CONCLUSIONES .....	114
BIBLIOGRAFÍA .....	116

<b>CAPÍTULO 5: TERMODINÁMICA DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE FÓSFORO EN EL SUELO .....</b>	<b>117</b>
INTRODUCCIÓN .....	117
Efecto de la temperatura sobre la tasa de reacción que sigue a la adsorción .....	118
Efectos sobre la reacción de adsorción .....	119
Efectos sobre la actividad de los iones en solución .....	119
Efectos sobre las características de la de reacción .....	120
Efectos sobre el potencial eléctrico .....	121
VARIACIÓN DE ENERGÍA DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN DESORCIÓN .....	122
ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LOS RESULTADOS .....	124
RELACIÓN ENTRE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO, ENERGÍA LIBRE DE GIBBS, CON LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS SUELOS Y EL RENDIMIENTO DE LOS CULTIVOS .....	129
CONCLUSIONES .....	131
BIBLIOGRAFÍA .....	132

<b>CAPÍTULO 6: BIO-DISPONIBILIDAD DE FÓSFORO EN SUELOS DE LA REGIÓN PAMPEANA .....</b>	<b>134</b>
INTRODUCCIÓN .....	134
DISPONIBILIDAD Y BIO-DISPONIBILIDAD DE FÓSFORO EN EL SUELO .....	135
Métodos de evaluación .....	135
Modelos de disponibilidad .....	138
BIBLIOGRAFÍA .....	149

<b>CAPÍTULO 7: CONSIDERACIONES FINALES .....</b>	<b>151</b>
Capacidad máxima de adsorción de fosfato .....	151
Cinéticas de adsorción y desorción .....	153
Termodinámica de la adsorción/desorción .....	155
Bio-disponibilidad del fósforo agregado .....	156
CONCLUSIONES .....	157
BIBLIOGRAFÍA .....	160

## LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 valores de pH, Pdisp, MO, C.I.C, arena, limo y arcilla, en cada uno de los suelos y tratamientos.....	28
Tabla 2.2. Fósforo disponible (Pdisp) en cada suelo y tratamiento.....	29
Tabla 2.3 Parámetros del modelo de Langmuir simple, capacidad máxima de adsorción (Qmax), energía de retención (k) capacidad buffer máxima, fósforo disponible, en cada suelo y tratamiento.....	33
Tabla 2.4 Parámetros del modelo de Langmuir doble sitio, capacidad buffer máxima, fósforo disponible, en cada suelo y tratamiento.....	36
Tabla 2.5 Coeficientes correlación/probabilidades de Pearson, entre los parámetros de suelo. ....	38
Tabla 2.6: Valores medios de rendimiento de maíz, para los distintos suelos y tratamientos.....	40
Tabla 2.7: Valores medios de rendimiento de trigo, para los distintos suelos y tratamientos.....	41
Tabla 2.8: Valores medios de rendimiento de soja de segunda, para los distintos suelos y tratamientos.....	42
Tabla 2.9 Coeficientes correlación de Pearson, entre los parámetros de suelo y rendimiento de los cultivos. ....	45
Tabla 3.1. Parámetros del modelo de Freundlich, para la cinética de adsorción de P en el Argiudol típico a 10° y 25° C.....	66
Tabla 3.2. Parámetros de la ecuación de Elovich, para la cinética de adsorción de P, en el Argiudol típico, Hapludol típico, Haplustol éntico, con y sin P a 10°, 25° y 40° C.....	68

Tabla 3.3. Parámetros de la ecuación de Elovich, para la cinética de desorción de P, en el Argiudol típico, Hapludol típico, Haplustol éntico, con y sin P a 10°, 25° y 40° C.....	69
Tabla 3.4. Parámetros de los modelos bilineales para la cinética de adsorción en los tres suelos con y sin P, a 10°; 25° y 40° C. ....	77
Tabla 3.5. Valores de probabilidad y error estándar de los coeficientes de los modelos bilineales para la cinética de adsorción en los distintos suelos, tratamientos y temperaturas.....	78
Tabla 3.6. Parámetros de los modelos bilineales para la cinética de desorción en los tres suelos con y sin P, a 10°; 25° y 40° C. ....	79
Tabla 3.7. Valores de probabilidad y error estándar de los coeficientes de los modelos bilineales para la cinética de desorción en los distintos suelos, tratamientos y temperaturas. ....	80
Tabla 4.1 Denominación de los ambientes edáficos, y scores de los dos componentes derivados del análisis multivariado tri-modal, para 8 ambientes y tres temperaturas.....	94
Tabla 4.2. Scores de los componentes del modo temperatura, para los 8 ambientes edáficos.....	94
Tabla 4.3. Scores y grado de ajuste para los dos componentes de los parámetros del modelo de cinética de adsorción de fósforo en 8 ambientes edáficos y tres temperaturas.....	95
Tabla 4.4. Denominación de los ambientes edáficos y scores del modo ambiente edáfico, para 8 ambientes y tres temperaturas.....	101
Tabla 4.5. Scores de los componentes del modo temperatura para los 8 ambientes edáficos.....	101

Tabla 4.6. Scores y grado de ajuste para los dos componentes de los parámetros del modelo de cinética de desorción de fósforo en 8 ambientes edáficos y tres temperaturas.....	102
Tabla 4.7 Coeficientes correlación de Pearson, entre los scores de los componentes uno y dos del joint biplot de adsorción, los parámetros del suelo y rendimiento de los cultivos. ....	108
Tabla 4.8 Coeficientes correlación de Pearson, entre los scores de los componentes uno del joint triplot de adsorción, los parámetros del suelo y rendimiento de los cultivos.....	110
Tabla 4.9 Coeficientes correlación de Pearson, entre los scores de los componentes uno del joint triplot de desorción, los parámetros del suelo y rendimiento de los cultivos.....	112
Tabla 4.10 Coeficientes correlación de Pearson, entre los scores de los componentes uno y dos del joint biplot de desorción, los parámetros del suelo y rendimiento de los cultivos.....	113
Tabla 5.1. Constantes de adsorción ( $k_a$ ), desorción ( $k_d$ ) y de equilibrio ( $K_{eq}$ ), en los distintos ambientes edáficos a 10° y 25° C.....	125
Tabla 5.2. Constantes de equilibrio ( $K_{eq}$ ) y variación estándar de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), en los distintos ambientes edáficos a 10° y 25° C.....	126
Tabla 5.3 Coeficientes correlación, entre rendimiento de los cultivos, constantes de equilibrio ( $K_{eq}$ ), energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) y propiedades físico-químicas de los ambientes edáficos evaluados. ....	130

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: reacción de pH en la solución de adsorción para cada uno de los suelos y tratamiento evaluados.....	30
Figura 2.2: Isotermas de adsorción de Langmuir para el Argiudol típico.....	31
Figura 2.3. Isotermas de adsorción de Langmuir para el Hapludol típico.....	31
Figura 2.4: Isotermas de adsorción de Langmuir para el Haplustol éntico.....	32
Figura 2.5: Isotermas de adsorción de Langmuir para el Argiudol típico Bajo P y Hapludol típico Alto P.....	32
Figura 2.6: Isotermas de adsorción de Langmuir doble sitio para el Argiudol típico.....	34
Figura 2.7: Isotermas de adsorción de Langmuir doble sitio para el Hapludol típico.....	34
Figura 2.8: Isotermas de adsorción de Langmuir doble sitio para el Haplustol éntico.....	35
Figura 2.9: Isotermas de adsorción de Langmuir doble sitio para el Hapludol típico Alto P y Argiudol típico Bajo P.....	37
Figura 2.10: Biplot para la relación entre las variables edáficas y los parámetros del modelo Langmuir doble sitio, en los distintos suelos y tratamientos.....	37
Figura 2.11. Valores medios de rendimiento de maíz, para cada suelo y tratamiento. ....	41

Figura 2.12: Valores medios de rendimiento de trigo, para cada suelo y por tratamiento de fertilización. ....	42
Figura 2.13. Valores medios de rendimiento de soja de segunda, para cada suelo y tratamiento.....	43
Figura 2.14: Biplot para la relación entre las variables suelos, tratamientos, rendimiento de los cultivos y parámetros físico químicos de los suelo .....	45
Figura 3.1. Concentración de fósforo en solución, según tiempo de contacto con y sin reposición de la solución fosfatada en un Hapludol típico y Haplustol éntico .....	62
Figura 3.2 Evaluación de los tiempos de desorción en un Hapludol típico y Haplustol éntico.....	63
Figura 3.3 Cinética de adsorción del Argiudol típico con y sin P ajustada al modelo de Freundlich.....	65
Figura 3.4 Cinética de adsorción de P, ajustada al modelo de Elovich, para los tres suelos y tratamientos a 25° C.....	67
Figura 3.5 Cinética de desorción de P, ajustada al modelo de Elovich, para los tres suelos y tratamientos a 25° C.....	67
Figura 3.6. Cinéticas de adsorción y desorción en un Argiudol típico con y sin P a 10°, 25° y 40° C.....	73
Figura 3.7. Cinéticas de adsorción y desorción en un Hapludol típico con y sin P a 10°, 25° y 40° C.....	74
Figura 3.8. Cinéticas de adsorción y desorción en un Haplustol éntico con y sin P a 10°, 25° y 40° C.....	75
Figura 3.9. Cinéticas de adsorción y desorción en un Argiudol típico bajo P 10°, 25° y 40° C.....	76

Figura 3.10. Cinéticas de adsorción y desorción en un Hapludol típico alto P 10°, 25° y 40° C.....	76
Figura 3.11: Biplot para la relación entre los suelos, tratamientos, temperatura y los parámetros de los modelos bilineales de la cinética de .....	81
Figura 3.12: Biplot para la relación entre los suelos, tratamientos, temperatura y los parámetros de los modelos bilineales de la cinética de desorción .....	84
Figura 4.1. Joint Biplot de los dos primeros componentes de los ambientes edáficos, parámetros de las cinéticas de adsorción de fósforo, para el primer componente del modo temperaturas.....	97
Figura 4.2. Joint Triplot, para el primer componente de los ambientes edáficos, parámetros de las cinéticas de adsorción de fósforo, asociados al segundo componente del modo temperatura.....	99
Figura 4.3. Joint Triplot, para el primer componente de los ambientes edáficos, parámetros de las cinéticas de desorción de fósforo, asociados al segundo componente del modo temperatura.....	104
Figura 4.4. Joint Biplot de los dos primeros componentes de los ambientes edáficos, parámetros de las cinéticas de desorción de fósforo, para 25° C, a 40° C.....	106
Figura 5.1 Variación de la energía libre de Gibbs a 10° y 25° C en el Argiudol típico.....	127
Figura 5.2 Variación de la energía libre de Gibbs a 10° y 25° C en el Haplustol éntico.....	127
Figura 5.3 Variación de la energía libre de Gibbs a 10° y 25° C en el Hapludol típico.....	128
Figura 5.4: Biplot para la relación constante de equilibrio, energía libre de Gibbs y propiedades físico-químicas de los ambientes edáficos .....	129



Figura 6.1 Modelo conceptual de la bio-disponibilidad de fósforo en suelos de la región pampeana I: Relación entre propiedades físico químicas del suelo y rendimiento de los cultivos. ....	141
Figura 6.2 Modelo conceptual de la bio-disponibilidad de fósforo en suelos de la región pampeana II: Relación entre propiedades físico químicas del suelo, parámetros cinéticos de adsorción, desorción, las constantes de equilibrio y la variación de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ).....	145
Figura 6.3 Modelo conceptual de la bio-disponibilidad de fósforo en suelos de la región pampeana III: Relación entre los parámetros cinéticos de adsorción, desorción las constantes de equilibrio, variación de energía libre de Gibbs y rendimientos de trigo, soja y maíz, a tres temperaturas.....	146
Figura 6.4. Modelo conceptual de la bio-disponibilidad de fósforo en suelos de la región pampeana: Relación entre las propiedades físico-químicas de los suelos, parámetros cinéticos de adsorción, desorción las constantes de equilibrio ( $k_{eq}$ ), variación de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) y los rendimientos de trigo, soja y maíz, a tres temperaturas.....	147

## LISTA DE ABREVIATURAS Y/O SIMBOLOS

- a: Ordenada al origen ecuación bilineal
- $a_{ad}$ : Fósforo adsorbido a los 30 segundos.
- $a_{des}$ : Fósforo desorbido a los 5 minutos.
- AT: Argiudol típico.
- b: Primera pendiente ecuación bilineal
- b1: constante de Freundlich.
- b2: constante de Freundlich.
- $b_{ad}$ : Velocidad rápida de adsorción.
- $b_{des}$ : Velocidad rápida de desorción.
- C.I.C.: Capacidad de intercambio cationico.
- C: Concentración de fósforo en solución en el equilibrio.
- C1: Primer componente.
- C2: Segundo componente.
- CBM: Capacidad buffer máxima, Langmuir simple.
- CBM1: Capacidad buffer máxima primer sitio, Langmuir doble sitio.
- CBM2: Capacidad buffer máxima segundo sitio, Langmuir doble sitio.
- d: Segunda pendiente ecuación bilineal.
- $d_{ad}$ : Velocidad lenta de adsorción.
- DCPA: Fosfato de calcio dihidratado.
- $d_{des}$ : Velocidad lenta de desorción.
- e: Energía de activación.
- F: constante de Faraday.
- HE: Haplustol éntico.
- HT: Hapludol típico.
- k: Energía de retención fósforo, Langmuir simple.
- K: Energía de unión.
- k1: Energía de retención fósforo primer sitio, Langmuir doble sitio.
- k2: Energía de retención fósforo segundo sitio, Langmuir doble sitio.
- ka: Constante de adsorción.

$k_d$ : Constante de desorción.  
 $k_{eq}$ : Constante de equilibrio.  
M.O.: Materia orgánica.  
 $P_{ad}$ : Fósforo adsorbido  
 $P_{des}$ : Fósforo desorbido  
 $P_{disp}$ : Fósforo disponible.  
 $p_k$ : Constante de disociación  
 $p_{k2}$ : Constante de disociación del segundo protón.  
 $P_{ti}$ : Concentración de fósforo a  $t_i$ .  
 $P_{ti_{ad}}$ : Fósforo adsorbido al cambio de cinética.  
 $P_{ti_{des}}$ : Fósforo adsorbido al cambio de cinética.  
 $Q$ : Cantidad de Fósforo en matriz de suelo.  
 $Q_{max}$ : Capacidad máxima de adsorción, Langmuir simple.  
 $Q_{max1}$ : Capacidad máxima de adsorción primer sitio, Langmuir doble sitio  
 $Q_{max2}$ : Capacidad máxima de adsorción segundo sitio, Langmuir doble sitio  
 $R$ : Constante universal de los gases.  
 $T$ : Temperatura absoluta grados Kelvin.  
 $t$ : Tiempo  
 $T^\circ C$ : Temperatura en grados centígrados.  
 $t_i$ : Tiempo de cambio pendiente ecuación bilineal.  
 $t_{i_{ad}}$ : Tiempo de cambio de cinética de adsorción.  
 $t_{i_{des}}$ : Tiempo de cambio de cinética de desorción.  
 $z_i$ : Valencia del ión.  
 $\alpha$ : Constante de Elovich.  
 $\beta$ : Constante de Elovich.  
 $\gamma_i$ : Coeficiente de actividad.  
 $\Delta G^\circ$ : Variación de energía libre de Gibbs.  
 $\psi_i$ : Potencial del campo eléctrico.

# CAPÍTULO 1

## CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE DISPONIBILIDAD DE FÓSFORO Y PROCESOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN EN EL SUELO

### INTRODUCCIÓN

El fósforo es un elemento químicamente muy reactivo, en la naturaleza se lo encuentra en más de 170 compuestos minerales, los que varían ampliamente en su solubilidad. En consecuencia, el fósforo es el menos móvil y con más problemas de bio-disponibilidad de todos los macronutrientes. Esta característica le da una alta resistencia a ser lixiviado en la mayoría de los suelos, pero al mismo tiempo causa deficiencias nutricionales ampliamente distribuidas en la producción agrícola (Holford, 1997).

Las plantas absorben el fósforo como iones fosfato diácido o monoácido de la solución del suelo. Debido a la baja solubilidad de los compuestos fosfatados en el suelo, hay una tendencia de desplazamiento del equilibrio hacia la fase sólida, por lo que la concentración de fósforo en solución en un instante dado es muy baja (Holford, 1997).

La fracción orgánica representa entre el 20 y 60 % del fósforo total del suelo (Tiessen *et al.*, 1994). Cuanto mayor es el tenor de materia orgánica de los suelos, mayor es la acumulación y mineralización de las formas orgánicas, las cuales pueden incrementar el suministro de este nutriente a las plantas (Tiessen, 1991).

El continuo suministro de fósforo a los cultivos depende de la cantidad de fósforo lábil, inorgánico y orgánico, de la tasa de transformación de estas fracciones lábiles en otras más estables, y de la magnitud y velocidad de mineralización del pool orgánico (Tiessen *et al.*, 1984). Todos estos factores regulan la capacidad del suelo de reponer la concentración en solución (Holford, 1997). Esta reposición, va a estar dada desde la fracción lábil o disponible, la cual se puede definir, como aquellas formas de fósforo del suelo que se encuentran en un estado físico químico, que puede ser absorbido por las raíces de las plantas, con mayores o menores transformaciones desde la fase sólida (Tiessen *et al.*, 1993).

La cantidad de fósforo lábil no es una medida directa de la capacidad de reposición, debido a que están involucradas las tasas de desorción, disolución y difusión. La desorción y difusión están controladas en gran medida por la capacidad *buffer* del suelo para el nutriente, ya que la capacidad de reposición es una función directa de la cantidad de fósforo lábil y una función inversa de la *capacidad buffer* (Holford *et al.*, 1976). Es decir, la disponibilidad de fósforo está inversamente relacionada a la *capacidad buffer*: cuanto mayor es ésta, menor es la disponibilidad de fósforo en el suelo, lo cual afecta negativamente el crecimiento de las plantas y rendimiento de los cultivos. Estas propiedades se evalúan a través de las isotermas de adsorción, las que definen la cantidad y la intensidad del proceso en el suelo (Holford, 1997).

Los experimentos de adsorción, se basan en establecer la relación fundamental:

$$Q = f(c) \quad (1.1)$$

Donde  $Q$  es la cantidad de fósforo adsorbido y  $c$  la concentración en la solución. Esta ecuación describe la relación entre el fósforo lábil y el fósforo en solución en condiciones de equilibrio. Tal relación se ha expresado de diferentes formas, a través de las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Temkin (Olsen *et al.*, 1980).

Suelos con una alta sortividad tienden a tener una baja concentración de fósforo en solución y viceversa. Cuantificar los procesos de reposición equivale a medir la disponibilidad de fósforo en el suelo (Holford, 1997).

Hay tres características del suelo, involucradas en la cuantificación de los procesos de reposición:

1. Concentración de fósforo en la solución del suelo, también llamado *factor intensidad*.
2. Cantidad de fósforo en la fase sólida, que se encuentra en equilibrio con la solución durante el ciclo de vida de la planta (*factor cantidad*).
3. Sortividad de fósforo, o capacidad buffer del suelo (*factor capacidad*).

El primero de éstos, es una característica intensiva y el segundo extensiva. La sortividad de fósforo es semi-intensiva, por lo cual es controlada tanto por la capacidad como por la fuerza de adsorción (Holford *et al.*, 1976).

Como la concentración en la solución y la capacidad buffer son ambos parámetros intensivos o semi-intensivos, no se puede dar una medida cuantitativa de la capacidad de reposición. Por lo cual cada uno de estos parámetros es sólo de utilidad en combinación con la medida de la cantidad de fósforo lábil, para poder así definir la capacidad de reposición de fósforo en el suelo (Holford, 1997).

Estos factores son interdependientes y a su vez, dependen de las características físicas y químicas de cada suelo: porcentaje y tipo de arcilla, pH, contenido de materia orgánica, concentración y tipo de sales solubles, cantidad y balance de iones intercambiables (Alvarez V., 1996).

El problema fundamental para estimar o predecir la reposición de fósforo del suelo es la dificultad de identificar y medir la cantidad de fósforo en la fase sólida, el cual mantiene la concentración en la solución. Este reservorio, generalmente es llamado “*pool lábil*” (Holford, 1997) y comprende al fósforo adsorbido, compuestos minerales de solubilidad variable, residuos de plantas y proporciones de compuestos de fósforo no caracterizados. Muchas veces se asume como fósforo lábil principalmente al adsorbido, pero esto es poco válido, aunque hay algunas evidencias de ello en suelos neutros a alcalinos (Holford *et al.*, 1976). Puede también ser válido en los primeros estadios de crecimiento de los cultivos, cuando la absorción de fósforo es baja. Sin embargo, en estadios posteriores del cultivo, cuando la absorción es alta, la concentración disminuye considerablemente y la disolución del fósforo mineral es el mayor proceso de reposición (Holford, 1997). Este último proceso sólo ocurre en suelos recientemente fertilizados, donde los productos de la hidrólisis de los fertilizantes solubles mantienen la concentración en solución.

La capacidad buffer es la resistencia que ejerce el suelo a que se produzcan cambios en la concentración en solución. Se puede reflexionar en contra del término buffer, ante un incremento en la concentración después de una fertilización, o una disminución durante la absorción por las plantas. El primero es importante para caracterizar la eficiencia de los fertilizantes y el segundo para caracterizar la desorción y difusión del fósforo lábil. Por lo tanto, es muy útil para caracterizar el fósforo del suelo (Holford, 1997).

La solución del suelo es el medio a través del cual las raíces de las plantas absorben fósforo y su composición está determinada por la fase sólida. El factor intensidad describe la reactividad de un ion en la solución y es normalmente expresado como concentración o, en forma más apropiada, como actividad del ion en la solución del suelo, ya que las reacciones químicas se basan en actividades (Khasawneh, 1971).

Existe una relación directa entre la concentración de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en la solución del suelo, el crecimiento de las plantas y la actividad  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y una relación inversa con el potencial fosfato ( $\text{pPO}_4$ ). Un aumento en el valor del potencial fosfato implica menor actividad en solución y menor cantidad de fósforo estará disponible para el crecimiento de las plantas (Olsen *et al.*, 1980).

En 16 suelos de la región pampeana Giuffré *et al.* (1989) encontraron que en general la adsorción de fósforo, se correlaciona en forma positiva con porcentaje de arcilla, capacidad de intercambio catiónico, calcio intercambiable, porcentaje de óxidos de hierro; y en forma negativa con reacción de pH del suelo y el tenor de fósforo extractable. En otros suelos de Argentina, Mendoza (1986a) observó que la capacidad de adsorción de fósforo del suelo aumenta con el aluminio extractable, principalmente como óxidos amorfos, y con el contenido de arcilla del suelo.

En la literatura, se observan resultados variables sobre el efecto de la materia orgánica sobre la adsorción de fósforo. Giuffré *et al.* (1986), especifican que la materia orgánica puede retener cantidades significativas de fósforo cuando está asociada con cationes  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ . Giuffré *et al.* (1986), en Molisoles de la región pampeana observaron que el agregado de materia orgánica disminuyó la adsorción de fósforo, mientras que, en los mismos suelos, la eliminación de la materia orgánica mostró una tendencia hacia una mayor adsorción de fosfatos.



Hingston *et al.* (1974) propusieron que el fósforo adsorbido al aluminio es más lábil que el adsorbido al hierro. Ainsworth *et al.* (1985) demostraron que la tasa de fósforo isotópicamente intercambiable se incrementa al sustituirse aluminio por hierro en las láminas de óxidos e hidróxidos.

Los suelos de la llanura pampeana poseen una baja capacidad buffer máxima (CBM), de acuerdo a los valores determinados por Bolaño (1984) en suelos de distinta granulometría y en Hapludoles típicos del sur de Santa Fe (Silva Rossi, 2004). Esta baja CBM determina una alta disponibilidad del nutriente en el suelo. En estos suelos, las variaciones en la disponibilidad de fósforo no solo están determinadas por la dosis del nutriente aplicada, sino por el tipo de fertilizante utilizado. Debido a ello, surge la duda acerca de cuales son los mecanismos responsables de producir las variaciones en la disponibilidad de fósforo en el suelo. Algunos de estos mecanismos pueden estar relacionados con variaciones en la capacidad reguladora y/o cambios en la cinética de adsorción y desorción del fósforo del suelo. Barrow (1983) describió las reacciones de adsorción y desorción en el suelo como reacciones complejas que no son reversibles por la misma vía, ya que los procesos de desorción se ven afectados por fenómenos de histéresis. Estos procesos se encuentran controlados por la concentración de P, reacción de pH del medio, concentración de electrolitos, tiempo de reacción y temperatura. Los efectos de cada uno de ellos pueden ser variables. De acuerdo a lo observado por Barber (1983), la tasa de adsorción se incrementa con la concentración de fósforo y con el tiempo de contacto suelo fósforo, en cambio la tasa de desorción posee una relación inversa.

La reacción de pH posee efectos variables sobre la adsorción y desorción, de acuerdo a las características físico-químicas de los suelos, según lo reportado por Sánchez *et al.* (1980) y Amarasiri *et al.* (1973).

Barrow (1983) determinó que la tasa de desorción es rápida cuando el período de contacto entre el suelo y el fósforo es corto, especialmente con bajas relaciones suelo:solución.

Aharoni *et al.* (1991) clasifican las reacciones en el suelo de acuerdo a su velocidad en rápidas y lentas. Una reacción en el suelo es lenta cuando su cinética está asociada a una alta energía de activación. Las reacciones lentas están determinadas por procesos de transporte en la fase sólida, tales como difusión superficial, en micro poros y penetración dentro de los agregados del suelo, o por interacciones químicas. Las reacciones rápidas generalmente dependen de procesos de transporte en la fase líquida, requieren una menor energía de activación, por lo cual los compuestos resultantes son más lábiles. La reacción rápida puede durar entre 1 y 3 horas (Chen *et al.*, 1973) y se puede llegar a adsorber el 75 % del fósforo aplicado en un período de 1 a 12 horas, dependiendo de la capacidad de adsorción de cada suelo (Gonçalves *et al.*, 1985, 1989). Este mecanismo se produce por el intercambio de ligandos del  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  o  $\text{HPO}_4^-$ , por iones  $\text{OH}^-$  en la superficie de los coloides.

La reacción de adsorción lenta es quizás más importante en controlar la disponibilidad del fósforo del suelo y el efecto residual del fósforo aplicado con fertilizantes (Agbenin *et al.*, 1995).

Amacher (1991) describió los tipos de reacciones que se pueden producir en el suelo, las cuales alcanzan su estado de equilibrio en diferentes escalas de tiempo, lo cual permite identificarlas. Así, las reacciones de asociación de iones se producen desde microsegundos a minutos; el intercambio de iones desde microsegundos a horas; la adsorción desde microsegundos a meses; la hidrólisis de iones multivalentes desde minutos a años; el intercambio de gases a través de una película acuosa de minutos a días, las reacciones de precipitación y/o disolución de minerales demoran días a años; y la cristalización de minerales, años a milenios.

De acuerdo a la bibliografía disponible, es en la termodinámica de estos procesos donde se observa la mayor contradicción de los resultados obtenidos. Barrow (1992) realizó una revisión bibliográfica, en la cual existen evidencias contradictorias con respecto al efecto de la temperatura sobre las reacciones de los iones en el suelo, ya que ante incrementos de temperatura, se observaron aumentos o disminuciones en los procesos de adsorción. En los casos que ocurre aumentos en las reacciones químicas de los iones por efectos de la temperatura, surge un nuevo punto de conflicto, ya que a veces se atribuyó a la temperatura efectos sobre el punto de equilibrio de la adsorción y otras veces a incrementos en la velocidad de las reacciones, que no aún no habían alcanzado el punto de equilibrio.

En general, las reacciones de adsorción de iones al suelo o sus constituyentes, involucran la interacción con las cargas eléctricas presentes. Así, la temperatura puede afectar la proporción y actividad de los iones presentes en la solución, la afinidad de los iones por las superficies, o la carga y por lo tanto el potencial eléctrico de la superficie de las partículas. El efecto de la temperatura sobre las reacciones de adsorción se pueden discutir más claramente a través de la expresión matemática que la explica, propuesta por Bowden *et al.* (1977): cuando un ión reacciona con una superficie cargada, la función de actividad ( $a_{is}$ ) está dada por:

$$a_{is} = K_i a_i \gamma_i C \exp(-z_i F \psi_i / RT) \quad (1.2)$$

Donde  $i$  es el ión,  $a_i$  es la proporción del ión ( $i$ ) adsorbido,  $K_i$  es la constante de unión,  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad,  $z_i$  es la carga,  $\psi_i$  potencial eléctrico en el plano de adsorción;  $C$  es la concentración del adsorbente,  $F$  constante de Faraday,  $R$  constante de los gases y  $T$  temperatura en grados Kelvin.

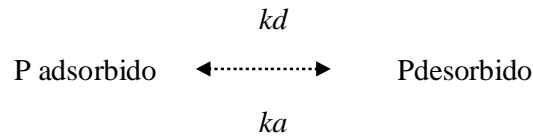
En la ecuación anterior, los efectos de la temperatura sobre los iones presentes en la solución, se producen a través de los términos  $a_i$  y  $\gamma_i$ . Los efectos de la afinidad de los iones por la superficie, se observa a través de  $K_i$ , el término  $T$ , afecta directamente el factor exponencial. Los efectos sobre la superficie adsorbente se observan a través del potencial eléctrico.

Para el caso del fósforo en particular, Barrow (1983) observó que el aumento de la temperatura incrementó la tasa de reacción del fosfato con el suelo. Del mismo modo, aumentos de temperatura incrementaron la tasa de reacción del fósforo con las arcillas y los óxidos de hierro y aluminio (Haseman *et al.*, 1950, citado por Barrow, 1992).

Otro grupo de investigadores, informaron que los incrementos en la adsorción de fósforo por aumentos de la temperatura, se debían a que aumentaba la tasa de la reacción (Low *et al.*, 1950, Singh *et al.*, 1977, Chien *et al.*, 1982, Mehadi *et al.*, 1988, Roy *et al.*, 1989, citados por Barrow, 1992). En contraposición a ellos (Kuo *et al.*, 1973, 1974) demostraron efectos sustanciales sobre el tiempo de reacción del fosfato con la hematita, gibsitita y sedimentos de lagos, por lo cual concluyeron que el efecto de la temperatura fue sobre el punto de equilibrio de la reacción; estos resultados son más consistentes que los anteriores (Barrow, 1992). En la bibliografía disponible hay poca información que indique que el efecto de la temperatura se produce sobre el punto de equilibrio de la reacción de adsorción, por lo cual no es aceptable concluir que sea así (Barrow, 1992).

Doula *et al.* (1996) estudiaron la adsorción y desorción de fósforo en distintos tipos de suelos, Alfisoles, Entisoles, Vertisoles e Inceptisoles; en todos ellos determinaron que la adsorción se incrementó con la temperatura y el agregado de fósforo. En cuanto a la desorción, el máximo se observó en los Entisoles a 5° C (20,3 % del P adsorbido), y el mínimo en los Inceptisoles se observó a 50° C (0,35 % del P adsorbido). En todos los casos se obtuvo una relación inversa de la desorción con la temperatura, lo cual es contradictorio con la información presentada anteriormente por Barber (1983).

Los parámetros que influyen en los procesos de adsorción-desorción de fósforo son: pH, CaCO<sub>3</sub>, Mg, Al, Fe y Ca y los tenores de materia orgánica (Doula *et al.*, 1996). Para un mismo suelo estos parámetros se pueden considerar constantes, por lo cual se puede considerar el intercambio de fósforo como un proceso reversible en el cual el estado de equilibrio se puede describir por la siguiente relación:



Como se mencionó, el intercambio de fósforo se ve afectado por la presencia en la solución de otros iones y moléculas los cuales se deberían incluir en la relación anterior. Estos iones y sustancias pueden ser constantes o tener altas concentraciones que se relacionan con la concentración de fósforo soluble e insoluble. Por esta razón se puede resumir en la constante de equilibrio Keq:

$$Keq = \frac{kd}{ka} = \frac{Pdesorbido}{Padsorbido} \quad (1.3)$$

Donde: P adsorbido y P desorbido son las respectivas concentraciones en  $\mu\text{moles/l}$ , *ka* y *kd* las constantes respectivas de adsorción y desorción. La constante de equilibrio Keq, se puede utilizar para comparar los procesos de adsorción y desorción en distintos suelos y a diferente temperatura (Doula *et al.*, 1996).

Con estos antecedentes se puede establecer un modelo conceptual de las posibles reacciones que se producen en el suelo, del efecto de la temperatura sobre las mismas y como afectan la disponibilidad del fósforo. Podemos suponer que en aquellos suelos en que se producen reacciones de adsorción rápidas, la reacción tiene lugar en el medio líquido y es del tipo asociación de iones, los que poseen una baja energía de unión, por lo cual los productos resultantes son lábiles, y luego se desorben rápidamente. De acuerdo al modelo

de Barber (1983), en estas reacciones el fósforo se une a óxidos de carga variable mediante uniones electrostáticas. Las reacciones más lentas se producen al incrementar la actividad sobre la superficie de las partículas, lo cual genera un gradiente de concentración favoreciendo el movimiento difusivo en estado sólido, por lo cual los compuestos resultantes son de menor solubilidad, lo que limita la reversibilidad de la reacción, generando compuestos de menor disponibilidad. De acuerdo a ello, las diferencias en la disponibilidad del nutriente en los distintos tipos de suelo e historia de manejo, se deben evaluar a través de las variaciones en los primeros tramos de las curvas, tanto de adsorción como de desorción, donde se producirían los compuestos más lábiles, los cuales van a estar afectados por la temperatura del medio.

En la Argentina, los estudios de adsorción de fósforo se han realizado a través del trazado de las isothermas de adsorción y su relación con parámetros edáficos y los rendimientos de los cultivos (Mendoza, 1986a; 1986b, 1986c; Giuffré *et al.*, 1984, 1989; Buschiazzo *et al.*, 1990, 2000; Hepper *et al.*, 1995). En suelos de la región semiárida pampeana Hevia *et al.* (1992) realizaron estudios acerca de la cinética de adsorción de fósforo. Los resultados de las isothermas se modelaron con dos modelos cinéticos de ajuste: la ecuación de Freundlich y la de Elovich, que se describen a continuación.

## MODELOS CINÉTICOS

### ECUACIÓN DE FREUNDLICH

$$P_{ad} = a \cdot C^{b_1} \cdot t^{b_2} \quad (1.4)$$

$P_{ad}$ : P adsorbido (mg/kg), C: concentración de P en solución de equilibrio (mg/l), t: tiempo de contacto suelo:solución (horas),  $a$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  constantes.

La constante  $a$  representa el P adsorbido por unidad de tiempo y de concentración elevada a los exponentes correspondientes  $b_1$  y  $b_2$ , la cual se puede utilizar para comparar la adsorción rápida de P entre distintos suelos,  $b_1$  representa el efecto de la concentración a un tiempo constante y  $b_2$  puede ser utilizada para estimar el efecto del tiempo para una determinada concentración inicial (Barrow, 1980).

En el ajuste de la ecuación se utiliza la forma logarítmica:

$$\log \text{Pad} = \log a + b_1 \log C + b_2 \log t \quad (1.5)$$

## ECUACIÓN DE ELOVICH

La ecuación de Elovich ha sido frecuentemente utilizada para describir la quimioadsorción de gases por metales (Chien *et al.*, 1980).

La ecuación se puede expresar por:

$$dq/dt = \alpha \exp(-\beta q) \quad (1.6)$$

donde  $q$  es la cantidad de la sustancia adsorbida al tiempo  $t$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes:  $\alpha$  es la constante asociada a la velocidad inicial de adsorción ( $\text{mmol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) y  $\beta$  está relacionado con la tasa de desorción ( $\text{mmol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ). Chien *et al.* (1980) utilizaron esta ecuación, con algunas modificaciones, para estudiar la liberación del fósforo del suelo de las resinas de intercambio aniónico y la adsorción por el suelo. La ecuación modificada se puede expresar como:

$$d(\text{Co} - \text{Ct})/dt = \alpha \exp [-\beta (\text{Co} - \text{Ct})] \quad (1.7)$$

donde  $(C_0 - C_t)$  representa la cantidad neta de fósforo adsorbido (mg/kg) por el suelo en el tiempo  $t$  (horas), luego de integrar la ecuación (1.7) con la condición inicial de  $C_0 - C = 0$ , en el  $t = 0$ , se obtiene:

$$C_0 - C_t = (1/\beta) \ln (1 + \alpha\beta t) \quad (1.8)$$

El producto de  $\alpha\beta t$  aumenta rápidamente con el incremento del tiempo. La asunción de que  $\alpha\beta t \gg 1$ , es válida si se usa la derivada de la ecuación (1.6).

La ecuación simplificada asume que  $\alpha\beta t \gg 1$ , por lo cual:

$$C_t = C_0 - 1 (1/\beta) \ln (\alpha\beta) - 1 (1/\beta) \ln t \quad (1.9)$$

La ecuación (1.8) surge de considerar la premisa de que el fósforo adsorbido es cero en el tiempo  $t = 0$ , es decir que todo el fósforo adsorbido es descrito por dicha ecuación. Sin embargo, diferentes autores han comprobado la existencia de un lapso de tiempo inicial y otro final durante los cuales la adsorción de P no se explica por esta ecuación (período pre y post-eloviano) lo que podría invalidar su utilización en rangos amplios de tiempo (Hevia *et al.*, 1992). Estos autores concluyeron, que para los horizontes superficiales de los suelos de la Región Semiárida Pampeana, la ecuación de Freundlich modificada no resultó adecuada para comparar la cinética de adsorción de P, sí lo fue, en cambio, la ecuación simplificada de Elovich, ya que presentó una buena relación lineal, por lo que es aplicable el valor  $1/\beta$  a los efectos de comparar los suelos entre sí.

En el área central de la región pampeana, se carece de información acerca de la cinética y termodinámica de los procesos de adsorción y desorción de fósforo, como así también de su efecto sobre la bio-disponibilidad de fósforo para los cultivos. La



importancia de este trabajo, se basa no sólo en conocer y caracterizar estos parámetros, sino también en evaluar las variaciones que se producen, en un mismo y en distintos tipos de suelo por efecto de una diferente historia de fertilización fosfatada. El avance en el conocimiento de los mecanismos involucrados y sus variaciones es de suma importancia para el desarrollo y la sustentabilidad de la producción agrícola en la región pampeana Argentina.

## **HIPÓTESIS**

- 1) En distintos tipos de suelo la capacidad de adsorción de fósforo, así como la cinética de este proceso se incrementa con el tenor de arcilla y disminuye con la concentración inicial de fósforo y de materia orgánica. En contraposición, hay una relación inversa entre los procesos de liberación del nutriente y estas propiedades edáficas, afectando por ello el rendimiento de los cultivos.
- 2) En un mismo tipo de suelo los procesos de adsorción de fósforo disminuyen con la historia previa de fertilización y se incrementan con la temperatura. Una relación opuesta se produce con los procesos de liberación del nutriente en el suelo, afectando en ambas situaciones la bio-disponibilidad del nutriente.

A los efectos de validarlas, se plantean los siguientes objetivos:

## **OBJETIVOS GENERALES**

Este proyecto se realizó, en suelos del sur de las provincias de Santa Fe y Córdoba, con distinta historia de fertilización fosfatada:

- a. Establecer metodologías aptas para describir la cinética de liberación y de adsorción de fósforo.
- b. Cuantificar los parámetros de adsorción/desorción de fósforo, su cinética y termodinámica, en suelos con distinta historia de fertilización fosfatada.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- a. Determinar el efecto de la concentración de fósforo en el suelo, sobre la adsorción, desorción y su cinética.
- b. Determinar el efecto de las distintas propiedades edáficas sobre el rendimiento de los cultivos de trigo, soja y maíz.
- c. Determinar la influencia de distintas propiedades edáficas sobre los parámetros de adsorción, desorción y su cinética.
- d. Determinar el efecto de las cinéticas de adsorción y desorción de fósforo, sobre el rendimiento de los cultivos de trigo, soja y maíz.
- e. A partir del/los modelo/s de cinética obtenidos, proponer mecanismos para la desorción/adsorción de fósforo en el suelo.

## BIBLIOGRAFÍA

- Agbenin, J.O., Tiessen, H. 1995. Phosphorus Sorption at Field Capacity and Soil Ionic Strength: Kinetics and Transformation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59:998-1005.
- Aharoni C. & D. Sparks. 1991. kinetics of soil chemical reactions. A theoretical treatment. In Rates of soil chemical processes. SSSA Special Publications N° 27: 1-18.
- Ainsworth, C.C., M.E. Sumner, and V.J. Hurst. 1985. Effects of aluminum substitution in goethite on phosphorus adsorption: I. Adsorption and isotopic exchange. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49:1142-1149.
- Alvarez V., V.H. 1996. Correlação e calibração de metodos de Analise de Solos. *In: H. V. Alvarez et al. (Editor). O Solos nos Grandes Domínios Morfoclimáticos do Brasil e o Desenvolvimento Sustentado. Sociedade Brasileira de Ciencia do Solo*, pp. 615-643.
- Amacher, M.C., 1991. Methods of Obtaining and Analyzing Kinetic Data. In Rates of soil chemical processes. SSSA Special publications N° 27: 19-59.
- Amarasiri, S.L. & Olsen, S.R. 1973. Living as related to solubility of P and plant growth in an acid tropical soil. *Soil Science of American Proceedings* 37: 716-720.
- Barber, S.A. 1980. Soil-Plant Interactions in the Phosphorus Nutrition of Plants. *In: F.E. Khasawneh et al. (Editor). The Role of Phosphorus in Agriculture. ASA, CSSA, SSSA, Madison WI*, pp. 591-613.
- Barrow, N.J. 1980. Differences amongst a wide-ranging collection of soil in the rate of reaction with phosphate. *Aust. J. Soil Res.*, 18: 215-224.
- Barrow N.J. 1983. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. *Journal of Soil Science*, 34 : 733-750.
- Barrow N.J. 1992. A brief discussion on the effect of temperature on the reaction of inorganic ions with soil. *Journal of Soil Science*, 43: 37-45.
- Barrow N.J.; H.C.B. Hansen; P.E. Hansen & J. Magid. 2000 A note on the description of the kinetics of phosphate sorption. *European Journal of Soil Science*, 51: 531-535.
- Bolaño de Daniel, A. 1984. Determinación de la Capacidad Reguladora y Concentración Ajustada de Fósforo, en Suelos de la Región Pampeana. *Ciencia del Suelo*. 2(1): 99-106
- Bowden , J.W.; Posner, A. M. & Quirk, J.P. 1977. Ionic adsorption on variable charge mineral surface. Theoretical charge development and titration curves. *Australian Journal of Soil Research*, 15: 121-136.
- Buschiazzo D. E.; Hevia, G. G.; Hepper, E. N. 1990. Variación de la adsorción de fósforo y parámetros edáficos en una climosecuencia de suelos de la región semiárida pampeana central. *Ciencia del Suelo* , 8(2): 120-125.
- Buschiazzo D. E.; Hevia, G. G.; Urioste, A. M.; Hepper, E. N. 2000. Cultivation effects on phosphate forms and sorption in loess soils of Argentina. *Soil Sci.*, 165(5): 428-436.
- Chen, Y.S.R., J.N. Butler and W. Stermm. 1973. Kinetics study of phosphate reaction with aluminum oxide and kaolinite. *Environ. Sci. Technol.* 7: 327-332.
- Chien S.H.; Clayton W.R., McClellan G.H. 1980. Kinetics of Dissolution of Phosphate Rocks in Soils. *Soil Sci Am. J.*, 44: 260-264.

- De Smet J. 1998. Effect of soil properties on the kinetics of phosphate release. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 29 (11-14): 2135-2147.
- Doula, M., A Ioannou, A. Dimirkou. 1996. Thermodynamics of phosphate adsorption-desorption by Alfisols, Entisols, Vertisols and Inceptisols. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 27(5-8): 1749-1764.
- Giuffré L.; Heredia O. S.; Nervi A; Massani de Sese Z. M. 1984. Adsorción de fósforo en algunos suelos argentinos. Condiciones experimentales e isothermas de adsorción. *Rev Facultad de Agronomía UBA*, 5(3): 165-174.
- Giuffré de López Camelo, L., Heredia, O.S., de Sesé, Z. M. M. 1986. Evaluación Preliminar de la Influencia de la Materia Orgánica sobre la Adsorción de Fósforo en Algunos Suelos Argentinos. *Ciencia del Suelo*. Volumen 2 Pp: 125:131.
- Giuffré de López Camelo, L. 1989. Indices de Sorción de Fósforo y su Relación con Algunas Propiedades de los Suelos. *Ciencia del Suelo*. Volumen 7 N° 1-2 Pp: 43-50.
- Gonçalves, J.L.M., D. J. Firme, R.F. Novais and A.C. Ribeiro. 1985. Phosphorus adsorption kinetics in Cerrado soils. *R. Bras. Ci. Solo* 9:107-112.
- Gonçalves J.L.M., R.F. Novais, N. F. Barros, J.C.L. Neves and A.C. Ribeiro. 1989. Kinetics of the transformation of labil into non-labil phosphorus in Cerrado soils. *R. Bras. Ci. Solo*. 13:13-24.
- Hepper E. N.; Hevia G. G.; Buschiazzo D. E. 1995. Adsorción de fósforo y su relación con los parámetros edáficos en una climotoposecuencia de la Región Semiárida Pampeana Central Argentina. *Agrochimica*, Vol XXXIX (1): 26- 33.
- Hevia, G. G.; Buschiazzo, D. E.; Hepper, E. N.; Peinemann, N. 1992. Cinética de la adsorción de fósforo en suelos de la región semiárida pampeana central, Argentina. *Agrochimica*, Vol. XXXVI(1-2): 122-129.
- Hingston, F.J., A.M. Posner, and J. P. Quirk. 1974. Anion adsorption by goethite and gibbsite. II. Description of anions from hydrous oxide surface. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 25:16-26.
- Holford, I.C.R.; G.E.C. Mattingly, 1976. A model for the behavior of labile phosphate in soil. *Plant and Soil*, 44: 219-29.
- Holford, I.C.R. 1997. Soil Phosphorus: Its Measurement, and its Uptake by Plant. *Aust. J. Soil Res.*, 35: 227-39.
- Khasawneh, F.E. 1971 Solution Ion Activity and Plant Growth. *Soil Sci Amer Proc.*, Vol 35 pp 426-431
- Kuo, S.; E. G. Lotse. 1972. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by lake sediments. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38, 50-54.
- Kuo, S.; E. G. Lotse. 1974. Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36, 725-729.
- Mendoza, R.E. 1986a. Isothermas de Adsorción de Fósforo en Suelos Argentinos I. Métodos de Ajuste y Comparación entre ecuaciones. *Ciencia del Suelo*, (2): 107-116.
- Mendoza, R.E. 1986b. Isothermas de Adsorción de Fósforo en Suelos Argentinos II. Aplicabilidad de las isothermas e interrelación de sus parámetros con variables de suelo y planta. *Ciencia del Suelo*, (2): 118-124.
- Mendoza, R.E. 1986c. Isothermas de Adsorción de Fósforo en Suelos Argentinos III. Relación entre la capacidad reguladora de fosfato del suelo y la eficiencia de aplicación de fósforo para el crecimiento. *Ciencia del Suelo*,(2): 185-191.

- Olsen, S.R., Khasawneh, F.E. 1980. Use and Limitations of Physical-Chemical Criteria for Assessing the Status of Phosphorus in Soils. *In*: F.E. Khasawneh et al. (Editor). The Role of Phosphorus in Agriculture. ASA, CSSA, SSSA, Madison WI, pp. 361-410.
- Sanchez, P.A. & Uehara, G. 1980. Management considerations for acid soils with high phosphorus fixation capacity. *In*: The Role of Phosphorus in Agriculture (Eds.: Khasawneh, F.E., E.C. Sample and E.J. Kamprath) Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy. Pp. 471-514
- Schulthess C.P. & D.L. Sparks. 1991. Equilibrium-based Modeling of Chemical Sorption on Soil and Soil Constituents. *In*: B.A. Stewart (Editor) *Advances in Soil Science*(16): 121-163
- Sharpley, A.N.; S.J. Smith. 1983. The distribution of phosphorus forms in virgin and cultivated soils and potential erosion losses. *Soil Sci. Am J.*, 47: 581-586.
- Silva Rossi, M. M. 2004. Disponibilidad y eficiencia de absorción de fósforo en el cultivo de trigo, de fertilizantes fosfatados, en distintas mezclas con urea en un suelo del sur de la Provincia de Santa Fe. Tesis de Maestría Facultad de Agronomía y Veterinaria, Universidad Nacional de Río Cuarto, Córdoba.
- Silva Rossi, M.M., A. Rollán, O.A. Bachmeier. 2008. Adsorción de fósforo en suelos de la región pampeana Argentina. XXI Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Potrero de los Funes (SL). Actas Pp: 21.
- Sparks D. 1985. Kinetics of ionic reactions in clay minerals and soils. *Advances in Agronomy*. Vol. 38, pp. 231-266.
- Sparks D. 1995. *Environmental Soil Chemistry*. Ch. 5: Sorption phenomena in soil. Academic Press San Diego, USA, pp. 99-139.
- Sposito, G 1994. *Chemical equilibria and kinetics in soils*. Oxford University Press, New York. 268 pp.
- Tiessen, H; Stewart, J.W.B. & Cole, C.V. 1984. Pathways of phosphorus transformations in soils of differing pedogenesis. *Soil Sci Soc Am. J.*, 48: 853-858.
- Tiessen, H. 1991. Characterisation of soil phosphorus and its availability in different ecosystems. *Trends in Soil Science*, 1: 83-99.
- Tiessen, H.; J.O Moir. 1993. Characterization of available P by sequential extraction. *Soil Sampling and Methods of Analysis*. *In* M. R. Carter (Editor) Canadian Society of Soil Science: 75:85
- Tiessen, H.; J.W.B. Stewart 1994. Innovative Soil Phosphorus Availability Indices: Assessing Organic Phosphorus. *In*: *Soil Testing: Prospect for Improving Nutrient Recommendations*, SSSA Special Publication 40: 143-162.

## CAPÍTULO 2

### PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS SUELOS ESTUDIADOS, RELACIÓN CON LA PRODUCTIVIDAD DE LOS CULTIVOS

#### PRINCIPIOS GENERALES DE ADSORCIÓN DE FÓSFORO

La adsorción es el proceso mediante el cual las sustancias químicas reactivas se unen a las superficies de los sólidos. Las partículas pequeñas, como los minerales de arcilla, poseen una gran superficie específica por lo que físicamente tienden a tener una alta capacidad de adsorción. Estos procesos físicos muchas veces están acompañados de reacciones químicas, que provocan la precipitación del fósforo de la solución del suelo en compuestos con distinto grado de solubilidad, conocidos como procesos de quimioadsorción.

Al igual que lo que ocurre con otros compuestos químicos, a medida que el fósforo es adsorbido, se observan relaciones no lineales entre las cantidades retenidas y presentes en solución, las uniones que se producen con las superficies sólidas poseen distintos niveles de energía, la cual disminuye a medida que se van ocupando los distintos sitios de adsorción (McGechan *et al.*, 2002).

Los procesos de adsorción de fósforo son complejos, ya que se produce una combinación de varios mecanismos, dependientes del tiempo de contacto, algunos ocurren en forma casi instantánea, mientras que otros son más lentos y pueden llevar al fósforo al interior de las partículas (McGechan *et al.*, 2002), resultando en compuestos de menor disponibilidad.

De acuerdo a la reacción y el tipo de producto resultante, el fósforo va a constituir diferentes compartimentos de acuerdo a su solubilidad o “pooles”, los cuales incluyen al fósforo orgánico, en solución, adsorbido rápidamente en sitios superficiales, adsorbido o depositado por procesos más lentos, y diversas formas de fósforo precipitado. La cantidad de fósforo en cada pool en un momento dado, depende de la historia de fertilización fosfatada y del tiempo transcurrido desde la aplicación del fertilizante (Hartikainen, 1991). El término P lábil es comúnmente utilizado para representar las fracciones más solubles, que se encuentran disponibles para el crecimiento vegetal, el cual comprende el fósforo en solución, adsorbido en sitios superficiales y no se incluye el adsorbido en reacciones lentas (McGechan *et al.*, 2002). En la actualidad, existen numerosos métodos analíticos para cuantificar las distintos compuestos fosfatados en el suelo: Bray & Kurtz (1945), Mehlich (1984), Olsen *et al.* (1954), P extractable en agua (Sissingh, 1971), cuantifican la cantidad de P que pasa a la solución del suelo por disolución de compuestos precipitados y/o la reversibilidad de los procesos de adsorción, los cuales se pueden representar por isotermas de adsorción. El trazado de estas isotermas va a estar fuertemente influenciado, de acuerdo a lo observado por Hartikainen (1991), por la historia y dosis fertilización fosfatada en los siete años previos al trazado de las mismas. Estas observaciones hacen referencia a la importancia que posee el manejo e historia de fertilización realizada en el corto plazo sobre los parámetros que determinan la disponibilidad del nutriente en el suelo: cantidad, capacidad e intensidad.

Las cantidades de P presentes en distintos compuestos, que son obtenidas por los distintos métodos analíticos, se pueden relacionar con los pooles de P, tales como los que se encuentran adsorbidos a la superficie de las partículas por procesos de adsorción rápidos y reversibles o varias categorías de P adsorbido sobre la superficie en procesos más lentos. La mayoría de estos procedimientos analíticos se basan en el agregado de soluciones extractivas a muestras de suelo, para recuperar los distintos compuestos fosfatados. En general, soluciones más fuertes extraen compuestos con mayor energía de unión o adsorbidos en procesos más lentos, con menor grado de disponibilidad. Muchos de estos métodos son utilizados comúnmente para recomendar dosis de fertilizantes, ya que relacionan las cantidades extraídas con la fracción disponible, en muchas condiciones

asumir que la fracción extractable representa a la disponible, puede llevar a errores si no se ha evaluado previamente la disponibilidad. La cantidad de P disponible en un pool se puede asociar al  $Q_{max}$ , resultante de las isothermas de adsorción simples de Langmuir, en donde este valor representa la cantidad de P máxima adsorbida en los procesos de adsorción rápidos los cuales pueden ser reversibles por diferentes vías. Se observan situaciones en las que se identifican dos pools de P disponible, los cuales se identifican por distintos  $Q_{max}$  ( $Q_{max1}$ ,  $Q_{max2}$ ) cada uno con distinta energía de unión ( $k_1$ ,  $k_2$ ) representados por isothermas de Langmuir de doble sitio (Sparks, 1995). Ryden *et al.* (1977) informa valores de adsorción máxima con tres componentes ( $Q_{max1}$ ,  $Q_{max2}$  y  $Q_{max3}$ ), cada uno con su coeficiente de energía de adsorción ( $k_1 \dots k_3$ ), en donde los dos primeros componentes representan la adsorción química y el tercer componente una adsorción física, la cual depende de períodos de tiempo más largos.

## **FACTORES QUE INFLUYEN EL GRADO DE ADSORCIÓN**

El grado en que un suelo adsorbe P, depende del tipo de suelo, tiende a ser alto en suelos con una alta proporción de partículas finas y por lo tanto de alta superficie específica, como los minerales de arcilla y óxidos. Los compuestos coloidales orgánicos, proporcionan sitios para la adsorción de P (De Willigen *et al.* 1982; Eghball *et al.*, 1996). Los suelos que contienen altas proporciones de óxidos de hierro y/o aluminio, poseen altas capacidades buffer y de adsorción (Bowden *et al.*, 1977). Una relación inversa entre la capacidad buffer y la de adsorción se observó en distintos suelos de la región pampeana por Bachmeier (2001) y Silva Rossi (2004), lo cual indicaría la naturaleza disponible del fósforo adsorbido. Otro importante factor ambiental es la reacción de pH (Barrow, 1984), el cual influye sobre los mecanismos iónicos de adsorción.

La materia orgánica reduce la tasa lenta de adsorción de P por inhibición en la cristalización de óxidos de aluminio (Borggaard *et al.*, 1990). De acuerdo a estos autores,



la materia orgánica tiene poca o nula influencia sobre la reversibilidad de los procesos de adsorción.

## **OBJETIVOS**

En este capítulo se cumplimentará el objetivo específico:

- b. Determinar el efecto de las distintas propiedades edáficas sobre el rendimiento de los cultivos de trigo, soja y maíz.

## **DISEÑO EXPERIMENTAL Y MÉTODOS ANALÍTICOS**

Los estudios se realizaron sobre muestras de suelos recolectadas en el año 2006 en los siguientes suelos: Argiudol típico (La Chispa, Santa Fe), Hapludol típico (Teodelina, Santa Fe) y Haplustol éntico (Canals, Córdoba), pertenecientes a ensayos de larga duración del CREA Sur de Santa Fe e IPNI Cono Sur, implantados en la campaña 2000/01, con un diseño en bloques con parcelas completamente aleatorizadas, en lotes bajo siembra directa y con la misma rotación de cultivos (trigo/soja; maíz) y con una historia agrícola continua de 7, más de 60 y 41 años respectivamente, al iniciarse los ensayos. Los tratamientos de fertilización se realizan anualmente sobre las mismas parcelas, en líneas a la siembra del cultivo. En este trabajo se evaluaron las parcelas testigo sin aplicación de fósforo y la parcela fertilizada, en la cual todos los años se aplicó una dosis un 10% mayor a la extracción esperada de acuerdo al rendimiento objetivo, promediando una dosis anual de fósforo de  $34 \text{ kg ha}^{-1}$ . En ambos tratamientos la aplicación de nitrógeno y azufre fue suficiente para cubrir los requerimientos de acuerdo a las expectativas de rendimiento.

A modo de control, se incluyeron muestras de dos suelos, un Argiudol típico (La Chispa, Santa Fe), con más de 50 años de historia agrícola, con aplicaciones promedio de fósforo en los últimos 20 años del 50% de la cantidad exportada por los cultivos, al que se denominó AT-Bajo P, y un suelo Hapludol típico (Santa Isabel, Santa Fe) con tres años de historia agrícola, el cual había sido reservado como centro de parición de un tambo, por lo cual hay un gran aporte de abonos orgánicos, a este suelo se lo denominó HT-Alto P.

Los tres Grandes Grupos de suelos estudiados representan una gran superficie del área evaluada, la cual abarca el sudeste de la provincia de Córdoba, en los departamentos Marcos Juárez, Unión, Juárez Celman y Roque Sáenz Peña. En ellos, sobre un total aproximado de 2.633.000 ha, los suelos Argiudoles típicos ocupan 559.000 ha, los Hapludoles típicos 143.000 ha y los Haplustoles énticos 608.000 ha, estos representan el 21,2; 5,4 y 23,1 % de la superficie total de estos departamentos (INTA, 1993). En el sur de la provincia de Santa Fe, en los departamentos General López, Caseros y Constitución, sobre un total de 1.823.000 ha, los Argiudoles típicos ocupan aproximadamente 736.000 ha y los Hapludoles típicos 451.000 ha, lo cual representa el 40,4 y 24,7 % de la superficie total (Mosconi *et al.*, 1981). En total representan 2.487.000 ha, el 56% de la superficie total antes mencionada.

## **CARACTERIZACIÓN INICIAL DEL SUELO**

En cada uno de los sitios experimentales, se realizó una caracterización de las propiedades físicas y químicas del suelo.

Las muestras de suelo se secaron al aire a una temperatura inferior a 35° C, para evitar alteraciones físico químicas (Tan, 1996), se tamizaron por malla de 2 mm para su posterior análisis. Todos los análisis se realizaron por triplicado.

## DETERMINACIONES POR HORIZONTES

En cada una de las parcelas se tomaron muestras de suelo de los primeros 20 cm del horizonte A, con barreno hasta completar una muestra compuesta de cuarenta sub-muestras. En cada una de ellas se realizaron las siguientes determinaciones:

- a) Determinación de la granulometría a través del método de la pipeta (Day, 1986).
- b) Reacción de pH con electrodo de vidrio en una suspensión agua-suelo 1:1 (v/v).
- c) Materia orgánica por el procedimiento de Walkley y Black (Nelson *et al.*, 1982) y fraccionamiento físico en lábil y estable (Andriulo *et al.* 1991).
- d) Capacidad de intercambio cationico (C.I.C), por desplazamiento de los cationes adsorbidos y saturación del complejo de intercambio con  $\text{NH}_4^+$ , empleando  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1 M, pH 7 (Summer *et al.*, 1996)
- e) Se realizaron determinaciones de fósforo extractable, con el método Bray y Kurtz1 (Bray *et al.*, 1945). Al cual se refiere como fósforo disponible (Pdisp).

Para las determinaciones de fósforo, se utilizó el método del paramolibdato de amonio en presencia de ácido sulfúrico, con tartrato de antimonio y potasio como catalizador, y reducción del ácido ascórbico, por lectura espectrofotométrica a 890 nm de longitud de onda, según el método de Murphy *et al.* (1962).

## CARACTERIZACIÓN DEL FÓSFORO EN EL HORIZONTE A

A fin de lograr una mejor caracterización del fósforo del suelo de los ensayos se realizaron las siguientes determinaciones en el horizonte superficial:

### ISOTERMAS DE ADSORCIÓN, CAPACIDAD BUFFER MÁXIMA

La capacidad de adsorción de fósforo se determinó a través del trazado de isotermas de adsorción. Para ello se agregó a muestras de suelo soluciones de concentración creciente en fósforo (0, 3, 6, 10, 15, 20, 25, 30 y 50 mg P/L). Para preparar las soluciones de fósforo se disolvió  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en  $\text{KCl}$   $2 \mu\text{M}$ , y tres gotas de tolueno para disminuir la actividad microbiana.

A 2,5 g de suelo seco al aire y tamizado con tamiz de 2 mm se le agregó 25 ml de solución  $\text{KCl}$   $2 \mu\text{M L}^{-1}$  con las distintas concentraciones de fósforo y se agitó durante 24 horas; después de éste período se centrifugó a 3000 r.p.m. por 7 minutos; sobre el sobrenadante se determinó la concentración de fósforo. Las isotermas se realizaron por triplicado y a  $25^\circ \text{C}$  de temperatura (Silva *et al.*, 1997).

### ECUACIÓN DE LANGMUIR

$$Q = \frac{Q_{\max} \times k \times C}{(1 + k \times C)} \quad (2.1)$$

La variable  $C$ , es la concentración de P en solución, en equilibrio con el P adsorbido ( $Q$ ). Este se calculó a partir de la diferencia entre lo adicionado y lo remanente en solución.

En el modelo anterior  $Q_{max}$ , representa el valor de  $Q$  al cual la función se aproxima asintóticamente cuando  $C$  tiende a un valor arbitrariamente alto (máximo de adsorción), y  $k$  expresa el valor de pendiente inicial de la relación, y está relacionado a la energía involucrada en el proceso de desorción/adsorción (Sposito, 1994).

Con los parámetros obtenidos de la isoterma se estimó la capacidad buffer máxima (CBM) a través de la siguiente relación (Kuo, 1991).

$$CBM = Q_{max} \times k \quad (2.2)$$

Esta relación surge de la isoterma de adsorción de Langmuir, definiendo la capacidad buffer como:

Capacidad Buffer =  $\frac{\partial Q}{\partial C}$  por lo cual,

$$\frac{\partial Q}{\partial C} = \frac{\partial}{\partial C} \left( \frac{Q_{max} \times k \times C}{(1 + k \times C)} \right) = \frac{(1 + k \times C) \times \frac{\partial}{\partial C} (Q_{max} \times k \times C) - Q_{max} \times k \times C \times \frac{\partial}{\partial C} (1 + k \times C)}{(1 + k \times C)^2}$$

$$\frac{(1 + k \times C) \times Q_{max} \times k - Q_{max} \times k \times C \times k}{(1 + k \times C)^2} = \frac{Q_{max} \times k + Q_{max} \times k \times k \times C - Q_{max} \times k \times k \times C}{(1 + k \times C)^2}$$

$$Capacidad Buffer = \frac{\partial Q}{\partial C} = \frac{Q_{max} \times k}{(1 + k \times C)^2}$$

Desde la ecuación final, el denominador tiene como mínimo valor aproximado 1, ya que como  $k$  y  $C$  son variables positivas, esta cantidad siempre va a ser mayor que la unidad. Desde lo cual se concluye que la Capacidad Buffer tendrá, como máximo, el valor del producto  $Q_{\max} \times k$  (Serenio, 2004 com. pers.).

La energía de retención de P, está representada por el valor de  $k$ , el cual además de evaluarse en la porción inicial de la isoterma, se evaluará en cada uno de los segmentos de la curva, para determinar los cambios que se puedan producir en la energía de retención de este nutriente.

Numerosos investigadores usaron la ecuación de Lagmuir de doble sitio de adsorción, para describir datos de sorción en adsorbentes en los que es posible diferenciar dos grupos de sitios con distinta afinidad por el adsorbato:

$$Q = \frac{Q_{\max 1} \times k_1 \times C}{(1 + k_1 \times C)} + \frac{Q_{\max 2} \times k_2 \times C}{(1 + k_2 \times C)} \quad (2.3)$$

Donde los subíndices identifican la adsorción máxima y la constante de energía para sitios de alta y baja afinidad, respectivamente (Sparks, 1995).

En cada una de las dosis de fósforo aplicadas se controla el valor de pH del sobrenadante, ya que variaciones de pH interfieren en la adsorción de fosfato por las partículas del suelo (Schulthess *et al.*, 1991).

Así, en cada tramo de la isoterma se determinó la capacidad buffer para distintos tramos de la curva.

## ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS

Los resultados se analizaron ajustando a modelos de regresión no lineal, análisis de varianza, para identificar diferencias entre medias (LSD Fisher), análisis multivariado de componentes principales, como método descriptivo del comportamiento de las variables y su asociación con las con los valores de los distintos parámetros evaluados, y correlaciones parciales de Pearson, para evaluar el grado de asociación entre las variables. Estos análisis se realizaron con el programa InfoStat (Di Rienzo *et al.*, 2005), CoPlot y CoStat.

## RESULTADOS ANALÍTICOS

En la Tabla 2.1, se detallan los valores de pH, fósforo disponible (Pdisp), evaluado con el extractante Bray y Kurtz1, materia orgánica (MO) total, estable y lábil, capacidad de intercambio catiónico (C.I.C.) y contenidos de arena, limo y arcilla, del primer horizonte para cada uno de los suelos y tratamientos.

Tabla 2.1 Valores de pH, Pdisp, MO, C.I.C, arena, limo y arcilla, en cada uno de los suelos, tratamientos y error estándar de las mediciones.

Suelo	Hapludol típico						Haplustol éntico						Argiudol típico					
	Sin P	E.E.	Con P	E.E.	Alto P	E.E.	Sin P	E.E.	Con P	E.E.	Sin P	E.E.	Con P	E.E.	Bajo P	E.E.		
pH (1:1)	6,2	0,05	6,0	0,06	5,8	0,05	6,1	0,13	5,8	0,09	5,6	0,03	5,3	0,13	6,1	0,04		
Pdisp (mg kg <sup>-1</sup> )	8,1	1,13	14,5	2,97	108,6	1,54	10,7	0,32	25,9	2,41	12,2	2,91	28,3	1,34	8,1	0,21		
M.O. Total (g kg <sup>-1</sup> )	29,9	0,29	25,6	0,25	37,2	0,05	20,6	0,12	26,1	0,54	29,6	0,18	27,2	0,19	22,7	0,02		
M.O. Estable (g kg <sup>-1</sup> )	26,3	0,23	24,1	0,20	27,4	0,09	19,9	0,08	23,7	0,39	25,3	0,17	26,4	0,22	21,1	0,01		
M.O. Lábil (g kg <sup>-1</sup> )	3,6	0,06	1,5	0,08	9,8	0,04	0,7	0,04	2,4	0,15	4,3	0,14	0,8	0,03	1,6	0,01		
C.I.C. (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	14,1				17,5				13,2				17,2		16,6			
Arena (g kg <sup>-1</sup> )	502				516				648				318		360			
Limo (g kg <sup>-1</sup> )	326				292				224				454		414			
Arcilla (g kg <sup>-1</sup> )	172				192				128				228		226			

En la Tabla 2.2, se observan los tenores de fósforo disponible (Pdisp) para cada uno de los suelos y tratamientos.

Tabla 2.2. Fósforo disponible (Pdisp) en cada suelo y tratamiento. Letras distintas indican diferencia mínima significativa. Test LSD Fisher ( $p < 0,05$ ) y error estándar

Suelo	Tratamiento	Pdisp (mg kg <sup>-1</sup> )		E.E.
Hapludol típico	Alto P	108,8	A	1,54
	Con P	14,5	C	2,97
	Sin P	8,1	C	1,13
Haplustol éntico	Con P	25,9	B	2,41
	Sin P	10,7	C	0,32
	Con P	28,3	B	1,34
Argiudol típico	Sin P	12,2	C	2,91
	Bajo	8,1	C	0,21

Como se observa en la tabla 2.2, la diferente historia fertilización en el Hapludol típico (Con y Sin P), no produjo diferencias significativas en la disponibilidad del nutriente y los tenores de Pdisp por Bray1 en los tratamientos sin fertilizar son iguales en los tres suelos.

## CAPACIDAD MÁXIMA DE ADSORCIÓN

En la Figura 2.1, se observa que no hubo variaciones en la reacción de la solución suelo:fósforo aplicado, por el cual el pH no afectó la adsorción de fosfato con las distintas dosis aplicadas.



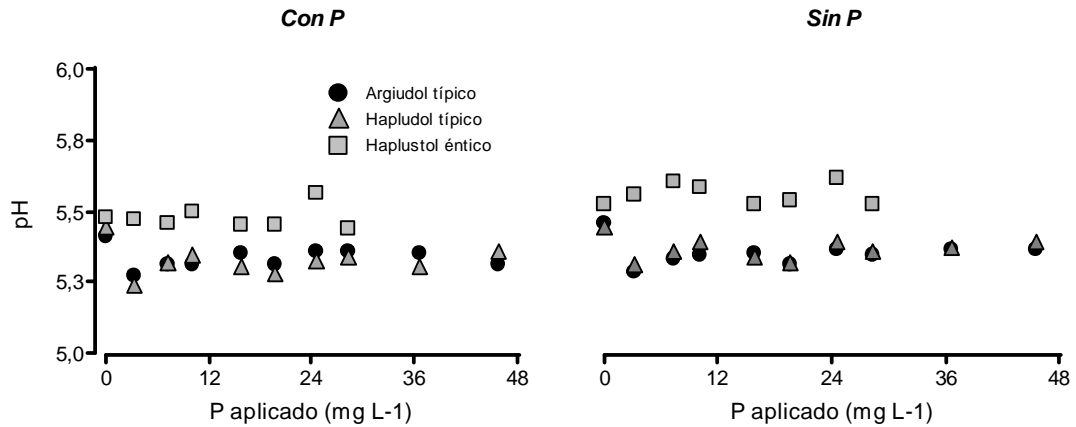


Figura 2.1: Reacción de pH en la solución de adsorción para cada uno de los suelos y tratamiento evaluados.

## ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE LANGMUIR

Los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción se ajustaron al modelo de Langmuir simple (Sposito, 1994) y doble sitio (Sparks, 1995).

### LANGMUIR SIMPLE

Con los datos obtenidos, se trazó la isoterma de adsorción de Lagmuir, a través de la ecuación (2.1), con el programa CoPlot y CoStat:

$$Q = \frac{Q_{\max} \times k \times C}{(1 + k \times C)}$$

En las Figuras 2.2, 2.3, 2.4 y 2,5, se observan las isotermas de adsorción, para los tres suelos y tratamientos.

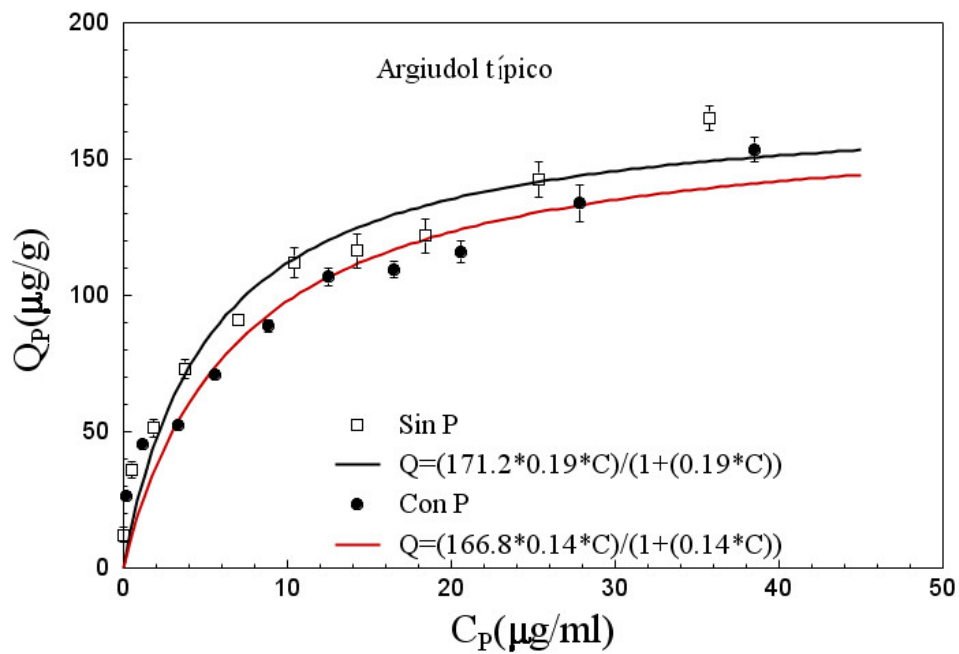


Figura 2.2: Isothermas de adsorción de Langmuir para el Argudol típico, las barras corresponden a un error estándar menor al 5%

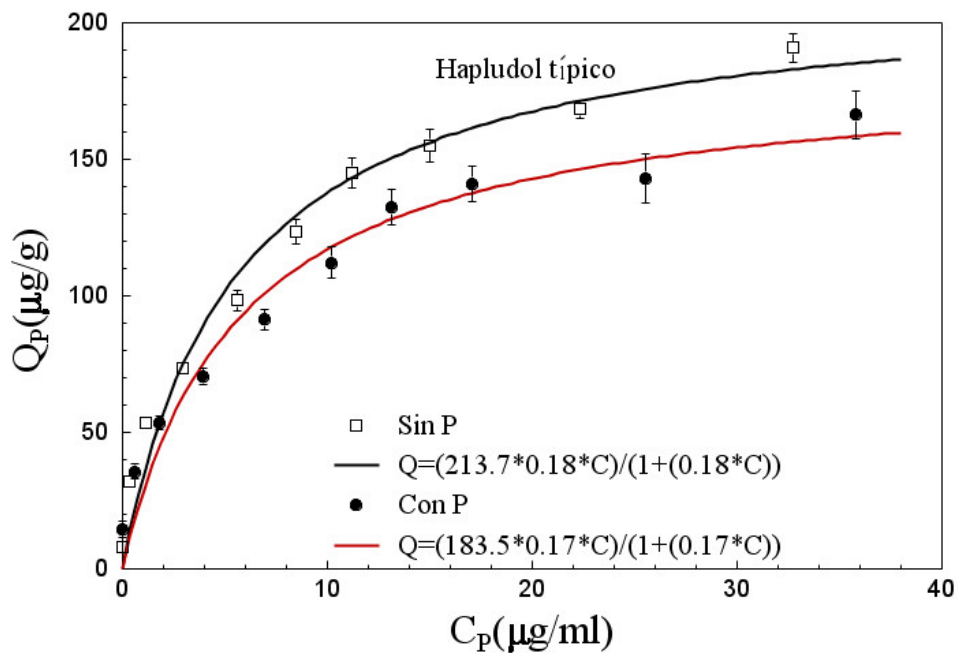


Figura 2.3. Isothermas de adsorción de Langmuir para el Hapludol típico, las barras corresponden a un error estándar menor al 5%

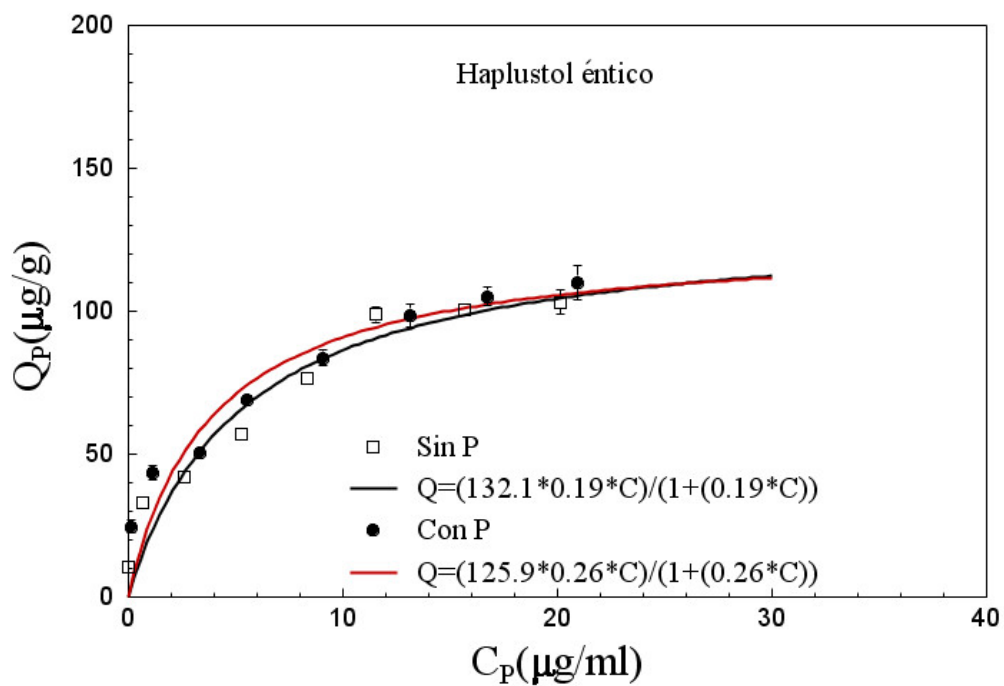


Figura 2.4: Isotermas de adsorción de Langmuir para el Haplustol éntico, las barras corresponden a un error estándar menor 5%

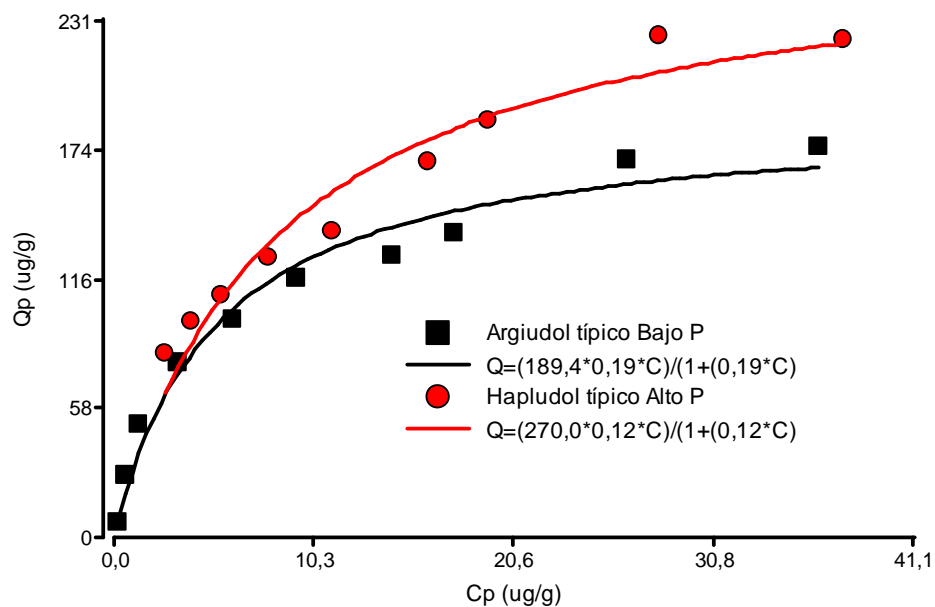


Figura 2.5. Isotermas de adsorción de Langmuir para el Argiudol típico Bajo P y Hapludol típico Ato P.

En la Tabla 2.3, se observan los parámetros del modelo y la capacidad buffer máxima (CBM).

Tabla 2.3 Parámetros del modelo de Langmuir simple, capacidad máxima de adsorción (Qmax), energía de retención (k) capacidad buffer máxima (CBM), fósforo disponible (Pdisp), en cada suelo y tratamiento.

Suelo	Tratamiento	Pdisp (mg kg <sup>-1</sup> )	Qmax (mg kg <sup>-1</sup> )	k	CBM
Argiudol típico	Sin P	12,2	170,1	0,19	32,3
Argiudol típico	Con P	28,3	166,0	0,14	23,2
Argiudol típico	Bajo P	8,1	189,4	0,19	36,0
Haplustol éntico	Sin P	10,7	131,2	0,19	24,9
Haplustol éntico	Con P	25,9	125,6	0,26	32,6
Hapludol típico	Alto P	108,6	270,0	0,12	32,4
Hapludol típico	Sin P	8,1	211,5	0,19	40,2
Hapludol típico	Con P	14,5	181,1	0,18	32,6

## LANGMUIR DOBLE SITIO DE ADSORCIÓN

A partir de los datos obtenidos, se trazó la isoterma de adsorción de Lagmuir, a través de la ecuación (2.3), usando los programas CoPlot y CoStat:

$$Q = \frac{Q_{\max 1} \times k_1 \times C}{(1 + k_1 \times C)} + \frac{Q_{\max 2} \times k_2 \times C}{(1 + k_2 \times C)} \quad (2.3)$$

En las Figuras 2.6, 2.7, 2.8 y 2.9, se observan las isotermas para los tres suelos y tratamientos.

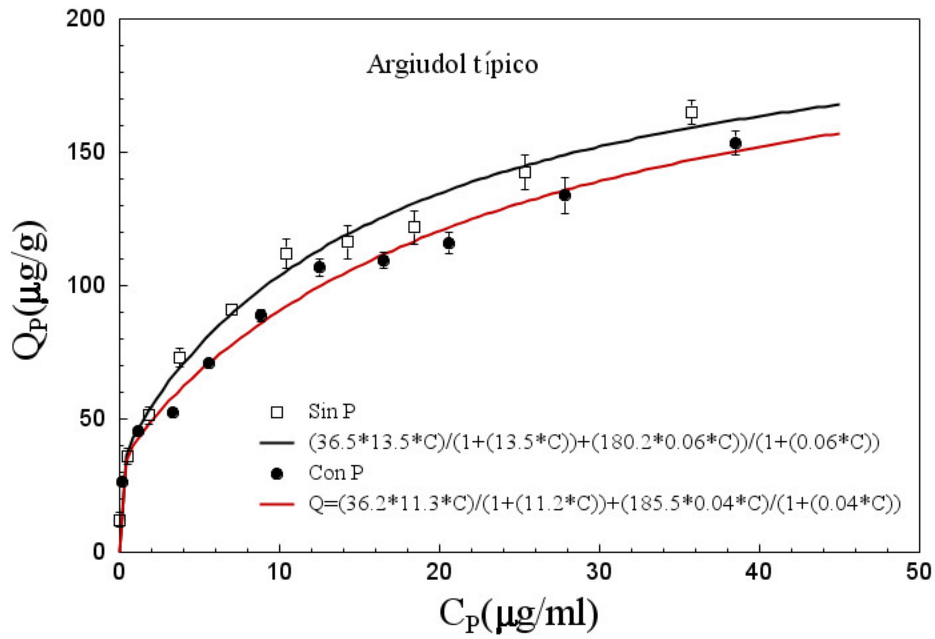


Figura 2.6: Isothermas de adsorción de Langmuir doble sitio para el Argiudol típico, las barras corresponden a un error estándar del 5%.

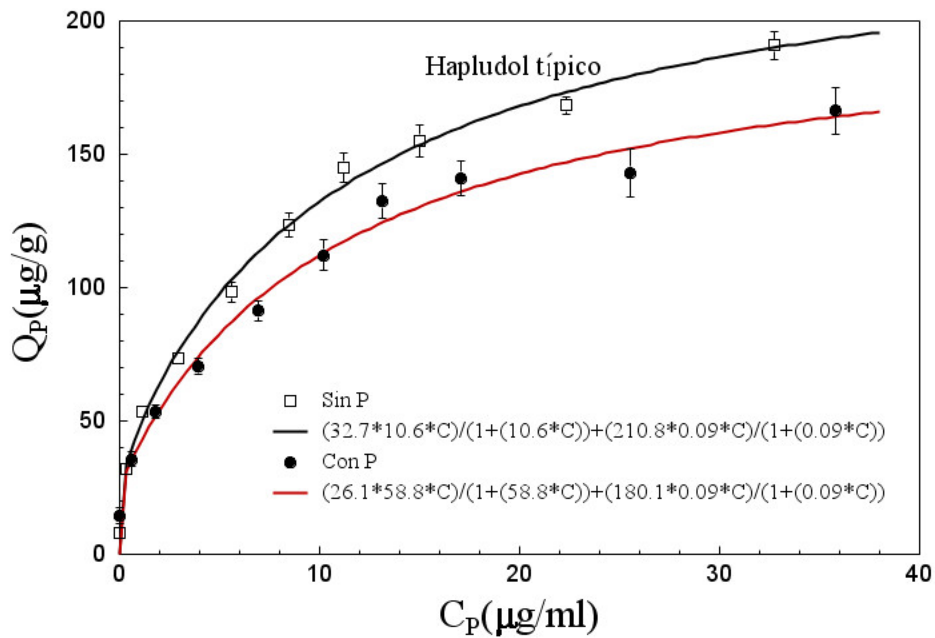


Figura 2.7: Isothermas de adsorción de Langmuir doble sitio para el, Hapludol típico, las barras corresponden a un error estándar del 5%.

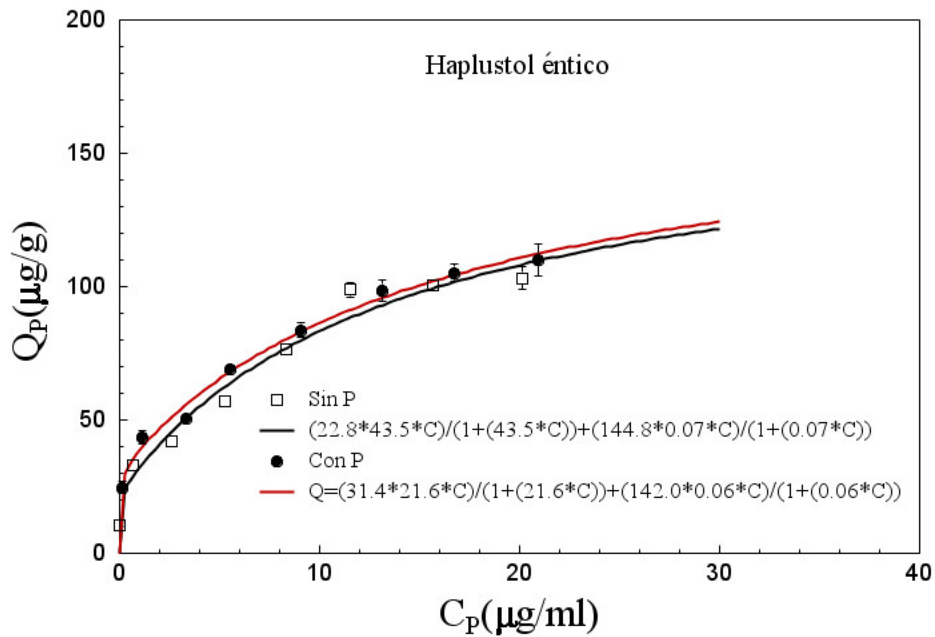


Figura 2.8: Isotermas de adsorción de Langmuir doble sitio para el Haplustol éntico, las barras corresponden a un error estándar del 5%

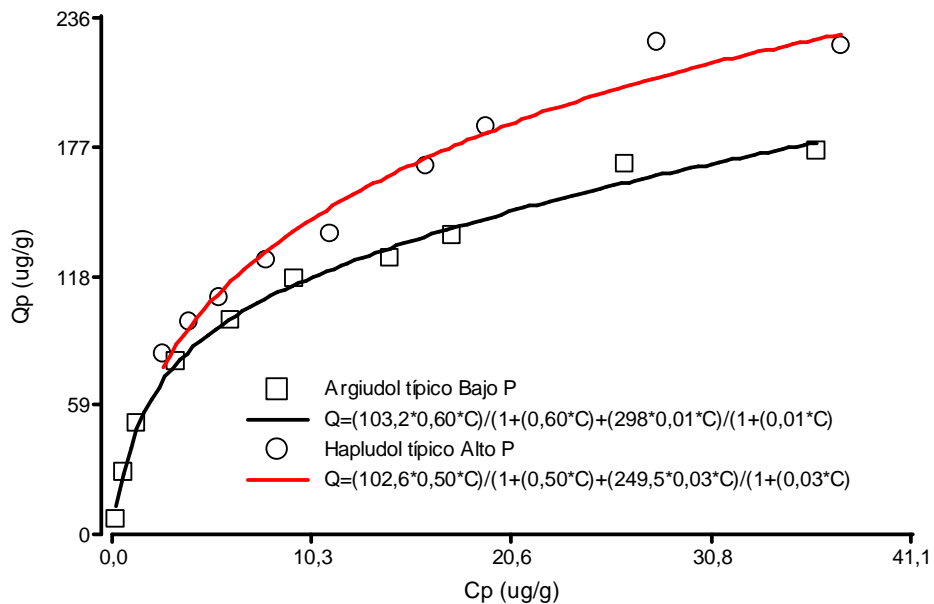


Figura 2.9: Isotermas de adsorción de Langmuir doble sitio para el Hapludol típico Alto P y Argiudol típico Bajo P.

En la Tabla 2.4, se observan los parámetros del modelo y la capacidad buffer máxima (CBM).

Tabla 2.4 Parámetros del modelo de Langmuir doble sitio, capacidad buffer máxima, fósforo disponible, en cada suelo y tratamiento.

Suelo	Tratamiento	Pdisp (mg kg <sup>-1</sup> )	Langmuir doble sitio					
			Qmax <sub>1</sub>	k <sub>1</sub>	CBM <sub>1</sub>	Qmax <sub>2</sub>	k <sub>2</sub>	CBM <sub>2</sub>
Argiudol típico	Sin P	12,2	36,2	11,3	409,1	185,5	0,04	7,4
	Con P	28,3	36,5	13,5	492,8	180,2	0,06	10,8
	Bajo P	8,1	103,2	0,6	61,92	298,0	0,01	2,98
Haplustol éntico	Sin P	10,7	22,8	43,5	991,8	144,8	0,06	8,7
	Con P	25,9	31,4	21,6	678,2	142,0	0,07	9,7
Hapludol típico	Alto P	108,6	102,6	0,5	51,3	249,5	0,03	7,5
	Sin P	8,1	32,7	10,6	346,6	210,8	0,09	19,2
	Con P	14,5	26,1	58,8	1534,7	180,1	0,09	16,2

Si bien ambos modelos representan adecuadamente los procesos de adsorción en todos los suelos y tratamientos, el ajuste al modelo doble sitio describe con mayor precisión el efecto del tratamiento en los primeros tramos de la curva, donde diferencia los valores de la energía de retención ( $k_1$ ) y permite identificar dos pools de fósforo, por lo cual se opta continuar el análisis con el ajuste a este modelo.

En la Figura 2.10 se observa un análisis de componentes principales, en el cual se relacionan los valores de los parámetros del modelo de Langmuir doble sitio de adsorción con los parámetros edáficos evaluados (pH, materia orgánica total, lábil, estable y fósforo disponible) para cada uno de los suelos y tratamientos. Este análisis, con los dos primeros componentes (CP<sub>1</sub> y CP<sub>2</sub>) explicó el 74,8 % de la variabilidad observada.

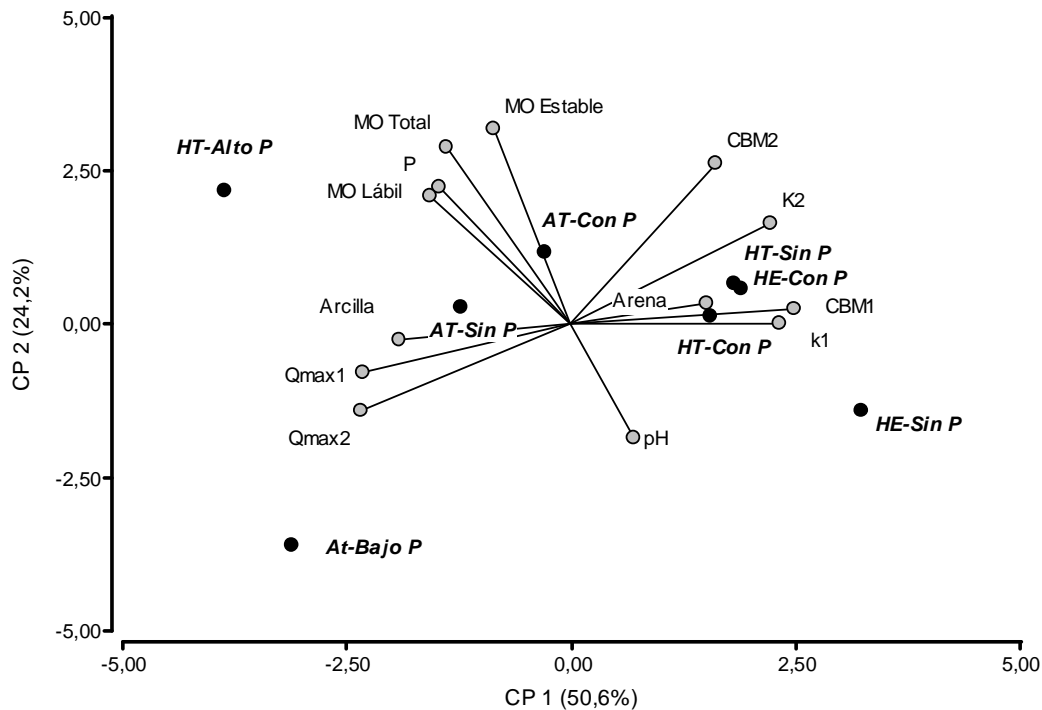


Figura 2.10: Biplot para la relación entre las variables edáficas y los parámetros del modelo Langmuir doble sitio, para los suelos HT-AltoP: Hapludol típico alto P, HT-Con P: Hapludol típico con P, HT-Sin P: Hapludol típico sin P, AT-BajoP: Argiudol típico bajo P, AT-Con P: Argiudol típico con P, AT-Sin P: Argiudol típico sin P, HE-Con P: Haplustol éntico con P, HE-Sin P: Haplustol éntico sin P.

El Argiudol típico, en ambos tratamientos y el Hapludol típico alto fósforo son los suelos con mayor  $Q_{max}$ , tanto en el primer como en el segundo tramo de la isoterma y poseen los mayores tenores de materia orgánica en todas sus fracciones. Los Haplustoles énticos y Hapludoles típicos con y sin P son los suelos con mayor capacidad buffer máxima en el primer tramo de la isoterma ( $CBM_1$ ) y mayor energía de retención de fósforo en los dos tramos ( $k_1$  y  $k_2$ ). En la Figura 2.10, se observa una asociación negativa entre los tenores de arcilla, la capacidad buffer máxima y energía de retención en el primer tramo de la isoterma. Para corroborar la existencia de estas asociaciones, se realizó un análisis de correlaciones (Tabla 2.5).



Tabla 2.5 Coeficientes correlación/probabilidades de Pearson, entre los parámetros de suelo. Nivel de significancia \*\*\*  $p < 0,001$ , \*\*  $p < 0,05$ , \*  $p < 0,10$ .

Variable	Pdisp	Qmax <sub>1</sub>	k <sub>1</sub>	CBM <sub>1</sub>	Qmax <sub>2</sub>	k <sub>2</sub>	CBM <sub>2</sub>
Pdisp (Bray1)	1	0,13	0,22	0,17	0,37	0,53	0,94
Qmax <sub>1</sub>	0,58	1	0,02	2,30E-03	2,60E-04	4,30E-03	0,04
k <sub>1</sub>	-0,49	-0,80**	1	3,70E-05	2,00E-02	0,06	0,24
CBM <sub>1</sub>	-0,54	-0,90***	0,98***	1	2,70E-03	0,01	0,11
Qmax <sub>2</sub>	0,37	0,95***	-0,79**	-0,90**	1	1,60E-04	0,01
k <sub>2</sub>	-0,26	-0,88	0,68*	0,81	-0,96***	1	1,60E-03
CBM <sub>2</sub>	0,03	-0,74	0,47	0,60	-0,84**	0,91***	1
pH	-0,26	0,05	0,45	0,32	-0,01	-0,09	-0,40
MO total	0,78	0,34	-0,37	-0,40	0,20	-0,18	0,10
MO estable	0,54	0,05	-0,25	-0,21	-0,04	0,09	0,38
MO lábil	0,85***	0,53	-0,41	-0,49	0,37	-0,39	-0,17
Arena	0,12	-0,28	0,56	0,53	-0,48	0,49	0,31
Arcilla	0,06	0,46	-0,68*	-0,67*	0,63*	-0,62*	-0,40

Como se observa en la Tabla 2.5, la Qmax<sub>1</sub> tiene una alta correlación negativa con la CBM<sub>1</sub> y la energía de adsorción (k<sub>1</sub>), esto indica que cuando se incrementa la cantidad de fósforo adsorbido en el primer sitio de adsorción menor es la energía con la cual se retiene en el nutriente en el suelo. La capacidad máxima de adsorción en el primer sitio posee una correlación positiva con la capacidad máxima de adsorción en el segundo tramo, por lo cual el tamaño de los dos pools está directamente correlacionado. Los suelos con mayores valores de Qmax<sub>1</sub> van a retener el nutriente con baja energía cuando las cantidades totales adsorbidas son altas (Qmax<sub>2</sub>), también menor va a ser la energía (k<sub>2</sub>), estos resultados coinciden con los determinados por Bachmeier (2001), en suelos Haplustoles típicos del centro de Córdoba con distinta historia agrícola, lo cual indica la naturaleza lábil del fósforo adsorbido. La variación de fósforo por Bray1 no afectó los parámetros de la isoterma, pero estuvo relacionado a los tenores de materia orgánica lábil, lo cual de acuerdo a lo observado por Tiessen (1991). Un mayor contenido de materia orgánica de bajo peso molecular puede incrementar la disponibilidad de fósforo y el suministro a los cultivos.

De los dos parámetros que determinan la capacidad buffer ( $Q_{max}$  y  $k$ ) en el primer tramo, las variaciones de la capacidad buffer dependen en mayor medida de la energía de retención que de la cantidad adsorbida, con la cual hay una correlación positiva muy alta (0,98) y negativa con  $Q_{max}$  (-0,90). Lo mismo se observó en el segundo tramo de la isoterma.

En el primer tramo de la isoterma, los mayores tenores de arcilla se asociaron negativamente con mayores energías de retención y capacidad buffer máxima ( $k_1$  y  $CBM_1$ ) y en el segundo tramo, al incrementar el tenor de arcilla se incrementó la capacidad máxima de retención de fosfato ( $Q_{max_2}$ ), con menor energía de retención ( $k_2$ ).

## **RENDIMIENTO DE LOS CULTIVOS**

### **RENDIMIENTOS POR SUELO Y TRATAMIENTO**

Para cada uno de los suelos y tratamientos con y sin aplicación de fósforo, se evaluó la variación de rendimientos en los distintos cultivos de la rotación: trigo, soja de segunda y maíz, de las campañas 2004-2005 y 2005-2006, respectivamente, coincidiendo la última campaña con el año de extracción de las muestras de suelo.

En la tabla 2.6 se observan los valores medios para los rendimientos del cultivo de maíz en los distintos suelos y tratamientos.

Tabla 2.6: Valores medios de rendimiento de maíz, para los distintos suelos y tratamientos. Comparaciones LSD Fisher.

Suelo y tratamiento	Tratamiento		Media
	Con P	Sin P	
Argiudol típico	13558	12548	13053
Hapludol típico	9886	9046	9466
Haplustol éntico	13770	10837	12066
Media	12381	11203	
Valores de <i>p</i> y diferencia mínima significativa			
Fuente	<i>P</i>		<i>d.m.s.</i>
Suelo	<0,0001		487
Tratamiento	<0,0001		397
Suelo x Tratamiento	0,006		688

Las diferencias observadas en el cultivo de maíz, se explican por un efecto de interacción entre el tipo de suelo y tratamiento de fertilización; estas variaciones se observan con mayor claridad en la Figura 2.11.

Los mayores rendimientos, se observaron en los suelos Argiudol típico y Haplustol éntico, con historia de aplicación de fósforo. En todos los suelos la historia de fertilización manifestó diferencias positivas de rendimiento.

En la tabla 2.7, se observan los valores medios para los rendimientos del cultivo de trigo en los distintos suelos y tratamientos, donde Las diferencias observadas se explican por un efecto del suelo y tratamiento de fertilización, y también se presentan en la Figura 2.11.

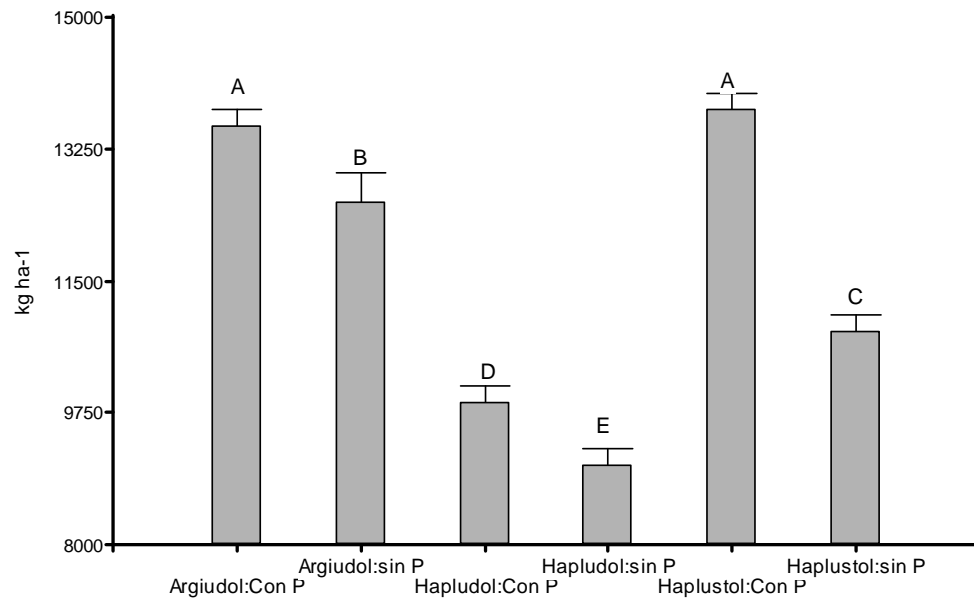


Figura 2.11. Valores medios de rendimiento de maíz, para cada suelo y tratamiento. Letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) al Test LSD Fisher.

Tabla 2.7: Valores medios de rendimiento de trigo, para los distintos suelos y tratamientos. Comparaciones LSD Fisher.

Suelo y tratamiento	Tratamiento		Media
	Con P	Sin P	
Argiudol típico	6354	4304	5329
Hapludol típico	5476	4092	4784
Haplustol éntico	3683	1636	2660
Media	5171	3801	
Valores de $p$ y diferencia mínima significativa			
Fuente	$P$		$d.m.s.$
Suelo	<0,0001		714
Tratamiento	<0,0001		552
Suelo x Tratamiento	0,5059		1074

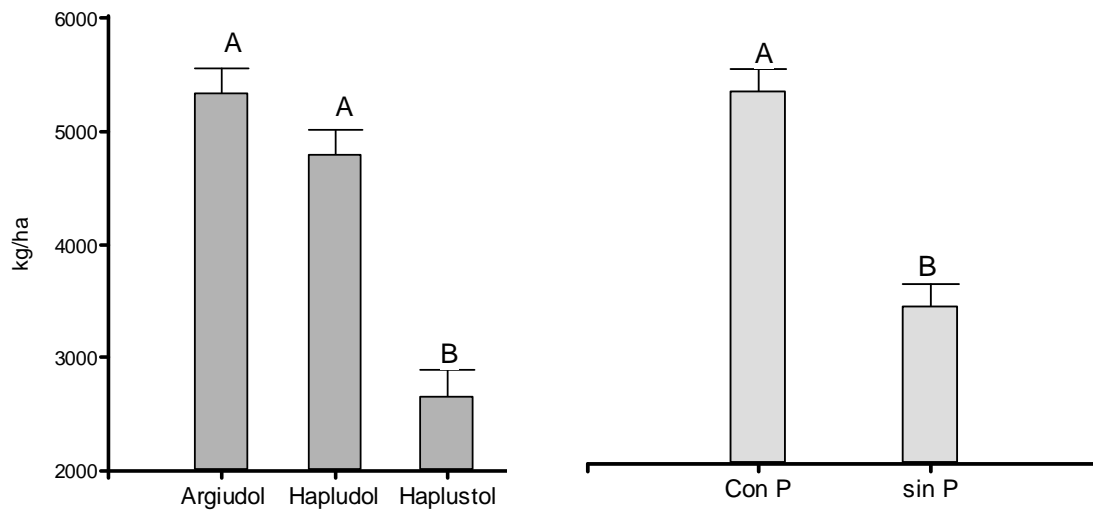


Figura 2.12: Valores medios de rendimiento de trigo, para cada suelo y por tratamiento de fertilización. Letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) Test LSD Fisher.

En el cultivo de trigo, los mayores rendimientos se alcanzaron en los suelos Argiudoles y Hapludoles típicos y siempre fue mayor cuando hubo aplicación e historia previa de fertilización fosfatada.

En la tabla 2.8, se observan los valores medios para los rendimientos del cultivo de soja de segunda en los distintos suelos y tratamientos.

Tabla 2.8: Valores medios de rendimiento de soja de segunda, para los distintos suelos y tratamientos. Comparaciones LSD Fisher.

Suelo y tratamiento	Tratamiento		
	Con P	Sin P	Media
Argiudol típico	3518	3784	3651
Hapludol típico	3351	3026	3188,5
Haplustol éntico	3136	2825	2981
Media	3335	3243	

Valores de <i>p</i> y diferencia mínima significativa		
Fuente	<i>P</i>	<i>d.m.s.</i>
Suelo	<0,0001	181
Tratamiento	<0,0001	148
Suelo x Tratamiento	0,0057	256

Las diferencias observadas en el cultivo de soja de segunda también se explican por un efecto de interacción entre el tipo de suelo y tratamiento de fertilización (Figura 2.13).

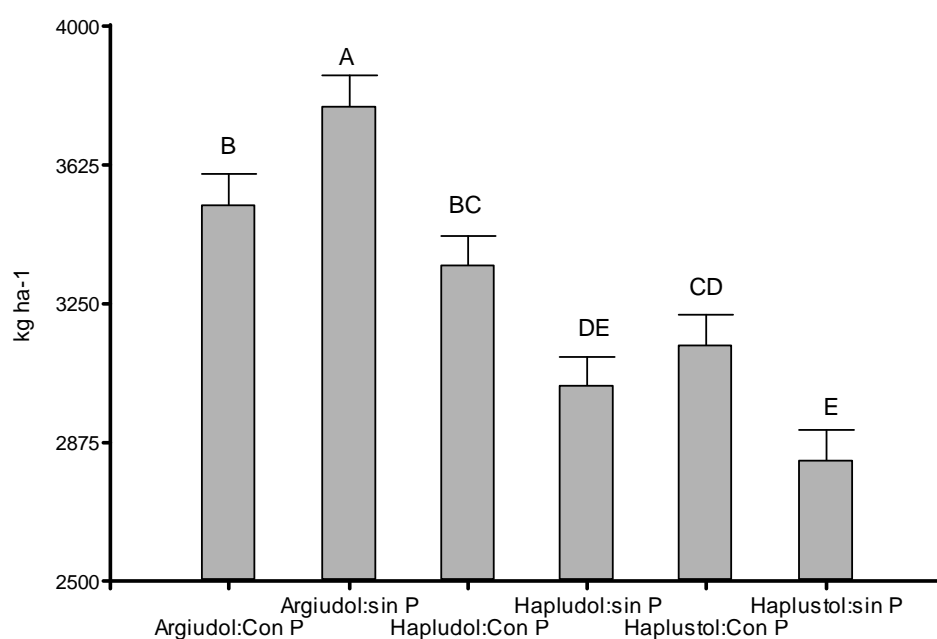


Figura 2.13. Valores medios de rendimiento de soja de segunda, para cada suelo y tratamiento. Letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ), Test LSD Fisher.

El mayor rendimiento de soja de segunda, se obtuvo en el Argiudol típico sin historia previa de fertilización fosfatada, en segundo lugar se ubicó este mismo suelo con fertilización fosfatada y el Hapludol típico con el mismo tratamiento, diferenciándose en este suelo del tratamiento sin fertilización previa, al igual que lo observado en los Haplustoles énticos.

## RELACIÓN ENTRE LOS PARÁMETROS DEL SUELO Y EL RENDIMIENTO DE LOS CULTIVOS

Se realizó un análisis multivariado de componentes principales para describir las relaciones entre la producción de los distintos cultivos y las propiedades físicas químicas del suelo evaluado; los resultados se observan en el biplot de la Figura 2.14.

El análisis de componentes principales, explicó el 80,3 % de la variabilidad total, el primer componente es responsable de la mayor proporción de la variabilidad y en esta dirección se incrementa el vector rendimiento de trigo y soja de segunda; el vector rendimiento de maíz varía en función del segundo componente (28,8%). Los rendimientos de soja y trigo se asociaron a la cantidad de fósforo adsorbida ( $Q_{max_1}$ ) en el primer tramo de la isoterma de Langmuir doble sitio y a los tenores de arcilla, lo cual se observa por el ángulo agudo entre los vectores, por otro lado no hubo asociación entre la producción de estos cultivos y la disponibilidad de fósforo por Bray1 ( $P_{disp}$ ), capacidad buffer máxima ( $CBM_1$ ,  $CBM_2$ ) y tenores de materia orgánica, ángulo recto entre los vectores. Los tenores de arena, la reacción de pH y la energía de retención de fósforo en el primer tramo de la isoterma ( $k_1$ ), presentaron una asociación negativa con el rendimiento de estos cultivos, ángulo plano entre los vectores.

El rendimiento de maíz presentó una asociación positiva con la disponibilidad de fósforo por Bray1 ( $P_{disp}$ ), no mostró asociación con la granulometría del suelo ni con la cantidad de fósforo adsorbido en los distintos tramos de la isoterma y se asoció negativamente con el pH y la energía de retención de fósforo en el segundo tramo de la isoterma.

Para corroborar y establecer la importancia relativa de cada una de estas propiedades físicas y químicas sobre el rendimiento de los cultivos, se realizó un análisis de correlaciones (Tabla 2.9).

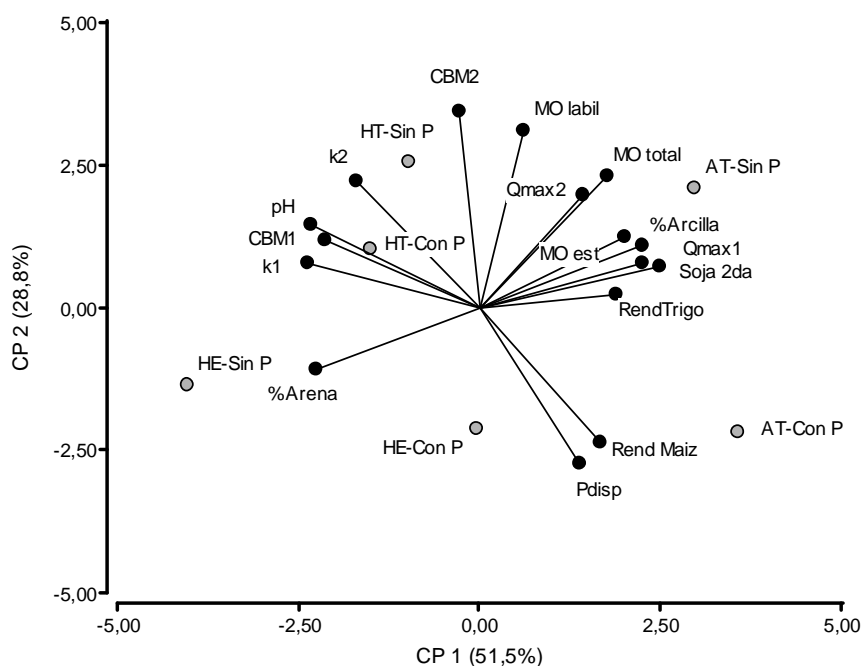


Figura 2.14: Biplot para la relación entre las variables suelos, tratamientos, rendimiento de los cultivos y parámetros físico químicos del suelo (HT-AltoP: Hapludol típico alto P, HT-Con P: Hapludol típico con P, HT-Sin P: Hapludol típico sin P, AT-BajoP. Argiudol típico bajo P, AT-Con P: Argiudol típico con P, AT-Sin P: Argiudol típico sin P, HE-Con P: Haplustol éntico con P, HE-Sin P: Haplustol éntico sin P).

Tabla 2.9 Coeficientes correlación de Pearson, entre los parámetros de suelo y rendimiento de los cultivos. Nivel de significancia \*\*\*  $p < 0,001$ , \*\*  $p < 0,05$ , \*  $p < 0,10$ .

Variable	Trigo	Maíz	Soja 2da
Trigo	1		
Maíz	0,20	1	
Soja 2da	0,53	0,53	1
Pdisp	0,49	<b>0,83**</b>	0,26
Qmax <sub>1</sub>	0,36	0,55	<b>0,97***</b>
k <sub>1</sub>	-0,66	<b>-0,71*</b>	<b>-0,72*</b>
CBM <sub>1</sub>	-0,65	-0,66	-0,58
Qmax <sub>2</sub>	0,11	0,16	<b>0,79*</b>
k <sub>2</sub>	-0,15	<b>-0,90***</b>	-0,59
CBM <sub>2</sub>	0,12	-0,73	0,07
pH	-0,61	<b>-0,83**</b>	<b>-0,78*</b>
MO total	0,55	-0,02	0,70
MO estable	<b>0,80**</b>	0,13	0,64
MO lábil	0,03	-0,33	0,41
Arena	<b>-0,72*</b>	-0,23	<b>-0,88*</b>
Arcilla	<b>0,72*</b>	0,23	<b>0,88*</b>



La variación del rendimiento del cultivo de trigo solo se explicó por la granulometría del suelo, positivamente con los tenores de arcilla y negativamente con arena, lo cual puede fundamentarse en la capacidad de retención hídrica de cada suelo. El rendimiento de maíz se incrementó con el aumento en los tenores de fósforo disponible, evaluado con el extractante Bray y Kurtz1 y estuvo negativamente afectado por el incremento de la energía de retención de fósforo, con mayor proporción en el segundo tramo de la isoterma de Langmuir de doble sitio ( $k_2$ ) y con el pH del suelo. La producción de soja estuvo directamente relacionada a la capacidad máxima de retención de fósforo, en mayor proporción en el primer tramo de la isoterma ( $Q_{max_1}$   $r = 0,97$ ) y a los tenores de arcilla y se afectó, al igual que en el cultivo de maíz, con el incremento en la energía de retención de fósforo en el primer tramo de la isoterma ( $k_1$ ), ya que ésta correlaciona negativamente con  $Q_{max_1}$  (Tabla 2.5) y la reacción de pH. Esta relación positiva entre el rendimiento del cultivo de soja de segunda y el tamaño del primer “pool” labil de fósforo del suelo, puede estar explicando la falta de respuesta a la fertilización fosfatada o respuesta negativa en el Argiudol típico, se puede explicar por la alta disponibilidad de fósforo, en las parcelas de ambos tratamientos, lo cual no se refleja en los tenores de fósforo extractable con el método Bray y Kurtz1.

## CONCLUSIONES

La capacidad máxima de adsorción de fósforo, se describe adecuadamente por el modelo de Langmuir doble sitio de adsorción. En los suelos con mayores tenores de arcilla la energía de retención de fósforo en los dos tramos de la isoterma ( $k_1$  y  $k_2$ ) es menor, y capacidad buffer máxima en el primer tramo ( $CBM_1$ ), e incrementaron la capacidad de retención en el segundo tramo ( $Q_{max_2}$ ).

La disponibilidad de fósforo por Bray1, se relaciona positivamente con el rendimiento de maíz aunque no con el de los otros cultivos. El rendimiento de maíz al igual que el de soja de segunda disminuyó con el aumento de la energía de retención de

fósforo ( $k_1$  y  $k_2$ ) y la disminución en la reacción de pH del suelo, ya que los menores valores de pH afectan los mecanismos iónicos de adsorción, por aumentar las cargas eléctricas positivas incrementando la energía de retención (Barrow, 1984). Se identificó al menos dos pooles de fósforo disponible, caracterizados por los dos sitios de adsorción, en donde una mayor capacidad de retención de fósforo en cada uno de los pooles, se asoció positivamente con el rendimiento de soja, esto indica la naturaleza lábil de los pooles de fósforo adsorbido. La labilidad de los mismos también quedó de manifiesto con la relación inversa entre energía de retención ( $k$ ) y capacidad de adsorción, por lo cual los suelos con mayor  $Q_{max}$ , en los dos sitios de la isoterma poseen menor energía de retención ( $k_1$  y  $k_2$ ). La variación en la capacidad de retención de fósforo y su energía no se relaciona con los tenores de fósforo disponible evaluado con el extractante Bray y Kurtz1, por lo cual este método de extracción de fósforo, en las condiciones evaluados, no fue sensible a los cambios en la disponibilidad del nutriente, producto de las variaciones ambientales entre sitios experimentales e historia de fertilización fosfatada.

## BIBLIOGRAFÍA

- Andriulo, A; J. Galantini; E. Pecorari, E. Torioni. 1991. La materia orgánica del suelo, en la región pampeana Argentina. Un método de fraccionamiento por tamizado. Informe técnico N° 250. INTA.17.
- Bachmeier O. A. 2001. Procesos de adsorción y transporte de nutrientes por difusión en el suelo de la Región Central de la Provincia de Córdoba. Tesis de Doctorado Facultad de Ciencias Químicas Universidad Nacional de Córdoba.
- Barrow, N.J. 1984. Modelling the effects of pH on phosphate sorption by soils. *Journal of Soil Science*, 35, 283-297.
- Black, C.A. 1965 (Editor). *Methods of soil analysis, Part 2*. ASA, SSSA, Madison, WI. pp.1003-1009.
- Borggaard S.; J.P. Jorgensen; J.P. Moberg; B. Raben-Lange. 1990. Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides in sandy soils. *Journal of Soil Science*, 41, 443-449.
- Bowden J.W.; A. Posner; J. Quirk. 1977. Ionic adsorption on variable charge mineral surface. Theoretical-charge development and titration curves. *Australian Journal of soil Research*, 15 121-136.
- Bray, R.H., and L.T. Kurtz. 1945. Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils. *Soil Sci.* 59: 39-45.
- Day P.R. 1986. Particle fractionation and particle-size analysis- *In*: C.A. Black (Editor) *Methods of Soil Analysis, (Part I, pp 545-567)*. ASA and SSSA, Madison WI, USA. 948 pp.
- De Willigen P.; P.A.C. Raats,R.G. Geritse. 1982. transport and fixation of phosphorus in acid, homogeneous soils, II Computer simulation. *Agriculture and environment*, 7 161-174.
- Di Rienzo, J.A., C.W.Robledo, M.G. Balzarini, F. Casanoves, L. Gonzalez, M. Tablada, 2005. InfoStat, Software Estadístico Versión 2005.P1.
- Eghball B; G. Binford; D.D. Baltensperger. 1996. Phosphorus movement and adsorption in a soil receiving long-term manure and fertilizer application. *Journal of environmental Quality*, 25 1339-1343.
- Hartikainen H. 1991. Potential mobility of accumulated phosphorus in soils as estimated by indices of Q/I plots and by extractant. *Soil Science*, 152, 204-209.
- INTA, MGRR.1993, Panorama Edafológico de Córdoba, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria – Secretaria Ministerio de Agricultura Ganadería y Recursos Renovables. Plan Mapa de Suelos. Córdoba, 144 pp.
- Knudsen, D., G.A. Peterson, and P.F. Pratt. 1982. Lithium, sodium and potassium. *In*: A.L.Page et al. (Editors). *Methods of soil analysis. Part 2 Chemical and microbiological properties*. Agronomy monograph N° 9 Second Edition. ASA, SSSA, Madison WI, pp 225-246.
- Kuo, S.; Lotse, E.G. 1973. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by haematite and gibbsite. *Soil Science*, 116: 400-406.
- Kuo, S.; Lotse, E.G. 1974. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by lake sediments. *Soil Science of America Proceedings*, 38: 50-54.
- Kuo, S.; 1991. Phosphate buffering and availability in soils. *Trends in Soil Sci.*, 1: 203-213.

- Lanyon, L.E., and W. R. Heald. 1982. Magnesium, calcium, strontium, and barium. *In*: A.L. Page et al. (Editors). Methods of soil analysis. Part 2 Chemical and microbiological properties. Agronomy Monograph N° 9, Second Edition. ASA, SSSA, Madison WI. pp 247-262.
- McGechan, M.B., D.R. Lewis. 2002 Sorption of phosphorus by Soil, Part 1: principles, Equations and Models. Biosystems Engineering, 82 819, 1-24.
- Melich A. 1984. A modification of melich 2 extractant. *Communications in Soil Science Plant Analysis*, 15 1409-1416
- Mosconi F; Priano L; Hein N; Moscatelli G.; Salazar J.; Gutierrez T.; Cáceres L.; 1981. Mapa de Suelos de la Provincia de Santa Fe. Tomo I.
- Murphy J., J.P. Riley. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chem. Acta*, 27: 31-36.
- Nelson, D.W., and L. E. Sommers. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. *In*: A.L. Page et al. (Editors). Methods of soil analysis. Part 2 2<sup>nd</sup> ed. ASA, SSSA, Madison WI, pp. 539-577.
- Olsen S.R.; C.V. Cole; F.S. watanabe; L.A. Dean. 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. USDA Circ. 939. US government Print Office, Washington, DC.
- Olsen, S.R., Sommers, L.E. 1982. Phosphorus. *In*: A.L. Page et al. (Editors) Methods of Soil analysis, Part 2 2<sup>nd</sup> ed. Chemical and Microbiological Properties. ASA, SSSA, Madison WI, pp. 403-429.
- Ryden J.C., J.K. Syers. 1977. Origin of the labile phosphate pool in soils. *Soil Science* 1238, 353-361.
- Schulthess C.P. & D.L. Sparks. 1991. Equilibrium-based Modeling of Chemical Sorption on Soil and Soil Constituents. *In*: B.A. Stewart (Editor) *Advances in Soil Science*, (16): 121-163.
- Silva Rossi, M. M. 2004. Disponibilidad y eficiencia de absorción de fósforo en el cultivo de trigo, de fertilizantes fosfatados, en distintas mezclas con urea en un suelo del sur de la Provincia de Santa Fe. Tesis de Maestría Facultad de Agronomía y Veterinaria, Universidad Nacional de Río Cuarto, Córdoba.
- Silva, J. R., Faria, J. C., do Carmo, M., Foloni, M. 1997. Capacidade Maxima de Adsorção de Fósforo. Relatório III UFV, Viçosa MG.
- Sissingh H.A. 1971. Analytical technique of the Pw method, used for the assessment of the phosphate status of arable soils in the Netherlands. *Plant and Soil*, 34, 483-486.
- Soil Survey Staff, 2003. Keys to Soil Taxonomy. 9th Edition. United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service. 332 pp. Disponible en: [http://soils.usda.gov/technical/classification/tax\\_keys/](http://soils.usda.gov/technical/classification/tax_keys/) (verificado: 25/09/2009).
- Sparks, D.L. 1985. Kinetics of ionic reactions in clay minerals and soils. p. 231-266. *In* N.C. Brady (ed.) *Advances in Agronomy*, Academic Press, New York.
- Sparks D. 1995. *Environmental Soil Chemistry*. Ch 5 Sorption phenomena in soil. Academic Press San Diego, USA, pp. 99-139.
- Sposito, G 1994. *Chemical equilibria and kinetics in soils*. Oxford university press, New York. 268 pp.
- Summer, M.E. and W.P. Miller. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficient. *In*: D.L. Sparks (Editor) *Methods of Soil Analysis Part 3. Chemical Methods*. Chapter 40. ASA, SSSA, CSSA, Madison WI, pp 1201-1230.
- Tan, K. H. 1996. Sample preparation. *In*: M. Dekker (Editor). *Soil sampling preparation and analysis*. pp 17-26.

Tiessen, H. 1991. Characterisation of soil phosphorus and its availability in different ecosystems. *Trends in Soil Science*, 1: 83-99.

## **CAPÍTULO 3**

# **CINÉTICA DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN**

## **INTRODUCCIÓN**

Como se refirió en el capítulo anterior, los procesos de adsorción y desorción dependen del tiempo de contacto entre el fósforo presente en la solución y las partículas de suelo, estas reacciones a grandes rasgos se pueden dividir en rápidas y lentas. La diferenciación entre procesos de adsorción rápida y lenta, dependen de donde se produzca la adsorción, sobre la superficie de las partículas (rápida) o en el interior de las mismas (lenta). Estos procesos muchas veces son difíciles de diferenciar y se pueden considerar como un continuo (Addiscott *et al.*, 2000). Esta variación en la velocidad de adsorción se atribuye a la existencia de, por lo menos, dos pools de fósforo con distinto grado de disponibilidad, de cada uno de los cuales luego se va a producir la desorción rápida y lenta (Lookman *et al.*, 1995).

## **PROCESOS RÁPIDOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN**

Mucha de la información sobre la velocidad de los procesos de reacción del fósforo en el suelo, provienen de experimentos de adsorción con diversos períodos de tiempo. Por lo general se supone que el fósforo desaparecido de la solución en las primeras 24 horas, se debe a procesos rápidos de adsorción, los cuales son reversibles y se producen sobre la superficie de los sólidos. El fósforo que desaparece de la solución en períodos de tiempo posteriores lo hace por procesos lentos, que no son completamente reversibles (McGechan *et al.*, 2002).

Según Van der Zee *et al.* (1991), la adsorción sobre la superficie de los sólidos ocurre tan rápido que para la mayoría de los propósitos puede considerarse instantánea, produciéndose rápidamente la condición de equilibrio. Staunton *et al.* (1989) plantea que en los procesos rápidos hay un retraso en alcanzar la condición de equilibrio ya que hay un cambio más lento en la interfase sólido/líquido, por el tiempo necesario para la disolución de fósforo y su entrada en contacto con los sitios de adsorción dentro de los agregados de suelos, y esto va a depender del flujo difusivo.

Para modelar estos procesos se ha utilizado durante los últimos años ecuaciones de orden cero, de primer orden, segundo orden, ecuaciones de Elovich, Freundlich y difusión parabólica (Sparks, 1989). En varios casos, algunas de estas ecuaciones describen igualmente la dependencia de estos procesos con el tiempo.

En la desorción de fósforo, la cinética de estos procesos o de disociación de las reacciones puede ser descrita por una serie de ecuaciones de primer orden y/o el mismo tipo de modelos que los usados para describir las cinéticas de adsorción. La heterogeneidad del sistema suelo es el responsable de las variaciones que se observan en la velocidad cuando se describen estos procesos (Loockman *et al.*, 1995).

Sharpley *et al.* (1981), estudiaron la cinética de desorción en períodos cortos de tiempo (1 hora) (proceso reversible de adsorción rápida) como una forma de evaluar los tenores de fósforo que se liberan en suelos agrícolas luego de una lluvia torrencial y pueden ser transportados con el agua de escorrentía. En estos trabajos, encontró un efecto importante del factor de dilución del suelo. Sharpley *et al.* (1982) analizaron los efectos que producen la variación del tiempo, temperatura y de la dilución del suelo durante el período de incubación previo a la desorción, sobre los parámetros que describen la liberación de fósforo y encontraron que estas variables solo afectaban las cantidades inicialmente desorbidas y no los parámetros de la ecuación para el mismo tipo de suelo. El efecto del tiempo y la temperatura fueron descritos por Barrow *et al.* (1975), y la

variación del contenido hídrico o factor de dilución fue explicado por Sharpley *et al.* (1983), a través de interpretar como la difusión determina los procesos de desorción. Así, el fósforo adsorbido rápidamente sobre los sitios superficiales de las partículas, se desorbe a una velocidad que depende del flujo difusivo, el cual depende de la película de agua que rodea e ingresa en el interior de las partículas, por lo cual cuanto mayor es la dilución mayor será el flujo difusivo.

Lookman *et al.* (1995) describieron la cinética de desorción de fósforo con dos ecuaciones de primer orden con dos pools de fósforo,  $Q = P$  adsorbido *sobre* la superficie de las partículas y  $S = P$  adsorbido *dentro* de las partículas en los procesos lentos. El pool más lábil (Q) que se adsorbió sobre los sitios superficiales se libera aproximadamente en 12 horas, lo cual es mucho más lento que lo medido por Sharpley *et al.* (1981). Esto sugiere que el proceso rápido de desorción puede estar limitado por la tasa de difusión.

## PROCESOS LENTOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN

Mucha de la información acerca de los procesos de adsorción lenta, provienen de experimentos con diversos períodos de tiempo. Por lo general, se supone que cualquier disminución del tenor de fósforo en solución luego de 24 horas de contacto suelo:solución se atribuye a procesos de adsorción lentos o de deposición en el interior de las partículas. Las experiencias actuales se pueden clasificar de acuerdo al pH de los suelos. En suelos ácidos, la reacción lenta dominante es un proceso de deposición en forma sólida y cristalina por debajo de la superficie de los sitios de adsorción con óxidos metálicos, y en suelos calcáreos, en cambio, domina el proceso lento de precipitación como hidroxiapatita (MacGechan *et al.*, 2002).

Barrow (1973), demostró con cultivos creciendo en macetas, que el fósforo aplicado recientemente estaba más disponible, que el aplicado cinco meses antes, lo cual se



atribuyó a los procesos de adsorción lenta que convierten el fósforo en formas no disponibles para las plantas. Esta disminución en la disponibilidad con el tiempo de reacción fue evaluada por McLaughlin *et al.* (1977), a través de isothermas de adsorción de Langmuir, las cuales tuvieron un desplazamiento de acuerdo al tiempo de adsorción. La mayor preocupación en el estudio de los procesos de desorción lenta es determinar cual es la proporción de fósforo residual que se encuentra en un estado tal del que puede ser desorbido fácilmente (MacGechan *et al.*, 2002).

Los procesos lentos de adsorción y desorción fueron estudiados por varios autores y ajustados a diferentes modelos. Barrow *et al.* (1974) describen el efecto de los procesos de adsorción lenta a través de una ecuación empírica en la cual evalúan la proporción de fósforo aplicado como fertilizante que queda no disponible en un período de tiempo a una tasa constante y por efecto de la temperatura. Esta ecuación fue combinada con la isoterma de Freundlich por Barrow *et al.* (1975), agregando a la ecuación de Freundlich un factor dependiente de la temperatura. Sharpley (1982) midió la disminución del fósforo recuperado con agua, luego de transcurrido un período de tiempo desde la fertilización, por lo cual las cantidades desorbidas provienen del fósforo adsorbido en la adsorción lenta, también observó una disminución en la cantidad de fósforo desorbido con el incremento de la temperatura de 5° a 25° C, lo que atribuyó a que pueden producirse cambios que disminuyan la estabilidad de óxidos amorfos de hierro, aluminio y compuestos fosfatados precipitados con calcio.

Barrow (1983) desarrolló un modelo que supone que los procesos de adsorción rápidos y reversibles de los sitios de adsorción superficial están acompañados en paralelo de procesos más lentos de deposición en el interior de las partículas, en donde supone que este mecanismo más lento está dado por la difusión en estado sólido. El modelo está representado por una modificación en la ecuación estándar de difusión y determina el coeficiente “S” (cantidad de fósforo adsorbida en los procesos lentos), del cual surge el coeficiente S<sub>max</sub> como la cantidad máxima de fósforo adsorbido en los procesos de reacción lenta.

Chien *et al.* (1980), a través de una modificación en la ecuación de Elovich, obtuvieron un mejor ajuste a los datos experimentales que con isothermas de adsorción o ecuaciones de primer orden para períodos de tiempo variables. La aplicación del modelo de Elovich posee limitaciones, particularmente durante los procesos de adsorción inicial, en los cuales la velocidad de reacción es muy rápida, y luego de períodos de tiempo prolongados (Polyzopoulos *et al.*, 1986).

## OBJETIVOS

En este capítulo, se cumplimentarán los siguientes objetivos generales:

- a. Establecer metodologías aptas para describir la cinética de liberación y de adsorción de fósforo.
- b. Cuantificar los parámetros de adsorción, desorción de fósforo, su cinética y termodinámica, en suelos con distinta historia de fertilización fosfatada.

Y el objetivo específico:

- d. Determinar el efecto de la concentración de fósforo en el suelo, sobre la adsorción, desorción y su cinética.

## MATERIALES Y MÉTODOS

En suelos de la región pampeana existe muy poca información acerca de las cinéticas de adsorción y desorción de fósforo, como así también de la metodología utilizada en su evaluación.

Para evaluar la cinética, tanto de adsorción como de desorción, se emplearon técnicas en *batch* (Sparks, 1985), en las cuales se produce el intercambio entre el P presente en una solución y el adsorbente (suelo); se trabajó en tubos de centrifuga sometidos a agitación. La determinación de P se efectuó sobre el sobrenadante. Como primera medida, se evaluó a) si la determinación de P en el sobrenadante se efectuaría sobre el mismo tubo a diferentes tiempos de agitado y reponiendo la alícuota empleada en la evaluación, para no alterar la relación suelo:solución o b) si se emplearía un tubo para cada tiempo y determinación, por lo cual no habrá necesidad de reponer solución. También, se debió establecer el tiempo mínimo y máximo de lectura, así como los intervalos de lectura. En suelos de La Pampa Hevia *et al.* (1992) utilizaron un tiempo mínimo de contacto suelo solución de 1 hora y uno máximo de 48 h. Para establecer los tiempos de contacto suelo:solución, más adecuados en estas condiciones, se realizó evaluaciones a diferentes intervalos de tiempo, empleando las muestras de los suelos con mayor y menor  $Q_{max}$ , las que corresponden a los suelos Hapludol típico y del Haplustol éntico, en sus tratamientos sin fertilizar respectivamente.

### CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE FÓSFORO

Para determinar la termodinámica de la cinética de adsorción de fósforo, a 2,5 g de suelo seco al aire y tamizado con tamiz de 2 mm se le agregaron 25 ml de solución  $KCl$   $2 \mu M L^{-1}$  con concentraciones de 30, 32 y 16 mg P/l para el Argiudol, Hapludol y Haplustol respectivamente, concentraciones con las cuales se alcanza el 50% de  $Q_{max}$  para cada

suelo. Cada uno de los suelos, con las dosis de P indicadas se sometió a temperaturas de 10°, 25° y 40° C. Se trabajó con este rango de temperaturas para simular los efectos ambientales en condiciones invernales, estivales y aún más extremas.

Las dosis a utilizadas en los experimentos de cinética, se determinaron en aquel rango con el cual se manifestaron diferencias, de acuerdo a la historia previa de fertilización, como aquellas que más afectan la disponibilidad del fósforo aplicado, lo cual ocurrió en el rango bajo de dosis (Silva Rossi *et al.*, 2008), además de asemejarse a situaciones reales de producción. Cuando las dosis son elevadas, cercanas al valor para la obtención del Qmax, las diferencias entre tratamientos no se manifiestan en todos los suelos.

Las muestras de suelo, con soluciones de distinta concentración de fósforo y con el efecto de distintas temperaturas se agitaron, para los dos métodos, con y sin reposición de la solución, a diferentes tiempos 0,5, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 1200 y 2880 minutos a 25° C. Después de cada uno de estos períodos se centrifugó a 3000 r.p.m. por 5 minutos, se tomó una alícuota de la suspensión se traspasó a un tubo de centrifuga de 15 ml y se volvió a centrifugar durante 5 minutos a 3700 r.p.m. para eliminar los restos de partículas en suspensión; de dicha solución se tomó una alícuota para la determinación de la concentración de P y se calculó el remanente en el suelo en cada período. Los tubos en que no se repuso la solución extraída y para los primeros tiempos de agitado, se dejaron con la solución en incubación hasta el final del ensayo, para realizar sobre los mismos los experimentos de desorción y a fin de que no haya diferencia en el tiempo de contacto suelo:solución P, entre los distintos tubos.

## **CINÉTICA DE DESORCIÓN DE FÓSFORO**

Para determinar la cinética de desorción, al finalizar el período máximo de adsorción se centrifugó cada uno de los tubos, se eliminó el sobrenadante y se dejó secar el suelo a 40°C. Esta muestra se sometió a procesos de desorción de fósforo con una solución de KCl  $2 \mu\text{M L}^{-1}$ , en una relación solución suelo de 10:1.

En una primera etapa, se determinó el tiempo de duración del ensayo y los intervalos, para ello se usaron los dos suelos con los cuales se determinó el método de cinética de adsorción y se los sometió a distintos períodos de contacto suelo:solución, 30, 60, 120, 240, 420, 1290, 1900 y 2700 minutos a 25° C: Luego de cada uno de ellos, se realizó centrifugado para separar la solución del suelo y se tomó una alícuota para la determinación de fósforo en la solución.

Una vez establecidos los tiempos del ensayo, se realizaron en los tres suelos y tratamientos experimentos a 10°, 25° y 40° C.

## **MODELOS DE AJUSTE PARA LOS RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN**

### **ECUACIÓN DE FREUNDLICH MODIFICADA**

$$P_{ad} = a \cdot C^{b_1} \cdot t^{b_2} \quad (3.1)$$

En la ecuación (3.1)  $P_{ad}$ : P adsorbido (mg/kg), C: concentración de P en solución de equilibrio (mg/l), t: tiempo de contacto suelo:solución (horas), y  $a$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  constantes que tienen valores específicos para cada suelo (Mendoza, 1989).

La constante  $a$  representa el P adsorbido por unidad de tiempo y de concentración elevada a los exponentes correspondientes  $b_1$  y  $b_2$ . Esta constante  $a$ , se puede utilizar para comparar la adsorción rápida de P en distintos suelos, mientras que  $b_1$  representa el efecto de la concentración a un tiempo constante y  $b_2$  puede ser utilizada para estimar el efecto del tiempo para una determinada concentración inicial (Barrow, 1980).

## ECUACIÓN DE ELOVICH

La ecuación de Elovich modificada fue utilizada por Chien *et al.* (1980) para describir reacciones de primer orden simultáneas de adsorción y desorción de P.

$$C_t = (1/\beta) \ln(\alpha\beta) - 1 (1/\beta) \ln t \quad (3.2)$$

donde  $C_t$  es la concentración de P en solución en el tiempo (t),  $t = 0$  (ordenada al origen),  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes.

Chien *et al.* (1980) demostró que los valores  $\alpha$  fueron independientes del tipo de suelo, cuando la liberación de fósforo fue inducida por resinas de intercambio en varios tipos de suelo cuando se aplicó una fuente de P soluble. En cambio  $\beta$ , varía en función del tipo de fósforo adsorbido y de la fuente de P. El cálculo de estos coeficientes muestra que el producto de  $\alpha$  y  $\beta$  es mucho mayor que la unidad; esto se apoya en asumir que  $\alpha\beta t \gg 1$ , lo cual fue usado en la derivación de la ecuación de Elovich. Las constantes  $\alpha$  y  $\beta$  sólo pueden ser usadas para comparar la tasa de reacción de liberación de P en suelos diferentes. Una disminución de  $\beta$  o un incremento de  $\alpha$ , deberá aumentar la tasa de

reacción. El coeficiente  $\beta$  es un estimador de la intensidad del proceso de adsorción, por lo cual si disminuye su valor su inversa resultará mayor, indicando que se intensifica el proceso de adsorción. Sharpley (1983) concluye que la ecuación de Elovich modificada fue utilizada en modelos de transporte de P soluble con la escorrentía del agua de lluvia. Dado que su valor absoluto es irrelevante, es adecuada para indicar los cambios relativos que se producen entre situaciones experimentales determinadas.

## ECUACIÓN BILINEAL

La cinética de adsorción y desorción de P, fue modelada con SigmaPlot (SPSS Science, 2000) ajustando a un modelo de regresión bilineal. Se desarrolló un modelo que ajusta un primer tramo donde:

$$P_{ad} = a + (b * \text{tiempo}) \quad (3.3)$$

Para tiempo  $< t_i$ , y un segundo tramo, donde:

$$P_{ad} = a + b t_i + d * (t - t_i) \quad (3.4)$$

donde  $a$  y  $b$  son la intercepción y la pendiente respectivamente, de la regresión lineal correspondiente al primer tramo, la constante  $t_i$  es el tiempo al cual finaliza la primera etapa de reacción, y  $d$  es la pendiente de la regresión lineal correspondiente a la segunda etapa. La concentración de  $P_{ad}$  en  $t_i$  es  $P_{ad}t_i = a (b + t_i)$ .

Esta relación surge de despejar en la ecuación (3.4)

$$P = a + (b t_i) + d (t - t_i) \quad (3.5)$$

$$P_{ad} t_i = ab + a t_i + d t - d t_i \quad (3.6)$$

$$\text{Pad } t_i = ab + a t_i - d t_i + dt \quad (3.7)$$

$$\text{Pad } t_i = ab + a t_i - d t_i + d t_i \quad (3.8)$$

$$\text{Pad } t_i = a (b + t_i) \quad (3.9)$$

## ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Las pruebas de normalidad, homogeneidad de variancia y análisis de la variancia de las variables medidas y regresiones no lineales se realizaron con InfoStat (Di Rienzo *et al.*, 2005) y con SigmaPlot (SPSS Science, 2000). Las correlaciones lineales entre variables se establecerán mediante coeficientes de Pearson y análisis multivariado de componentes principales (Di Rienzo *et al.*, 2005).

## EVALUACIÓN DE METODOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN

### CINÉTICAS DE ADSORCIÓN

Muestras de los suelos Hapludol típico y Haplustol éntico, que poseen los mayores y menores valores de  $Q_{max}$ , se sometieron al contacto suelo:solución P, usando como soporte  $KCl\ 2\ \mu M\ L^{-1}$ , en relación 1:10, a 0,5, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 1200 y 2880 minutos de agitado a  $25^{\circ}\ C$ , con y sin reposición de la solución. Los resultados se observan en la Figura 3.1.

Como se observa en la Figura 3.1, después de los 1200 minutos los valores de fósforo en la solución del suelo, son mayores cuando no se repone la alícuota extraída, esto



se puede deber a que con al agregar una fracción de solución con P fresca, se incrementa la adsorción, quizás en sitios de adsorción generados en el proceso experimental.

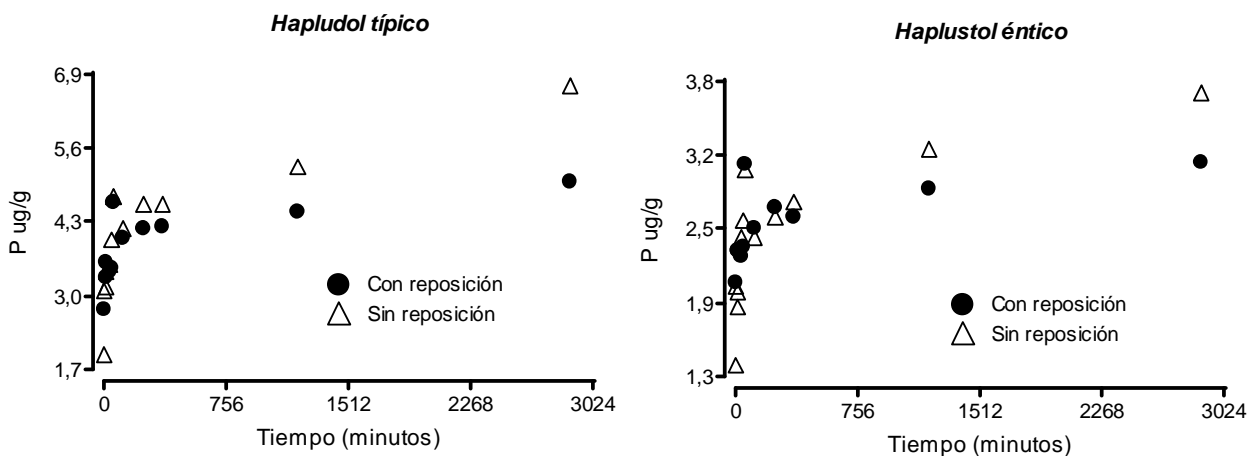


Figura 3.1. Concentración de fósforo en solución, según tiempo de contacto con y sin reposición de la solución fosfatada en un Hapludol típico y Haplustol éntico.

En cuanto al tiempo de contacto suelo:solución, un periodo máximo de 48 hs, de acuerdo a lo empleado por Hevia *et al* (1992), parece insuficiente, como así también muy largo el tiempo mínimo de 1 h ya que en estos suelos, se producen procesos de que involucran una disminución de la concentración del fósforo en solución, en períodos de tiempo mucho más cortos, los cuales son muy marcados en las primeras 6 h y parecen incrementarse a una tasa constante hasta las 48 h donde se finalizó esta evaluación. De acuerdo a estos resultados, se decidió establecer los siguientes tiempos de contacto suelo:solución en los ensayos de adsorción a las tres temperaturas citadas anteriormente: 0,5, 1, 5, 30, 120, 360, 1200, 2880, 4320 y 5760 minutos. Para cada suelo, tratamiento, repetición de campo y tiempo, se realizan tres repeticiones, sobre muestras independientes sin reposición de solución, las cuales una vez cumplido cada tiempo de agitado previsto se dejaron en incubación a la temperatura del ensayo hasta los 5760 minutos, para que no haya diferencias entre los tubos en el tiempo de contacto suelo:solución cuando se usaran en los ensayos de desorción.

## CINÉTICA DE DESORCIÓN

Las muestras utilizadas en evaluar los métodos de adsorción se utilizaron para establecer los tiempos a emplear en los ensayos de desorción. Para ello se centrifugaron los tubos a los cuales no se repuso la solución en la adsorción y se pusieron en contacto con  $\text{KCl } 2 \mu\text{M L}^{-1}$ , en una relación solución suelo de 10:1 y se sometieron a los siguientes tiempos de agitado: 30, 60, 120, 240, 420, 1290, 1900 y 2700 min, al finalizar cada uno se tomó una alícuota y se determinó el P en la solución (Figura 3.2).

En ambos suelos, la velocidad de desorción es muy rápida en los tiempos más cortos y tiende a disminuir a partir de aproximadamente los 1200 minutos. De acuerdo a esto se determinaron los siguientes tiempos de agitado, en los experimentos de desorción para cada una de las temperaturas: 30, 60, 120, 240, 420, 900, 1440, 2880, 4320 y 5760 minutos; al final de los mismos se centrifugó a 3500 r.p.m durante 3 minutos, se tomó una alícuota del sobrenadante y ésta se volvió a centrifugar por un periodo de 5 minutos para evitar que permanezcan partículas en suspensión.

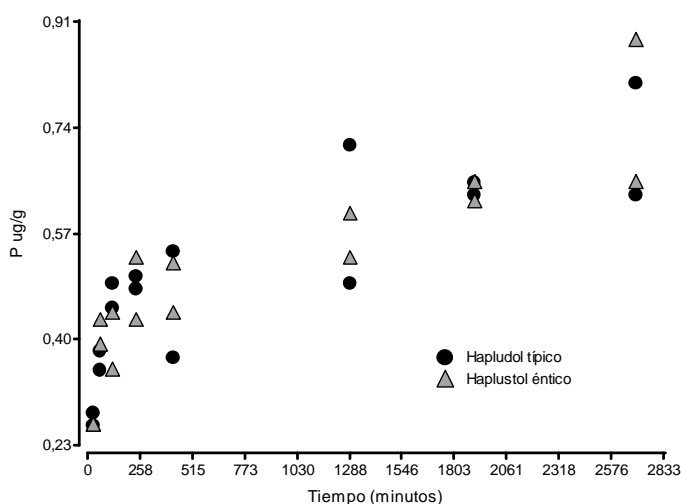


Figura 3.2 Evaluación de los tiempos de desorción en un Hapludol típico y Haplustol éntico.

# RESULTADOS DE LAS CINÉTICAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN

## APLICACIÓN DE MODELOS CINÉTICOS

La descripción de los modelos de cinética se realizó ajustando los resultados analíticos obtenidos a modelos de regresión no lineal. El modelo a utilizar fue aquel cuyos parámetros y sus diferencias son estadísticamente más probables y brindaron la mayor información que permita explicar los procesos observados.

### ECUACIÓN DE FREUNDLICH MODIFICADA:

Recordando la ecuación (3.1):

$$P_{ad} = a \cdot C^{b_1} \cdot t^{b_2} \quad (3.1)$$

En donde  $P_{ad}$ : P adsorbido (mg/kg), C: concentración de P en solución de equilibrio (mg/l), t: tiempo de contacto suelo:solución (horas), y  $a$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  constantes.

La constante  $a$  representa el P adsorbido por unidad de tiempo y de concentración elevada a los exponentes correspondientes  $b_1$  y  $b_2$ , la cual se puede utilizar para comparar la adsorción rápida de P entre distintos suelos,  $b_1$  representa el efecto de la concentración a un tiempo constante y  $b_2$  puede ser utilizada para estimar el efecto del tiempo para una determinada concentración inicial (Barrow, 1980).

Este modelo fue utilizado por Hevia *et al.* (1992) sin obtener un buen grado de ajuste.

Este modelo presenta algunas limitaciones importantes de tener en cuenta, posee dos variables regresoras, concentración de P en la solución de equilibrio (C) y el tiempo (t). El fósforo adsorbido (Pad) resulta de la diferencia entre la dosis de P adicionada y C, al no haber variación en la dosis de P agregado, un parámetro depende exclusivamente del otro.

En la Figura 3.3 se observan las predicciones del modelo de Freundlich, para el Argiudol típico a 10° y 25° C.

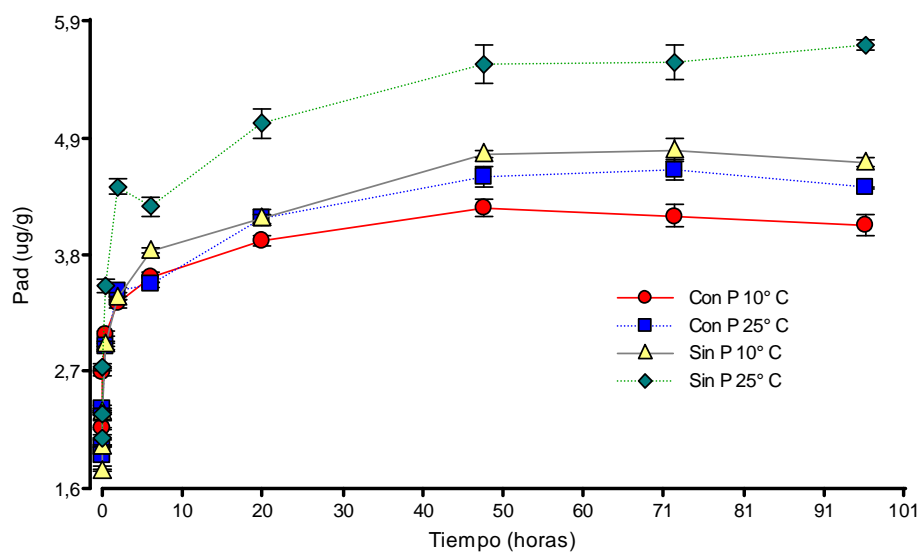


Figura 3.3 Cinética de adsorción del Argiudol típico con y sin P ajustada al modelo de Freundlich.

En la Tabla 3.1 se detallan los parámetros del modelo.

Tabla 3.1. Parámetros del modelo de Freundlich, para la cinética de adsorción de P en el Argiudol típico a 10° y 25° C.

Tratamiento	Temperatura	a	p	b <sub>1</sub>	p	b <sub>2</sub>	p
Con P	10	4,36	0,138	-0,43	0,136	0,11	< 0,0001
	25	93,85	0,0045	-1,62	< 0,0001	0,03	< 0,0001
Sin P	10	2,29	0,0824	-0,08	0,7321	0,11	< 0,0001
	25	15,82	0,2499	-0,79	0,0405	0,06	0,0002

Para los tres suelos y temperaturas evaluadas, los coeficientes del modelo, presentaron una elevada correlación entre sí (valor de  $r > 0,90$ ), positiva entre  $b_1$  y  $b_2$  y negativa entre  $a$ ,  $b_1$  y  $b_2$ , por lo cual su aplicación no resulta estadísticamente válida, ya que no se pueden comparar los coeficientes entre dos situaciones debido a la correlación existente entre los mismos, así un coeficientes pueden adquirir cualquier valor, mientras se mantenga la proporción entre ellos.

## ECUACIÓN DE ELOVICH

La ecuación de Elovich modificada (3.2), utilizada por Chien *et al.* (1980) para describir reacciones de primer orden simultáneas de adsorción y desorción de P.

$$P_{ad} = (1/\beta) \ln (\alpha\beta) - 1 (1/\beta) \ln t \quad (3.2)$$

donde  $P_{ad}$  es la concentración de P adsorbido en el tiempo (t),  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes.

En Haplustoles énticos de La Pampa, Hevia *et al.* (1992), obtuvieron un buen ajuste por lo cual concluyeron que el valor de  $1/\beta$ , puede ser utilizado para comparar suelos entre sí.

En las Figuras 3.4 y 3.5 se muestra el ajuste al modelo de Elovich, de la cinética de adsorción y desorción, para los tres suelos y dos tratamientos a 25°C.

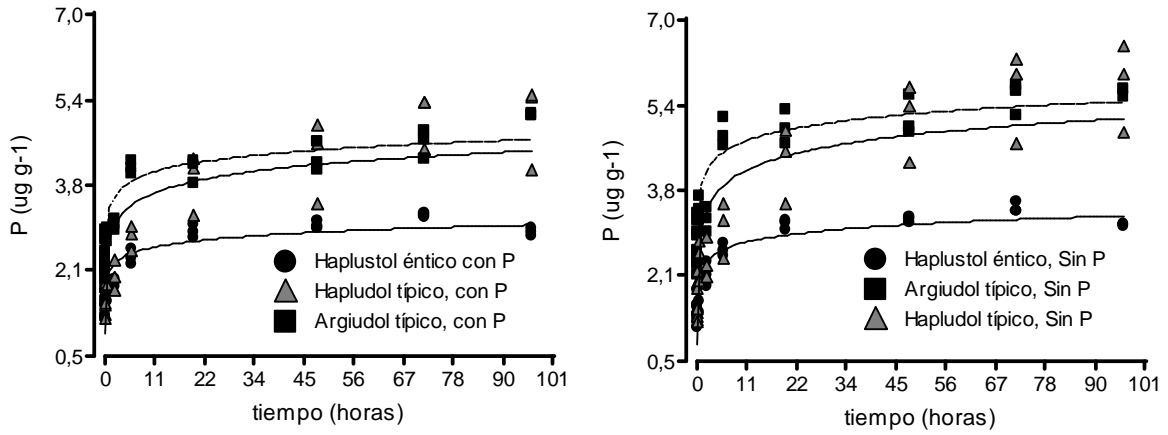


Figura 3.4 Cinética de adsorción de P, ajustada al modelo de Elovich, para los tres suelos y tratamientos a 25° C.

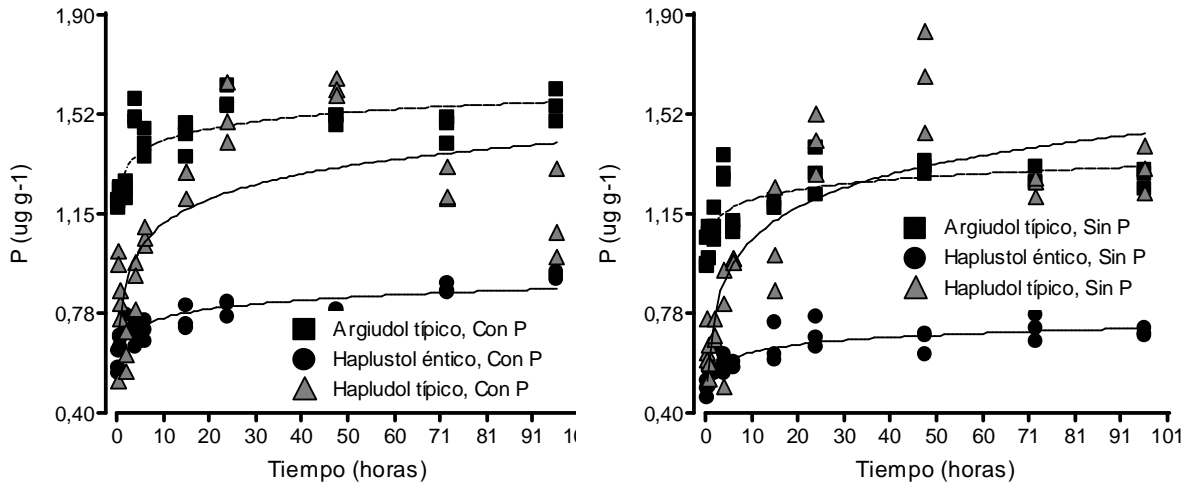


Figura 3.5 Cinética de desorción de P, ajustada al modelo de Elovich, para los tres suelos y tratamientos a 25° C.

En las Tablas 3.2 y 3.3 se presentan los parámetros del modelo de Elovich.

Tabla 3.2. Parámetros de la ecuación de Elovich, para la cinética de adsorción de P, en el Argiudol típico, Hapludol típico y Haplustol éntico, con y sin P a 10°, 25° y 40° C.

Suelo	T °C	Tratamiento	$\beta$	$P$	$1/\beta$	$\alpha$	$p$	$(1/\beta)*\ln(\alpha*\beta)$	$R^2$
Argiudol	10	CON P	2,53	< 0,0001	0,395	1535	0,0031	3,267	0,92
Argiudol	10	SIN P	2,39	< 0,0001	0,418	3033	0,0031	3,719	0,93
Hapludol	10	CON P	2,28	< 0,0001	0,439	2708	0,0475	3,828	0,93
Hapludol	10	SIN P	2,13	< 0,0001	0,469	5542	0,089	4,402	0,94
Haplustol	10	CON P	4,12	< 0,0001	0,243	481	0,0016	1,843	0,91
Haplustol	10	SIN P	3,83	< 0,0001	0,261	732	0,0005	2,073	0,92
Argiudol	25	CON P	3,55	< 0,0001	0,282	37536	0,1965	3,324	0,96
Argiudol	25	SIN P	2,91	< 0,0001	0,344	27193	0,2079	3,876	0,96
Hapludol	25	CON P	2,71	< 0,0001	0,369	588	0,2342	2,721	0,90
Hapludol	25	SIN P	2,19	< 0,0001	0,457	354	0,1351	3,038	0,88
Haplustol	25	CON P	5,21	< 0,0001	0,192	11479	0,1763	2,111	0,95
Haplustol	25	SIN P	4,42	< 0,0001	0,226	4301	0,1261	2,229	0,94
Argiudol	40	CON P	1,57	< 0,0001	0,637	886	0,0706	4,610	0,90
Argiudol	40	SIN P	1,39	< 0,0001	0,719	904	0,0769	5,134	0,90
Hapludol	40	CON P	1,53	< 0,0001	0,654	838	0,0231	4,677	0,90
Hapludol	40	SIN P	1,36	< 0,0001	0,735	985	0,0411	5,294	0,90
Haplustol	40	CON P	3,44	< 0,0001	0,291	768	0,0518	2,290	0,91
Haplustol	40	SIN P	3,1	< 0,0001	0,323	998	0,0451	2,593	0,92

Al igual que lo observado por Hevia *et al.* (1992), el coeficiente  $\beta$  es altamente significativo en los tres suelos y para las tres temperaturas, por lo cual el valor  $1/\beta$  que representa la pendiente, permitiría la comparación entre las distintas situaciones. A pesar de ser  $\beta$  estadísticamente significativo, el modelo de Elovich no resulta adecuado para explicar la cinética de adsorción de P en estas condiciones experimentales, ya que hay una muy alta correlación entre los parámetros del modelo ( $r > 0,88$ ), como se observa en la última columna de las Tablas 3.2 y 3.3.

Tabla 3.3. Parámetros de la ecuación de Elovich, para la cinética de desorción de P, en el Argiudol típico, Hapludol típico, Haplustol éntico, con y sin P a 10°, 25° y 40° C.

Suelo	T °C	Tratamiento	$\beta$	$p$	$1/\beta$	$\alpha$	$p$	$(1/\beta)*\ln(\alpha*\beta)$	$R^2$
Argiudol	10	CON P	15,22	< 0,0001	0,07	288967	0,468	1,01	0,99
Argiudol	10	SIN P	19,99	< 0,0001	0,05	887125	0,725	0,83	1,00
Hapludol	10	CON P	21,54	< 0,0001	0,05	337365291	0,113	1,05	0,96
Hapludol	10	SIN P	23,03	< 0,0001	0,04	337365289	0,003	0,99	0,82
Haplustol	10	CON P	34,94	< 0,0001	0,03	1766756	0,722	0,51	1,00
Haplustol	10	SIN P	35,66	< 0,0001	0,03	123,168	0,630	0,24	0,99
Argiudol	25	CON P	15,24	< 0,0001	0,07	17557674	0,733	1,27	1,00
Argiudol	25	SIN P	18,21	< 0,0001	0,05	17557670	0,755	1,08	1,00
Hapludol	25	CON P	7,4	< 0,0001	0,14	49,97	0,442	0,80	0,97
Hapludol	25	SIN P	5,65	< 0,0001	0,18	6,69	0,100	0,64	0,94
Haplustol	25	CON P	20,48	< 0,0001	0,05	25872	0,472	0,64	0,99
Haplustol	25	SIN P	24,9	< 0,0001	0,04	24876	0,554	0,54	0,99
Argiudol	40	CON P	5,75	< 0,0001	0,17	10,91	0,010	0,72	0,95
Argiudol	40	SIN P	6,65	< 0,0001	0,15	5,84	0,025	0,55	0,94
Hapludol	40	CON P	9,01	< 0,0001	0,11	3007	0,476	1,13	0,99
Hapludol	40	SIN P	8,97	< 0,0001	0,11	616	0,377	0,96	0,98
Haplustol	40	CON P	3,64	< 0,0001	0,27	17217	0,684	3,03	0,99
Haplustol	40	SIN P	27,28	< 0,0001	0,04	35027	0,756	0,50	0,99

De la observación de los datos experimentales, se detecta la existencia de dos etapas distintas en cuanto a la velocidad de reacción, tanto en la adsorción como en la desorción de fósforo en todos los suelos, tratamientos y temperaturas evaluadas. Estas condiciones experimentales totalizan veinticuatro situaciones distintas para cada proceso cinético y en todos se observó un comportamiento similar. Las cinéticas de adsorción y desorción, se caracterizan por dos velocidades de reacción muy distintas. De acuerdo a lo descrito por McGechan *et al.* (2002) existe un primer proceso muy rápido, que se produce sobre la superficie de las partículas y otro más lento, Dentro de los procesos llamados por varios autores de adsorción lenta, donde ocurren reacciones de deposición, fijación, precipitación o difusión en estado sólido, los cuales pueden ser reversibles.



En todos los suelos, tratamientos y temperaturas evaluados en el primer minuto de contacto entre suelo y solución desapareció de ésta entre el 30 y el 50 % del P total adsorbido a lo largo del ensayo. En los experimentos de desorción, en los primeros 30 minutos se liberó a la solución del suelo más del 70% del P total desorbido a lo largo del ensayo. Estos datos indican una alta velocidad de reacción del P agregado, como así también de liberación, lo cual lleva a confirmar, en concordancia con (Polyzopoulos et al. 1986) la limitada aplicabilidad del modelo de Elovich a estas situaciones, ya que éste modelo no provee un adecuado ajuste en la primera fase de la adsorción, cuando los procesos son muy rápidos. Según (Agbenin *et al.*, 1995) Elovich no es un modelo adecuado para describir procesos cinéticos cuando no están involucrados procesos de difusión, lo cual no ocurre cuando la velocidad de reacción es muy alta y entonces el proceso se denomina pre-Eloviano.

El modelo de Elovich o ecuación de Roginsky-Zeldovich (R-Z, E), fue utilizada en biología y fue derivada como un caso especial de la teoría de la cinética bioquímica en estado sólido (Cope, 1972). Esta derivación se extendió al transporte de iones a través de superficies celulares. A lo largo del tiempo sufrió una serie de modificaciones, las cuales muchas veces proveen un diagnóstico complicado, en comparación a las de un sistema biológico en estado sólido (Cope, 1972).

En los primeros minutos de contacto suelo:solución se producen distintos fenómenos que hacen que disminuya la cantidad de P en solución, procesos químicos (precipitación con  $\text{Ca}^{2+}$  y luego disolución), seguidos de procesos físicos, adsorción sobre superficies positivamente cargadas. Estos procesos ocurren simultánea y acoplada, por lo cual es muy difícil diferenciarlos y tratar de explicarlos a través de un único modelo como el de Elovich, el cual se propone describir los procesos cuando se ha alcanzado el equilibrio, lo cual se produce con tiempos más largos y/o luego de períodos previos de incubación (Sharpley 2010, com. pers.). De acuerdo a lo indicado por Sharpley, es importante no perder de vista los dos procesos que estarían ocurriendo y bien lo marcan los resultados experimentales, a través de distintas velocidades de reacción, tanto en la

adsorción como en la desorción y no simplificarlo a una tasa de reacción promedio con el modelo de Elovich, en donde  $\beta$  solo posee utilidad para evaluar cambios relativos en distintas situaciones experimentales Sharpley (1983).

Las reacciones iniciales, que se producen a muy alta velocidad durante el primer minuto en la cinética de adsorción y en los primeros 30 minutos en la desorción, podrían involucrar reacciones de precipitación seguidas de disolución de estos compuestos fosfatados. Situaciones como estas fueron reportadas por Álvarez et al. (2004) en molisoles débilmente ácidos de Australia, donde detectaron procesos de precipitación con calcio, como fosfato de calcio dihidratado (DCPA), el que se formaba entre unos pocos segundos a dos minutos de contacto suelo:solución. Estas reacciones se incrementaban en magnitud con la presencia de sustancias húmicas.

Mikutta *et al.* (2006) observaron cinéticas de adsorción y desorción similares a las determinadas en este trabajo cuando a la goetita se la recubre con ácidos orgánicos.

## **ECUACIONES BILINEALES**

La distribución de los datos, y de acuerdo a los observado en ellos por Sharpley (2010, com. pers.), indica que desde el punto de vista de la cinética se producen dos tipos de reacciones, primero una muy rápida (segundos a minutos) y luego una que aunque se puede considerar rápida (horas), es más lenta por lo cual se pueden ajustar los resultados a dos rectas, para ello se utilizan modelos bilineales en donde el modelo ajusta la adsorción o desorción de P (Pad o Pdes) a un primer tramo donde y recordando el desarrollo realizado en los materiales y métodos de este capítulo, en donde:

$$P_{ad} = a + (b * \text{tiempo}) \quad (3.3)$$

Para tiempo  $< t_i$ , y un segundo tramo, donde:

$$P_{ad} = a + b t_i + d * (t - t_i) \quad (3.4)$$

donde  $a$  y  $b$  son la intercepción y la pendiente respectivamente, de la regresión lineal correspondiente al primer tramo, la constante  $t_i$  es el tiempo al cual finaliza la primera etapa de reacción, y  $d$  es la pendiente de la regresión lineal correspondiente a la segunda etapa. La concentración de  $P_{ad}$  en  $t_i$  es  $P_{ad}t_i = a (b + t_i)$ .

Esta relación surge de despejar en la ecuación (3.4)

$$P = a + (b t_i) + d (t - t_i) \quad (3.5)$$

$$P_{ad} t_i = ab + a t_i + d t - d t_i \quad (3.6)$$

$$P_{ad} t_i = ab + a t_i - d t_i + dt \quad (3.7)$$

$$P_{ad} t_i = ab + a t_i - d t_i + d t_i \quad (3.8)$$

$$P_{ad} t_i = a (b + t_i) \quad (3.9)$$

## **AJUSTE AL MODELO DE LAS CINÉTICAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN**

En las Figuras 3.6, 3.7, 3.8, 3.9 y 3.10 se pueden observar las cinéticas de adsorción y desorción de fósforo, para los tres suelos, tratamientos y temperaturas evaluadas.

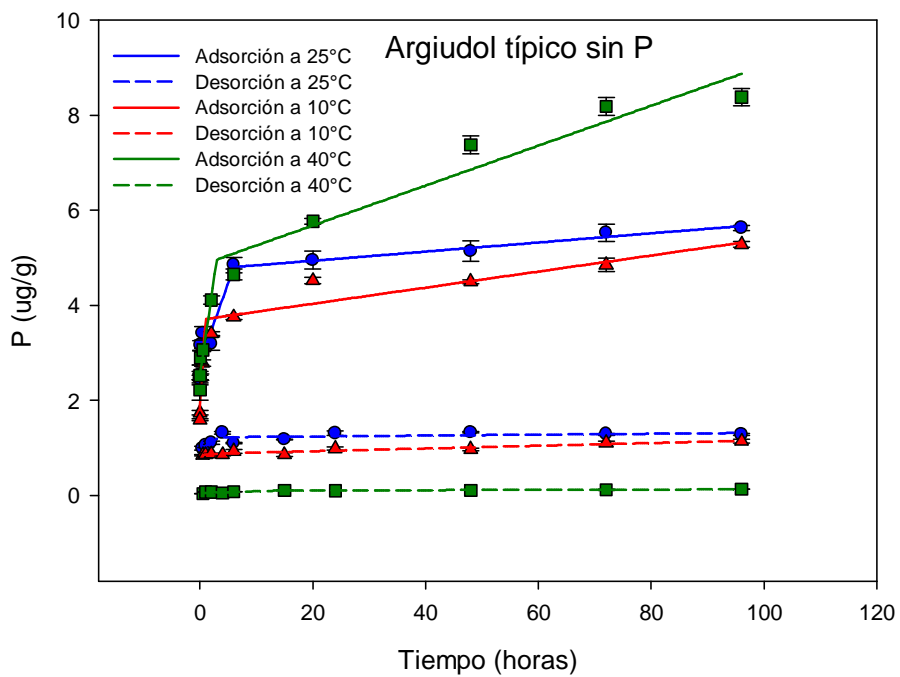
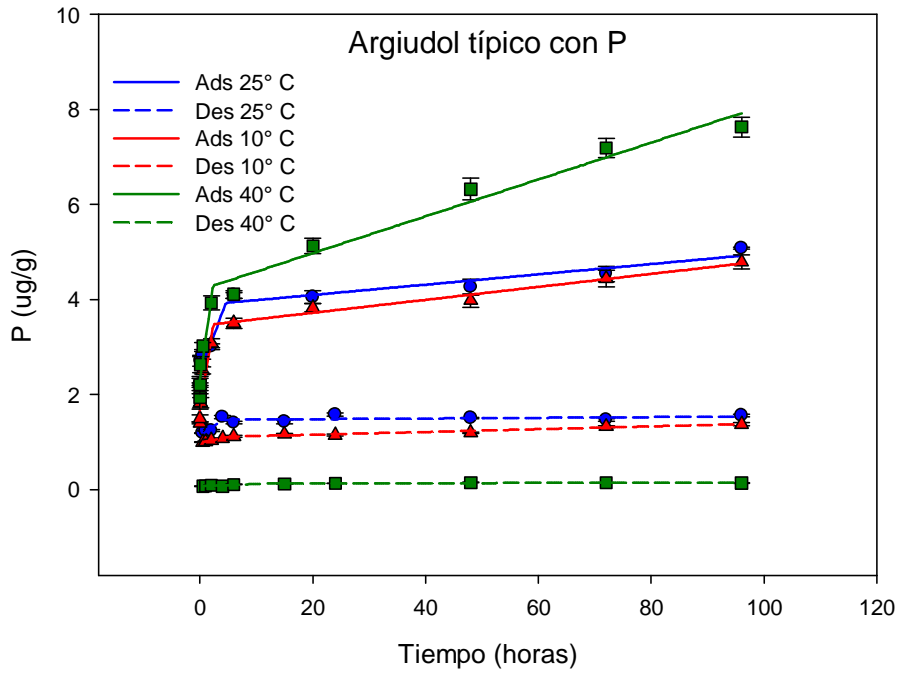


Figura 3.6. Cinéticas de adsorción y desorción en un Argiudol típico con y sin P a 10°, 25° y 40° C. Las barra de error, representan el desvío estándar de los datos experimentales.

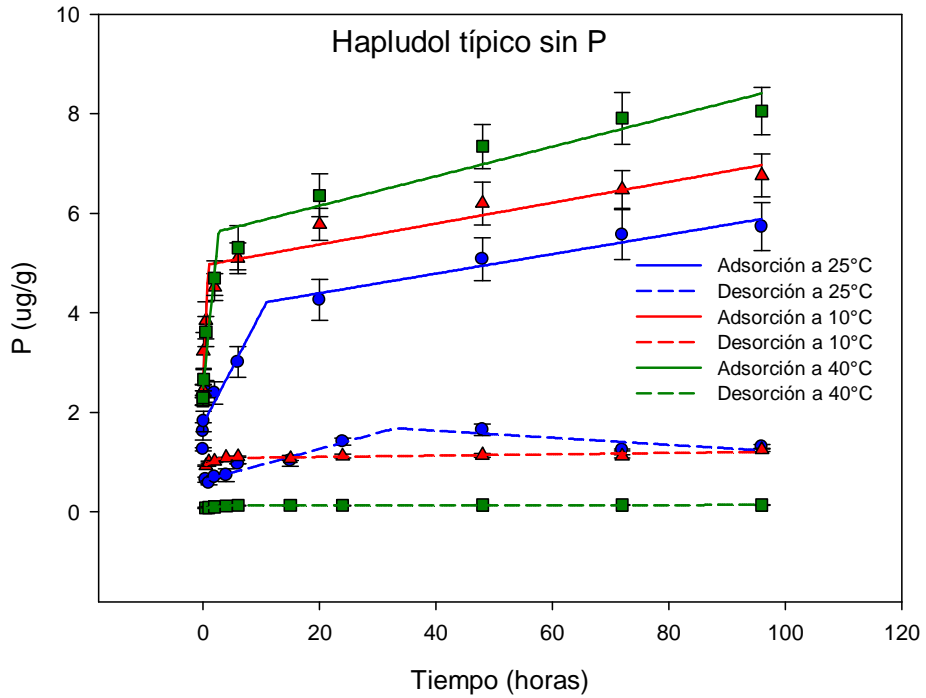
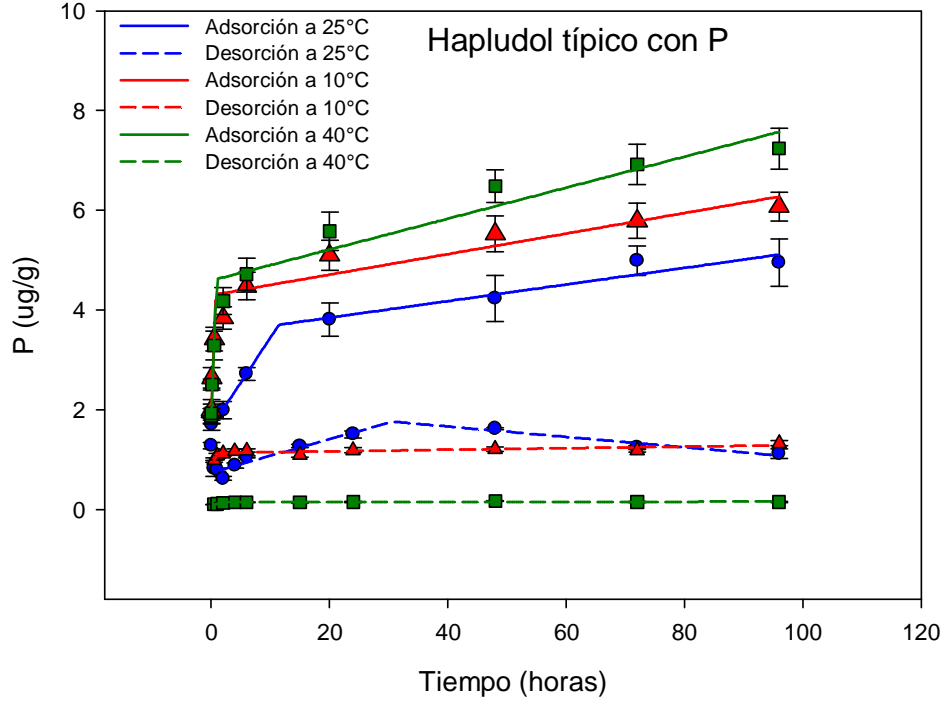


Figura 3.7. Cinéticas de adsorción y desorción en un Hapludol típico con y sin P a 10°, 25° y 40° C. Las barra de error, representan el desvío estándar de los datos experimentales.

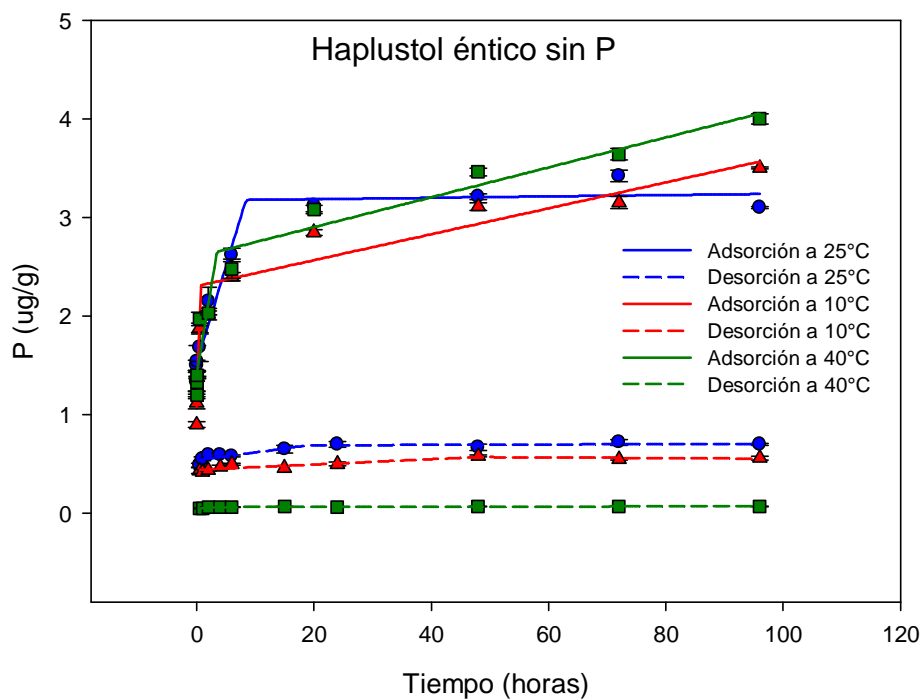
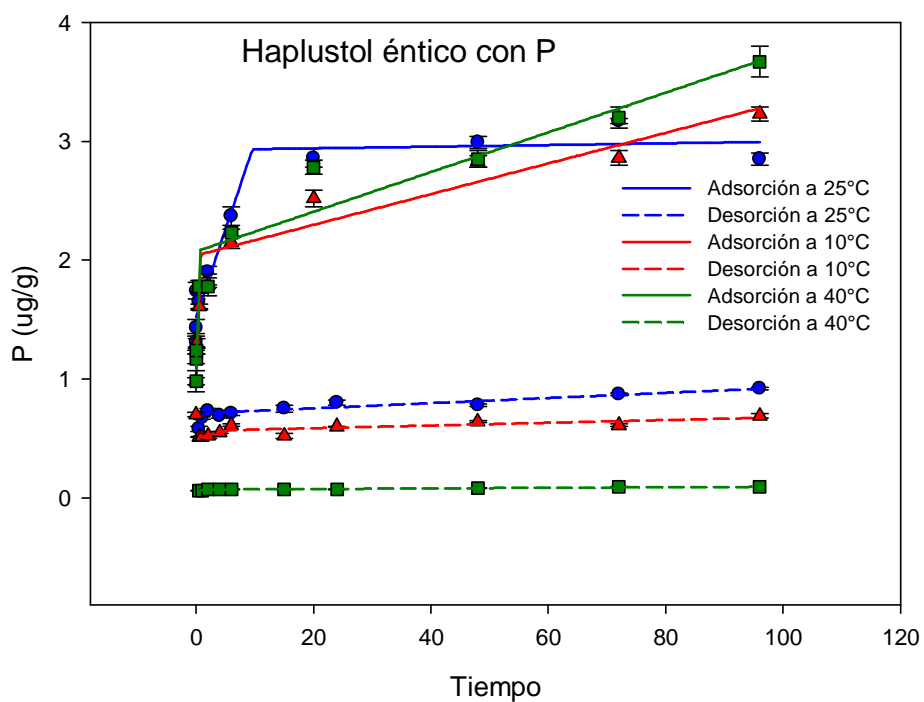


Figura 3.8. Cinéticas de adsorción y desorción en un Haplustol éntico con y sin P a 10°, 25° y 40° C. Las barra de error, representan el desvío estándar de los datos experimentales.

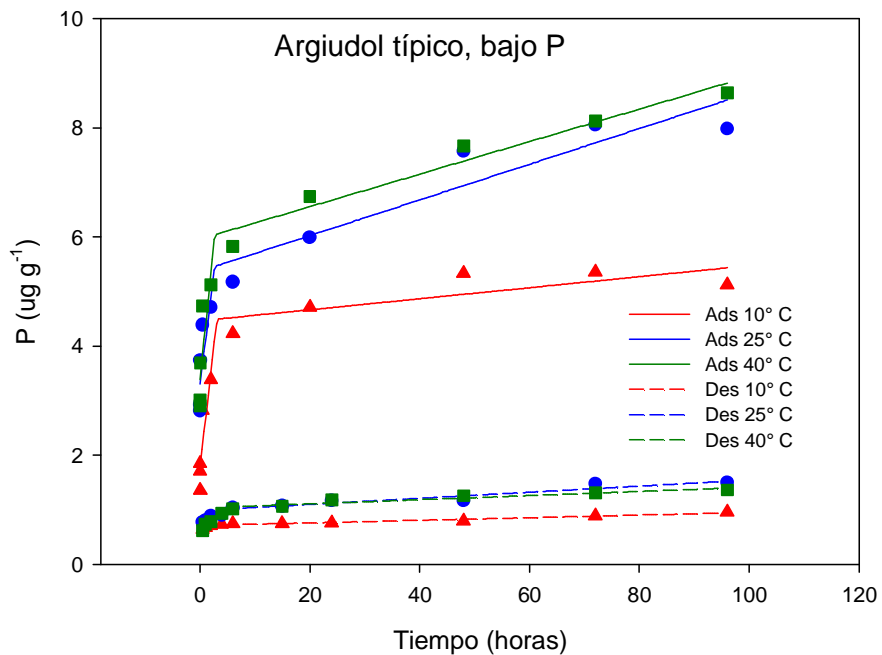


Figura 3.9. Cinéticas de adsorción y desorción en un Argiudol típico bajo P 10°, 25° y 40° C. Las barra de error, representan el desvío estándar de los datos experimentales.

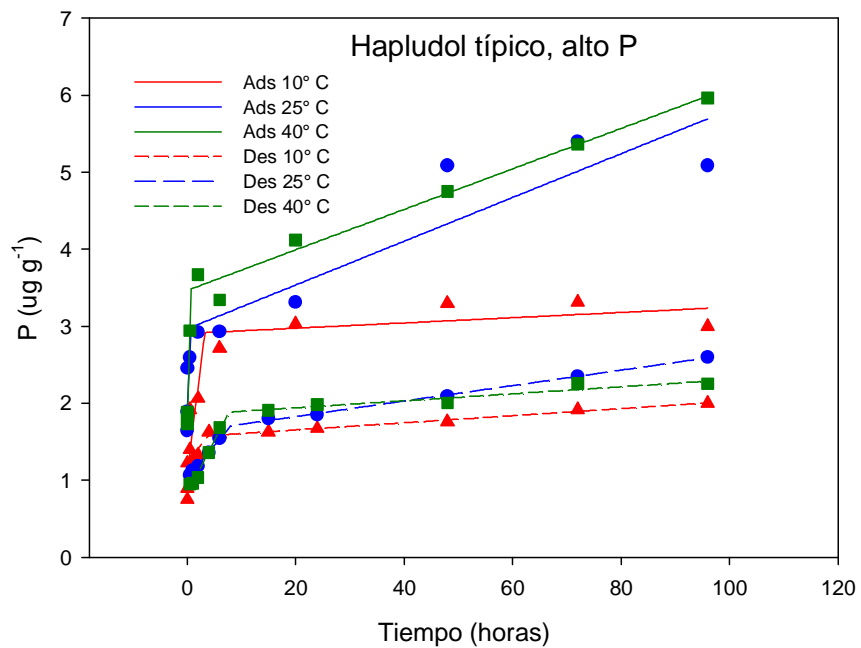


Figura 3.10. Cinéticas de adsorción y desorción en un Hapludol típico alto P 10°, 25° y 40° C. Las barra de error, representan el desvío estándar de los datos experimentales.

Tanto en los procesos de adsorción y desorción, para los tres suelos, tratamientos y temperaturas, la mayor proporción del P adsorbido y/o liberado, se produjo en un período de tiempo muy rápido (menos de 6 horas), en el primer tramo de la curva.

En la Tabla 3.4 se observan los parámetros de las ecuaciones para los procesos de adsorción.

Tabla 3.4. Parámetros de los modelos bilineales para la cinética de adsorción en los tres suelos con y sin P, a 10°; 25° y 40° C.

Suelo	Tratamiento	T°C	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>t<sub>i</sub></i>	<i>d</i>	Pad <i>t<sub>i</sub></i>
Argiudol típico	Sin P	10	1,845	2,006	0,930	0,017	3,711
	Con P	10	1,664	0,767	2,369	0,014	3,480
	Bajo P	10	1,767	0,877	3,108	0,010	4,493
Haplustol éntico	Sin P	10	1,063	1,688	0,741	0,013	2,313
	Con P	10	0,928	1,441	0,777	0,013	2,048
Hapludol típico	Sin P	10	2,084	2,766	0,806	0,021	4,314
	Con P	10	1,074	0,565	3,262	0,003	2,917
	Alto P	10	2,583	2,657	0,899	0,021	4,972
Argiudol típico	Sin P	25	2,420	0,330	4,577	0,011	3,929
	Con P	25	3,032	2,832	0,736	0,037	5,117
	Bajo P	25	2,782	0,332	6,000	0,010	4,773
Haplustol éntico	Sin P	25	1,521	0,197	8,409	0,001	3,178
	Con P	25	1,522	0,147	9,592	0,001	2,932
Hapludol típico	Sin P	25	1,764	0,225	10,908	0,020	4,216
	Con P	25	1,649	0,180	11,422	0,017	3,703
	Alto P	25	1,925	1,450	0,732	0,028	2,987
Argiudol típico	Sin P	40	2,540	0,805	3,014	0,042	4,966
	Con P	40	2,297	0,858	2,324	0,039	4,290
	Bajo P	40	3,380	0,980	2,713	0,030	6,038
Haplustol éntico	Sin P	40	1,396	0,365	3,441	0,015	2,650
	Con P	40	1,076	1,425	0,708	0,017	2,084
Hapludol típico	Sin P	40	1,993	2,677	0,981	0,031	4,620
	Con P	40	1,708	2,456	0,723	0,026	3,484
	Alto P	40	2,487	1,175	2,681	0,030	5,637



Los coeficientes  $a$  y  $b$  indican la ordenada al origen y la pendiente del primer tramo respectivamente;  $t_i$  y  $Pad\ t_i$ , representan el tiempo y la cantidad de P adsorbida cuando cambia la pendiente de la curva; y  $d$  es la pendiente en el segundo tramo.

En la tabla 3.5, se observan los valores de probabilidad y el error estándar de cada uno de los parámetros de la regresión.

Tabla 3.5. Valores de probabilidad y error estándar de los coeficientes de los modelos bilineales para la cinética de adsorción en los distintos suelos, tratamientos y temperaturas.

Suelo	Trat	T° C	a		b		t <sub>i</sub>		d	
			p	EE	p	EE	p	EE	p	EE
Argiudol típico	Con P	10	<0,0001	0,083	<0,0001	0,090	<0,0001	0,285	<0,0001	0,002
	Sin P	10	<0,0001	0,099	<0,0001	0,107	<0,0001	0,372	<0,0001	0,003
	Bajo P	10	0,0002	0,221	0,0106	0,240	0,0094	0,828	0,1176	0,006
Hapludol típico	Con P	10	<0,0001	0,163	<0,0001	0,177	<0,0001	0,577	0,0005	0,004
	Sin P	10	<0,0001	0,186	<0,0001	0,202	<0,0001	0,578	0,0012	0,005
	Alto P	10	0,0010	0,181	0,0279	0,196	0,0242	1,089	0,4803	0,005
Haplustol éntico	Con P	10	<0,0001	0,068	<0,0001	0,074	<0,0001	0,519	<0,0001	0,002
	Sin P	10	<0,0001	0,070	<0,0001	0,076	<0,0001	0,476	<0,0001	0,002
Argiudol típico	Con P	25	<0,0001	0,080	0,0008	0,086	0,0006	1,173	<0,0001	0,002
	Sin P	25	<0,0001	0,100	<0,0001	0,039	<0,0001	0,895	0,0139	0,004
	Bajo P	25	<0,0001	0,232	0,0670	1,268	0,0512	0,303	0,0009	0,006
Hapludol típico	Con P	25	<0,0001	0,126	0,0010	0,049	0,0024	3,379	0,0012	0,005
	Sin P	25	<0,0001	0,195	0,0587	0,211	0,0617	2,206	<0,0001	0,005
	Alto P	25	0,0008	0,309	0,2784	1,217	0,2454	0,569	0,0027	0,006
Haplustol éntico	Con P	25	<0,0001	0,066	0,0065	0,071	0,0050	1,760	0,0051	0,002
	Sin P	25	<0,0001	0,069	<0,0001	0,075	<0,0001	0,803	0,0072	0,002
Argiudol típico	Con P	40	<0,0001	0,120	<0,0001	0,130	<0,0001	0,373	<0,0001	0,003
	Sin P	40	<0,0001	0,128	<0,0001	0,138	<0,0001	0,525	<0,0001	0,003
	Bajo P	40	<0,0001	0,268	0,0149	0,290	0,0156	0,813	0,0043	0,007
Hapludol típico	Con P	40	<0,0001	0,173	<0,0001	0,187	<0,0001	0,464	<0,0001	0,004
	Sin P	40	<0,0001	0,205	<0,0001	0,222	<0,0001	0,510	<0,0001	0,005
	Alto P	40	<0,0001	0,090	0,0004	0,353	0,0003	0,095	<0,0001	0,002
Haplustol éntico	Con P	40	<0,0001	0,068	0,0001	0,074	0,0001	0,738	<0,0001	0,002
	Sin P	40	<0,0001	0,065	<0,0001	0,071	<0,0001	0,669	<0,0001	0,002

En los suelos, tratamientos y temperaturas, los coeficientes de las regresiones son altamente significativos y no presentan correlación entre ellos.

En la tabla 3.6 se enumeran los parámetros de las ecuaciones para los procesos de desorción.

Tabla 3.6. Parámetros de los modelos bilineales para la cinética de desorción en los tres suelos con y sin P, a 10°; 25° y 40° C.

Suelo	Tratamiento	T°C	a	b	ti	d	Pdes ti
Argiudol típico	Sin P	10	0,850	0,007	5,988	0,003	0,891
	Con P	10	0,989	0,023	5,411	0,003	1,114
	Bajo P	10	0,620	0,047	2,028	0,002	0,715
Haplustol éntico	Sin P	10	0,441	0,003	48,009	0,000	0,570
	Con P	10	0,500	0,012	5,693	0,001	0,568
Hapludol típico	Sin P	10	0,900	0,180	1,307	0,002	1,135
	Con P	10	1,248	0,083	4,007	0,005	1,579
	Alto P	10	0,920	0,054	2,968	0,001	1,081
Argiudol típico	Sin P	25	1,126	0,087	4,000	0,001	1,473
	Con P	25	0,758	0,043	6,001	0,006	1,019
	Bajo P	25	0,960	0,077	3,450	0,001	1,226
Haplustol éntico	Sin P	25	0,537	0,008	18,964	0,000	0,689
	Con P	25	0,490	0,180	1,231	0,002	0,712
Hapludol típico	Sin P	25	0,630	0,032	32,997	-0,007	1,679
	Con P	25	0,744	0,033	30,542	-0,010	1,758
	Alto P	25	1,025	0,085	8,018	0,010	1,705
Argiudol típico	Sin P	40	0,053	0,004	14,311	0,000	0,103
	Con P	40	0,071	0,005	11,717	0,000	0,128
	Bajo P	40	0,632	0,068	6,703	0,003	1,086
Haplustol éntico	Sin P	40	0,045	0,007	2,375	0,000	0,062
	Con P	40	0,056	0,006	2,000	0,000	0,068
Hapludol típico	Sin P	40	0,090	0,020	2,674	0,000	0,144
	Con P	40	0,824	0,138	7,683	0,005	1,883
	Alto P	40	0,077	0,011	4,810	0,000	0,130

El parámetro  $P_{des\ ti}$  representa la cantidad de P desorbida cuando cambia la pendiente de la curva.

En la tabla 3.7 se observan los valores de probabilidad y el error estándar de cada uno de los parámetros de la regresión.

Tabla 3.7. Valores de probabilidad y error estándar de los coeficientes de los modelos bilineales para la cinética de desorción en los distintos suelos, tratamientos y temperaturas.

Suelo	Trat	T° C	a		b		ti		d	
			p	EE	p	EE	p	EE	p	EE
Argiudol típico	Con P	10	<0,0001	0,017	0,0036	0,007	0,0011	1,398	<0,0001	2,0E-04
	Sin P	10	<0,0001	0,035	0,6703	0,015	0,7481	17,805	0,0015	5,0E-04
	Bajo P	10	<0,0001	0,020	0,0021	0,015	0,0029	0,421	<0,0001	2,0E-04
Hapludol típico	Con P	10	<0,0001	0,098	0,1956	0,124	0,0249	0,440	0,0147	5,0E-04
	Sin P	10	<0,0001	0,043	0,1457	0,033	0,0517	1,225	0,0151	4,0E-04
	Alto P	10	<0,0001	0,059	0,0174	0,025	0,0069	0,995	0,0018	9,0E-04
Haplustol éntico	Con P	10	<0,0001	0,030	0,3946	0,013	0,3231	5,289	0,0423	4,0E-04
	Sin P	10	<0,0001	0,001	0,0033	0,003	0,0517	19,822	0,8323	1,5E-03
Argiudol típico	Con P	25	<0,0001	0,047	0,0223	0,036	0,0031	1,226	0,1421	4,0E-04
	Sin P	25	<0,0001	0,055	0,0894	0,041	0,0221	1,471	0,0751	5,0E-04
	Bajo P	25	<0,0001	0,044	0,0157	0,013	0,0172	1,840	0,0007	9,0E-04
Hapludol típico	Con P	25	0,0001	0,088	0,1670	0,151	0,1405	2,797	0,2641	2,2E-03
	Sin P	25	<0,0001	0,082	0,0219	0,024	0,0086	4,234	0,4751	1,7E-03
	Alto P	25	<0,0001	0,013	<0,0001	0,004	<0,0001	0,342	<0,0001	3,0E-04
Haplustol éntico	Con P	25	<0,0001	0,019	0,0129	0,006	0,0122	2,460	<0,0001	4,0E-04
	Sin P	25	<0,0001	0,035	0,0232	0,026	0,0008	0,605	0,0008	3,0E-04
Argiudol típico	Con P	40	0,0003	0,010	0,1379	0,003	0,1020	6,075	0,2265	2,0E-04
	Sin P	40	0,0012	0,009	0,2438	0,004	0,2165	10,363	0,1478	2,0E-04
	Bajo P	40	<0,0001	0,032	0,0004	0,010	0,0002	0,857	0,0021	6,0E-04
Hapludol típico	Con P	40	0,0002	0,012	0,0609	0,009	0,0126	0,760	0,2296	1,0E-04
	Sin P	40	<0,0001	0,002	<0,0001	0,001	<0,0001	0,341	0,0070	3,3E-05
	Alto P	40	<0,0001	0,044	<0,0001	0,013	<0,0001	0,623	0,0020	9,0E-04
Haplustol éntico	Con P	40	<0,0001	0,004	0,0543	0,003	0,0089	0,526	0,0002	3,3E-05
	Sin P	40	<0,0001	0,005	0,0998	0,007	0,0222	0,776	0,0601	4,6E-05

En la desorción, algunos de los parámetros de la cinética no resultaron estadísticamente significativos (Tabla 3.7).

Las cinéticas de adsorción y desorción, en los tres suelos y tratamientos, describen claramente la ocurrencia de dos procesos, uno muy rápido y otro más lento. Esta diferencia en la velocidad a la cual se producen las reacciones, tanto de adsorción como de desorción, indicarían diferencias en la disponibilidad de los compuestos que se forman en cada una de las reacciones. Así, en la reacción rápida, se formarían compuestos más lábiles que en la reacción más lenta. Cinéticas de desorción similares fueron observadas por Lookman *et al.* (1995) en 36 suelos de Bélgica y 8 de Alemania, estos autores atribuyen las diferencias en las tasas de desorción al tipo de pool de P al cual se adsorbió el P agregado en la incubación previa, distinguiendo entre uno muy lábil, con una tasa muy alta y uno de menor solubilidad, cuya tasa de liberación se incrementa lentamente hasta las 1600 h.

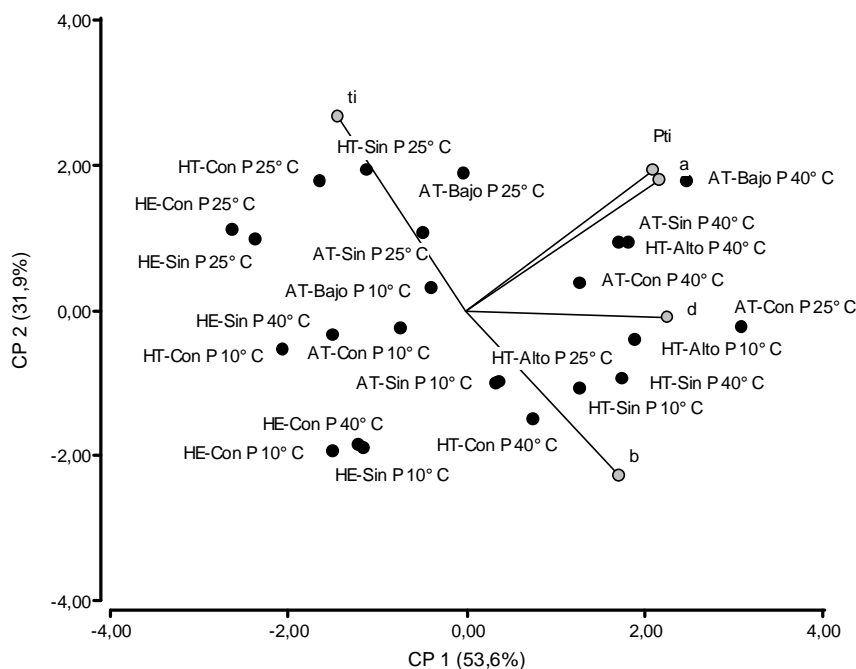


Figura 3.11: Biplot para la relación entre los suelos (HT: Hapludol típico, HE Haplustol éntico, AT: Argiudol típico), tratamientos y temperatura y los parámetros de los modelos bilineales de la cinética de adsorción (a: P adsorbido al tiempo 1, b: tasa inicial de adsorción, Pti: P adsorbido a  $t_i$ ;  $t_i$ : tiempo al cambio de tasa cinética, d: tasa más lenta de adsorción).

En la Figura 3.11, se observa una clara asociación entre las cantidades de fósforo adsorbidas al inicio (a) y cuando disminuye la velocidad de adsorción ( $P_{ti}$ ), lo cual se puede observar por el ángulo agudo entre los dos vectores. En cambio, no hay asociación entre las cantidades adsorbidas y las velocidades a la cual se producen estos procesos, lo cual se observa por el ángulo recto entre los vectores. Entre la tasa de adsorción más rápida y el tiempo al cual se produce el cambio de velocidad existe una asociación negativa, es decir cuando uno aumenta el otro disminuye, lo cual se observa por el ángulo plano entre los vectores (b y  $t_i$ ); no se observó lo mismo para este suelo a 10° C, en donde el tratamiento sin P se ubica en valores relativamente superiores de la velocidad de adsorción (b y d), indicando ésto un efecto de la temperatura sobre la cinética de adsorción en interacción con la historia de fertilización del suelo. A 40° C la situación vuelve a variar ubicándose el tratamiento Bajo P en valores superiores de fósforo adsorbido (a y  $P_{ti}$ ) y tasas de adsorción más lentas. Las relaciones entre los parámetros que describen las cinéticas y los suelos, varían ampliamente en los Hapludoles típicos, por efecto de la distinta historia de fertilización y/o manejo, a las tres temperaturas. En este suelo, el efecto de la temperatura, es mayor a 25° C que a 10° y 40° C. En el Haplustol éntico, el mayor efecto observado es por temperatura, diferenciándose los procesos a 25° C con respecto de lo que ocurrió a 10° y 40° C.

Este análisis multivariado de componentes principales con dos componentes, si bien explicó el 85,4% de la variabilidad total observada, muestra una relación muy compleja y de interacción entre suelo, historia de uso y fertilización, temperatura y parámetros que describen los procesos cinéticos.

Las variaciones observadas en los valores de los parámetros del modelo de desorción, para los distintos suelos, tratamientos y temperaturas, se observan en la Figura 3.12.

El análisis de los parámetros que explican la cinética de desorción en función de la historia de uso y fertilización y temperatura, con dos componentes, explicó el 79,7 % de la variabilidad total. En la Figura 3.12, se observó una menor asociación entre las cantidades de fósforo liberadas a la solución del suelo al inicio del proceso y cuando disminuye la velocidad ( $a$  y  $P_{ti}$ ), con respecto a lo observado en adsorción. Se observó un cierto grado de asociación positiva entre la velocidad más rápida de liberación y la cantidad inicial desorbida ( $a$  y  $b$ ) (ángulo agudo entre los vectores) y una falta de asociación entre las cantidades liberadas ( $a$  y  $P_{ti}$ ) y la velocidad más lenta ( $d$ ) y con el tiempo requerido para el cambio de velocidad ( $t_i$ ), lo cual se fundamenta por el ángulo agudo entre los vectores. Además, se detectó una asociación negativa entre la tasa más lenta de liberación ( $d$ ) y el tiempo requerido para que la velocidad del proceso disminuya ( $t_i$ ), dado el ángulo plano entre los vectores. Para todos los suelos y tratamientos en conjunto, no hubo una clara separación de la relación entre los suelos y los parámetros por efecto de la temperatura, ya que los *scores* de los suelos y tratamientos no se ubicaron en función de la temperatura, al igual que lo observado en adsorción. Como en el proceso anterior, analizando lo que ocurrió en cada tipo de suelo y temperatura, se observó, por ejemplo, que en los Argiudoles típicos a 25° C varió su relación relativa con los parámetros cinéticos de acuerdo a la historia y esta relación cambió al variar la temperatura; lo mismo se observó en los Hapludoles típicos y Haplustoles énticos.

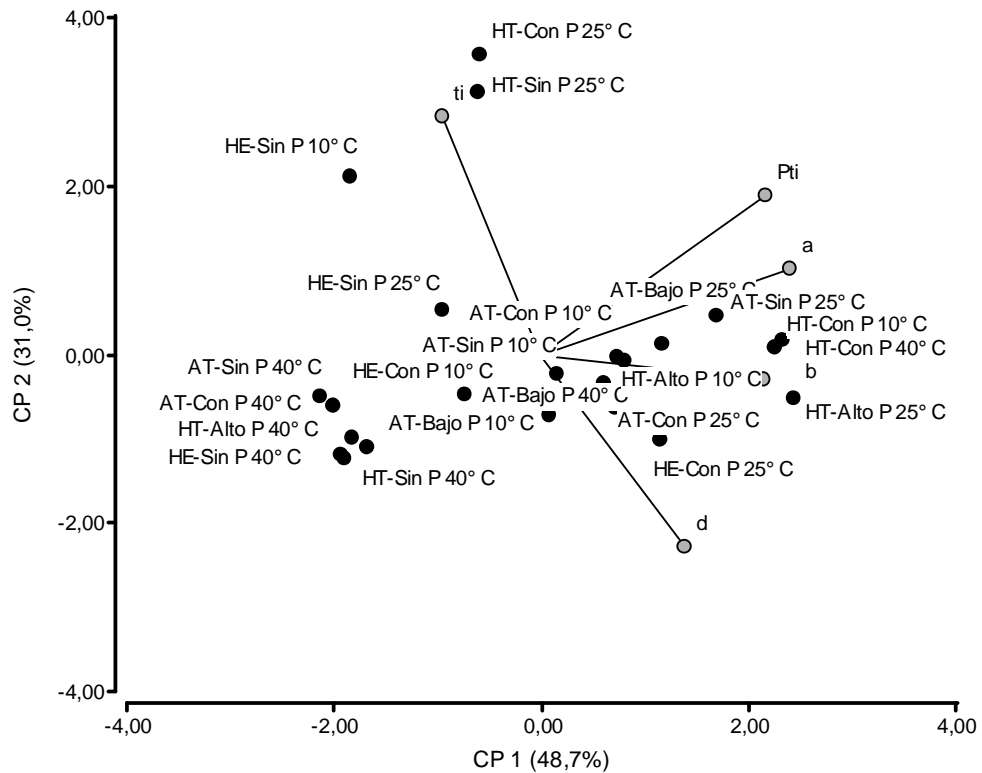


Figura 3.12: Biplot para la relación entre los suelos (HT: Hapludol típico, HE Haplustol éntico, AT: Argiudol típico), tratamientos y temperatura y los parámetros de los modelos bilineales de la cinética de desorción (*a*: P adsorbido al tiempo<sub>1</sub>, *b*: tasa inicial de adsorción, *Pti*: P adsorbido a *ti*; *ti*: tiempo al cambio de tasa cinética, *d*: tasa más lenta de adsorción).

La historia y manejo de fertilización han sido más importante para determinar los procesos cinéticos, tanto de adsorción como de desorción, que el tipo de suelo, por lo cual cada suelo con su historia y/o tratamiento de fertilización se considerará como un ambiente edáfico, totalizando de esta manera 8 ambientes edáficos distintos, en lugar de tres suelos que recibieron distintos tratamientos. Los procesos cinéticos a su vez han estado determinados de manera diferencial de acuerdo a la temperatura y proceso considerado (adsorción, desorción). Dentro de ellos ocurren variaciones de acuerdo al parámetro cinético considerado en conjunción con el ambiente, lo cual indica la existencia de múltiples y complejas interacciones.

## CONCLUSIONES

El presente estudio, permitió establecer metodologías aptas para evaluar analíticamente las cinéticas de adsorción y desorción de fósforo en suelos representativos de la región pampeana, con diferente historia de manejo, fertilización y a distintas temperaturas.

Las cinéticas de adsorción y desorción de fósforo en el suelo marcaron claramente dos fases: una muy rápida, la cual se produce entre 30 segundos a 12 horas de contacto suelo:solución y otra más lenta, la cual ocurre entre 12 y 96 horas de contacto, en las cuales pueden ocurrir reacciones de quimioadsorción, en forma casi instantánea luego del contacto suelo:solución, asociados a procesos físicos de adsorción, que pueden ocurrir también en forma simultánea con los anteriores, por lo cual resulta muy difícil describir los mecanismos involucrados mediante el ajuste a un único modelo.

Los modelos tradicionales, empleados en los estudios de cinéticas de adsorción y desorción de fósforo, como el de Freundlich y Elovich modificado, no brindaron una explicación adecuada y completa de las variaciones ocurridas entre y dentro de los sitios experimentales. En cambio, se logró un adecuado ajuste de los resultados a modelos matemáticos bilineales, en los cuales se propone encontrar una base físico-química y/o biológica, que fundamente con mayor peso la utilización de los mismos, a través de relacionar los coeficientes del modelo con propiedades de los suelos que explican y determinan la bio-disponibilidad de fósforo para los cultivos.



## BIBLIOGRAFÍA

- Addiscott T.M., D. Thomas. 2000. Tillage, mineralization and leaching: phosphate. *Soil and Tillage Research*, 53, 355-273.
- Alvarez R, L. A. Evans, P.J. Milham, M.A. Wilson. 2004. Effects of humic material on the precipitation of calcium phosphate. *Geoderma*, 118. 245-260.
- Agbenin J.O., H. Tiessen. 1995. Phosphorus sorption at field capacity and soil ionic strength; kinetics and transformation. *SSSA Journal* 59; 998-1005.
- Barrow, N.J. 1973. relationship between a soil's ability to absorb phosphate and residual effectiveness of supersulphate. *Australian Journal of soil research*, 11, 57-63.
- Barrow, N.J. 1974. The slow reactions between soil and anions; 1. effects of time, temperature and water content of a soil on the decrease in effectiveness of phosphate for plant growth. *Journal of Soil Science*, 118, 380-386.
- Barrow, N.J.; T.C. Shaw. 1975. The slow reactions between soil of anions; 3. the effects of time, temperature on the decrease in isotopically exchangeable phosphate. *Soil Science*, 18, 37-47.
- Barrow, N.J. 1980. Differences amongst a wide-ranging collection of soil in the rate of reaction with phosphate. *Aust. J. Soil Res.*, 18: 215-224.
- Barrow, N.J. 1983. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. *Journal of Soil Science*. 34: 733-750.
- Chien, S.H.; Clayton, W.R., McClellan, G.H. 1980. Kinetics of Dissolution of Phosphate Rocks in Soils. *Soil Sci Am. J.*, 44: 260-264.
- Cope, W. F. 1972. Generalizations of The Roginsky-Zeldovich (or Elovich) Equation for charge transport across biological surfaces. *Bulletin of Matematical Biophysics*, Vol 34: 419-427.
- Di Rienzo, J.A., C.W. Robledo, M.G. Balzarini, F. Casanoves, L. Gonzalez, M. Tablada, 2005. InfoStat, Software Estadístico Versión 2005.P1.
- Doula, M., A Ioannou, A. Dimirkou. 1996. Thermodynamics of phosphate adsorption-desorption by Alfisols, Entisols, Vertisols and Inceptisols. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 27 (5-8): 1749-1764.
- Hevia, G. G.; Buschiazzo, D. E.; Hepper, E. N.; Peinemann, N. 1992. Cinética de la adsorción de fósforo en suelos de la región semiárida pampeana central, Argentina. *Agrochimica*, XXXVI(1-2): 122-129.
- Lookman R., D. Freese, R Merckx, K Vlassak and W.H. Van Riemsdijk. 1995. Long – Term Kinetics of Phosphate Release from Soil. *Environ Sci. Technol.*, 29: 1569-1575.
- McGechan M.B., D.R. Lewis. 2002. Sorption of Phosphorus by soil, Part1: Principles, Ecuations and Models. *Biosystems Engineering* 82: 1-24.
- McLaughlin J. R.; J. C. Ryden; J. K. Syers. 1977. Development and evaluation of a kinetic model to describe phosphate sorption by hydrous ferric oxide gel. *Geoderma*, 18, 295-307.
- Mendoza R. 1989. Ritmo de la reacción entre el fósforo y el suelo y su relación con el valor residual del fósforo aplicado para el crecimiento del trébol. *Ciencia del Suelo Vol. 7 N° 1-2 pp: 21-29*

- Mikutta, C., F. Lang, M. Kaupenjohann. 2006. Kinetics of phosphate sorption to Polygalacturonate-coated Goethite. *SSSA, Am J.* 70: 541-549.
- Polyzopoulos N.A., Keramidas V.Z., Pavlatou A. 1986. On the limitations of the simplified Elovich equations in describing the kinetics of phosphate sorption and release from soils. *Journal of Soil Science*, 37: 81-87.
- Sharpley, A. N.; L. R. Ahuja; L.R. Yamamoto; R.G. Menzel. 1981. The kinetics of phosphate desorption from soil. *Soil Science Society of America Journal*, 45, 493-496.
- Sharpley, A. N., L. R. Ahuja. 1982. Effects of temperature and soil-water content during incubation on the desorption of phosphorus from soil. *Soil Science*, 133, 350-355.
- Sharpley, A.N. & S.J. Smith. 1983. The distribution of phosphorus forms in virgin and cultivated soils and potential erosion losses. *Soil Sci. Am J.*, 47: 581-586.
- Silva Rossi M M; A.A. Rollán, O. A. Bachmeier. 2008. Adsorción de fósforo en suelos de la región pampeana Argentina. XXI Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Potrero de los Funes (SL). Actas Pp: 21.
- Sparks D. 1985. Kinetics of ionic reactions in clay minerals and soils. *Advances in Agronomy*. Vol. 38, pp. 231-266.
- Sparks D. L. 1989. Kinetics of soil chemical processes. Academic Press, New York.
- Sparks D.L. 1995. Environmental Soil Chemistry. Ch. 5, Sorption phenomena in soil. Academic Press San Diego, USA, p 99-139.
- Staunton S; P. H. Nye. 1989. The effect of non-instantaneous exchange on the self-diffusion of phosphate in soil. *Journal of Soil Science*, 40, 751-760-
- SPSS Science, 2000. SigmaPlot® 2000 User's Guide. SPSS Science, Chicago, IL, p 433.
- Torrent, J. 1987. Rapid and slow phosphate sorption by Mediterranean soils: effect of iron oxides. *Soil Sci Soc. Am. J.*, 51-78
- Van der Zee S. E. A. T. M.; W. K. Van Riemsdijk. 1991. Model for the reaction kinetics of phosphate with oxides and soil. In: *Interactions at the Soil Colloid-Soil solution Interface* (Bolt G.H. et al. eds) pp 205-239. Kluwer, Dordrecht.

## CAPÍTULO 4

# **INTERACCIÓN SUELO HISTORIA FERTILIZACIÓN, TEMPERATURA Y PARÁMETROS DE LAS CINÉTICAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE FÓSFORO. ANÁLISIS DE COMPONENTES TRI-MODALES DE LOS PARÁMETROS DE LAS CINÉTICAS**

## **INTRODUCCIÓN**

En el Capítulo 3 se utilizó el análisis de componentes principales para estudiar las variaciones relativas de los parámetros que explican las cinéticas de adsorción y desorción de fósforo para distintos suelos, historias de fertilización fosfatada y temperaturas. Estos análisis mostraron para las cinéticas de adsorción de fósforo: (i) un efecto importante de la temperatura sobre la relación de los distintos suelos y tratamientos con los parámetros que describen la cinética, la cual es mayor a 25° C; (ii) para una misma temperatura, si bien hay diferencias entre suelos, estas son mayores por efecto de la historia de fertilización. En las cinéticas de desorción se observó: (iii) Un efecto importante de las temperaturas de 10° y 25° C sobre los distintos suelos e historia de fertilización, el cual no fue muy marcado a 40° C y (iv) para una misma temperatura la relación con los parámetros de las cinéticas, varían en los distintos suelos e historia de manejo de la fertilización.

La complejidad de las relaciones evaluadas estaría determinada por efectos de interacciones múltiples de los distintos ambientes edáficos (i.e., combinaciones tipo de suelo-historia de fertilización) con la temperatura y los parámetros que describen los procesos cinéticos de adsorción y desorción de fósforo en suelos de la región pampeana.

La identificación de estas relaciones puede alcanzarse a través de la utilización de avanzadas herramientas estadísticas, como los análisis multivariados tri-modales (Kroonenberg, 1983). No se encontraron antecedentes en la ciencia del suelo en relación a la utilización de estos modelos, aunque han sido utilizados en mejoramiento vegetal para el análisis simultáneo de las interacciones genotipo x ambiente para más de un atributo, en particular, aquellos que explican el rendimiento (de la Vega *et al.*, 2001, 2002). Este tipo de técnicas multivariadas permitiría el análisis simultáneo de las interacciones ambiente edáfico × temperatura × parámetros que describen las cinéticas de adsorción y desorción de fósforo.

## **HIPÓTESIS**

En este capítulo se ponen a prueba las siguientes hipótesis:

1. En distintos tipos de suelo la capacidad de adsorción de fósforo, así como la cinética de este proceso se incrementa con el tenor de arcilla y disminuye con la concentración inicial de fósforo y de materia orgánica. En contraposición, hay una relación inversa entre los procesos de liberación del nutriente y estas propiedades edáficas, afectando por ello el rendimiento de los cultivos.
2. En un mismo tipo de suelo los procesos de adsorción de fósforo disminuyen con la historia previa de fertilización y se incrementan con la temperatura. Una relación opuesta se produce con los procesos de liberación del nutriente en el suelo, afectando en ambas situaciones la bio-disponibilidad del nutriente.

## OBJETIVOS

En este capítulo, se cumplimentará el objetivo general:

- b. Determinar la influencia de distintas propiedades edáficas sobre los parámetros de adsorción, desorción y su cinética.

Y los objetivos específicos:

- a. Determinar el efecto de la concentración de fósforo en el suelo, sobre la adsorción, desorción y su cinética.
- c. Determinar la influencia de distintas propiedades edáficas sobre los parámetros de adsorción, desorción y su cinética.
- d. Determinar el efecto de las cinéticas de adsorción y desorción de fósforo, sobre el rendimiento de los cultivos de trigo, soja y maíz.

## MATERIALES Y MÉTODOS

En el estudio descrito en este capítulo, se realizaron análisis de componentes principales (PCA) tri-modales (Kroonenberg, 1983) sobre matrices  $8 \times 3 \times 5$  ambientes edáficos (combinaciones entre tipos de suelo e historias de fertilización: Argiudol típico, con P, sin P y bajo P, Hapludol típico, con P, sin P y bajo P y Haplustol éntico con y sin P),

temperaturas (10°, 25° y 40° C) y parámetros de las cinéticas ( $a$ ;  $b$ ;  $t_i$ ,  $Pt_i$  y  $d$ ), respectivamente. El objetivo de estos análisis fue interpretar en forma colectiva los cambios relativos de los parámetros de las cinéticas en el sistema ambiente edáfico-temperatura y evaluar la importancia relativa de cada parámetro de las cinéticas como determinante de los efectos ambientes edáficos y de interacción ambientes edáficos  $\times$  temperatura.

## ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES TRI-MODAL

Este procedimiento deriva componentes para cada uno de los tres modos analizados (en este caso S, T, P, para ambientes edáficos, temperaturas y parámetros de las cinéticas, respectivamente). Este modelo permite que cada modo tenga un número diferente de componentes. El modelo completo se describe (Kroonenberg *et al.*, 1989; Van Eeuwijk *et al.*, 1998):

$$x_{ijk} = \sum_{s=1}^S \sum_{t=1}^T \sum_{r=1}^P a_{is} b_{jt} c_{kr} g_{stp} + e_{ijk} \quad (4.1)$$

donde  $a_{is}$  representa el coeficiente para el ambiente edáfico  $i$  en el componente de ambientes edáficos  $s$  ( $s = 1, \dots, S$ ),  $b_{jt}$  representa el coeficiente para la temperatura  $j$  en el componente de temperaturas  $t$  ( $t = 1, \dots, T$ ), y  $c_{kr}$  representa el coeficiente para el parámetro de la cinética  $k$  en el componente de parámetros de la cinética  $p$  ( $p = 1, \dots, P$ ). El término  $g_{stp}$  indica la ponderación conjunta para el componente  $p$ -ésimo del modo ambiente edáfico, el componente  $t$ -ésimo del modo temperatura, y el componente  $p$ -ésimo del modo parámetro de la cinética, y su cuadrado indica la variación explicada para dicha combinación de componentes (Kroonenberg *et al.*, 1989; Van Eeuwijk *et al.*, 1998). El

número de componentes para cada modo debe ser determinado simultáneamente para todos los modos, de manera de alcanzar una solución que explique la mayor cantidad de variación posible con el menor número posible de componentes de los tres modos. Consecuentemente, se deben inspeccionar muchas soluciones hasta arribar a una descripción adecuada de un conjunto de datos (Kroonenberg *et al.*, 1989).

Se pueden graficar las relaciones entre ambientes edáficos y parámetros de las cinéticas para cada componente temperatura en un *joint biplot*, una variante del *biplot* de Gabriel (1971) (Basford *et al.*, 1996). El *joint plot* se ha utilizado en este estudio para representar los *scores* de los modos ambientes edáficos y de los parámetros de las cinéticas asociados con los componentes de temperaturas. En estos gráficos, los ambientes edáficos se representan como puntos y los parámetros de las cinéticas como vectores desde el origen. Los ambientes edáficos ubicados cercanos al origen presentan valores cercanos a la media para todos los parámetros de las cinéticas, dado que los datos están centrados por parámetros. Para un parámetro de la cinética en particular, los ambientes edáficos pueden compararse a través de la proyección perpendicular de los puntos que definen su ubicación en el *joint plot* sobre el vector del parámetro de la cinética. O sea, los ambientes edáficos cuyas proyecciones perpendiculares intercepten al vector del parámetro cinético en dirección positiva son los que presentan valores superiores a la media para dicho parámetro en ese componente de temperaturas y viceversa. Los *joint plots* muestran además el grado de asociación entre parámetros de las cinéticas. Ángulos agudos entre dos vectores de parámetros indican asociación positiva, o sea que están positivamente correlacionados en el modo en que discriminan entre ambientes edáficos dentro del componente de temperaturas considerado; ángulos de 90° indican ausencia de asociación; y ángulos mayores de 90° indican asociación negativa (Chapman *et al.*, 1997b; Kroonenberg, 1997).

Se aplicaron análisis de componentes principales (PCA) tri-modales a matrices de  $8 \times 3 \times 5$  ( $S \times T \times P$ ), utilizando el programa TUCKALS3 (Kroonenberg, 1994). Como paso previo al análisis, los datos fueron estandarizados por ambiente edáfico, de acuerdo a lo propuesto por Fox *et al.* (1982) para análisis bi-modales. La estandarización de los

parámetros de las cinéticas por ambiente edáfico fue necesaria, ya que los valores de los parámetros se registraron en escalas diferentes.

## **RESULTADOS**

### **CINÉTICAS DE ADSORCIÓN**

#### **ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES TRI-MODAL DE LOS COMPONENTES AMBIENTES EDÁFICOS**

Se evaluaron varias soluciones con diferente número de componentes para cada uno de los tres modos. El modelo tri-modal con  $2 \times 2 \times 2$  componentes para ambientes edáficos, temperaturas y parámetros de las cinéticas, respectivamente, se consideró adecuado para el ajuste de los datos ( $R^2 = 0,61$ ), sobre la base de juzgamientos informales de incrementos en  $R^2$ , comparados a los incrementos en dimensionalidad y dificultad de interpretación. En este modelo los dos componentes del modo de ambiente edáfico explicaron el 40,8 % y 20,5 % de la variación, respectivamente. Los componentes del modo de temperatura explicaron el 41,9 % y 19,4 % de la variación, respectivamente, y los componentes del modo de los parámetros de las cinéticas el 50,8 % y 10,5%, respectivamente. No todos los ambientes edáficos, temperaturas y parámetros presentaron el mismo grado de ajuste al modelo. Para dos de los 8 ambientes edáficos, el modelo explicó menos del 50% de la variabilidad de sus respuestas, comparado con el ajuste medio de 61,3 % (Tabla 4.1). Estos ambientes edáficos son el Argiudol típico sin P (23,8%) y Hapludol típico con P (37%). El modelo explicó la mayor parte de la varianza para tres ambientes edáficos: Haplustol éntico con y sin P (82,9%) y (79,1%) respectivamente y Argiudol típico con P (70,1%).



Tabla 4.1 Denominación de los ambientes edáficos, y scores de los dos componentes derivados del análisis multivariado tri-modal, para 8 ambientes y tres temperaturas.

MODO		Scores Componentes		Proporción de la suma cuadrados explicada (%)
		1	2	
Ambiente Edáfico				
Argiudol típico	Bajo P	0,577	-0,391	52,0
Argiudol típico	Con P	0,778	-0,579	70,1
Argiudol típico	Sin P	0,239	0,216	23,8
Haplustol éntico	Con P	-1,004	0,043	82,9
Haplustol éntico	Sin P	-0,904	-0,053	79,1
Hapludol típico	Alto P	0,525	0,599	57,3
Hapludol típico	Con P	-0,325	-0,521	37,0
Hapludol típico	Sin P	0,162	0,687	61,0
Proporción de la SC explicado %		40,8	20,5	61,3

En términos generales, el modelo con dos componentes, explicó en forma satisfactoria, más del 57 % de la variación total, las variaciones en los parámetros a 10° y 25° C, no se observó lo mismo a 40° C (39,8%) (Tabla 4.2). Para los parámetros de las cinéticas (Tabla 4.3), a pesar que expresaron diferencias en el grado de ajuste, el modelo explicó más del 65% de la variación, a excepción de los parámetros b (43,6%) y ti (34,6%).

Tabla 4.2. Scores de los componentes del modo temperatura, para los 8 ambientes edáficos.

TEMPERATURA	Scores Componentes		Proporción de la suma cuadrados explicada (%)
	1	2	
10° C	0,816	-0,444	86,3
25° C	0,462	0,604	57,7
40° C	0,616	0,136	39,8
Proporción de la SC explicado %	41,9	19,4	61,3

Tabla 4.3. Scores y grado de ajuste para los dos componentes de los parámetros del modelo de cinética de adsorción de fósforo en 8 ambientes edáficos y tres temperaturas

Parámetro cinética	Scores Componentes		Proporción de la suma cuadrados explicada (%)
	1	2	
<i>a</i>	0,893	-0,216	84,4
<i>b</i>	0,539	0,382	43,6
<i>ti</i>	-0,313	-0,498	34,6
<i>d</i>	0,805	0,083	65,5
<i>Pti</i>	0,839	-0,281	78,3
Proporción de la SC explicado %	50,8	10,5	61,3

## DESCRIPCIÓN DE LOS COMPONENTES

El estudio de los componentes de los tres modos por separado sólo aporta una visión parcial de la estructura de la variabilidad de los datos, siendo necesaria la observación simultánea de todos los componentes de todos los modos para obtener una visión completa (Basford *et al.*, 1996). El primer componente del ambiente edáfico explicó el 40,8 % de la variación y contrasta en mayor medida los ambientes Haplustoles énticos, con y sin P, con los Argiudoles típicos con y sin P; el segundo componente (20,5%) de la variación contrasta los ambientes Argiudoles típicos con y sin P y Hapludol típico con P con el resto de los ambientes, a excepción de Haplustoles énticos, que son bien contrastados con el primer componente. Mientras el primer componente del modo temperatura explicó el 41,9% de la variación, no se observan contrastes entre ellas y sí entre 10° C y 40° C en el segundo componente, el cual explicó el 19,4 % de la variación. El primer componente del modo de parámetros de cinéticas (50,8% de la variación) contrasta *ti* contra el resto de los parámetros analizados. El segundo componente (10,5% de la variación) contrasta *b* y *d* versus el resto de los parámetros.

Por todo lo expuesto, el *Joint Biplot* de ambientes edáficos y parámetros de las cinéticas para el primer componente de temperaturas fue utilizado para investigar las interrelaciones entre ambientes edáficos y los parámetros de las cinéticas para las tres temperaturas en conjunto, mientras que el *Joint Triplot* para el primer componente de ambientes edáficos y parámetros de las cinéticas y para el segundo componente de las temperaturas fue utilizado para investigar el mérito relativo de cada parámetro de las cinéticas, como atributo subyacente a las interacciones ambientes edáficos  $\times$  temperaturas.

### **PRIMER JOINT PLOT: INTERRELACIONES ENTRE AMBIENTES EDÁFICOS Y PARÁMETROS DE LAS CINÉTICAS PARA TODAS LAS TEMPERATURAS EN CONJUNTO**

El análisis del Joint Biplot de parámetros y ambientes edáficos para el primer componente del modo de temperaturas (Figura 4.1) explica la interacción positiva entre ambientes edáficos y parámetros para las tres temperaturas evaluadas (dado que todos los *scores* de este componente de temperatura son positivos), con el 36% de la variación explicada por el primer componente y el 5,9 % por el segundo. Este análisis mostró que la cantidad de fósforo adsorbida en el tiempo inicial (*a*), se asoció positivamente con la cantidad de fósforo adsorbido cuando cambió la velocidad de la cinética (*Pti*), ya que sus vectores forman ángulo agudo entre sí y mostró una menor asociación con la tasa de adsorción final (*d*), mientras que los vectores de cantidad de fósforo adsorbido (*a*, *Pti*) forman ángulo recto con la velocidad de adsorción inicial (*b*) y el tiempo requerido para llegar al cambio de cinéticas, mostrando así ausencia de asociación. Se detectó una fuerte asociación negativa entre la velocidad inicial de adsorción (*b*) y el tiempo requerido para el cambio de la cinética (*ti*), ya que sus vectores forman un ángulo de casi 180°. Para evaluar el valor relativo de cada parámetro de la cinética de adsorción de fósforo para cada ambiente edáfico, se deben comparar las proyecciones perpendiculares de cada ambiente con el vector parámetro. Los ambientes edáficos que presentaron las mayores cantidades de fósforo adsorbido en los dos tramos de las cinéticas tienden a ubicarse en el cuadrante inferior derecho del *joint biplot* (Argiudoles típicos [AT] bajo P y sin P, Figura 4.1).

Los ambientes que poseen las mayores tasas de adsorción de fósforo, se ubican en el cuadrante superior derecho (Hapludoles típicos [HT] sin P, alto P y AT sin P, Figura 4.1). Este análisis explicó en mayor proporción las variaciones observadas en los parámetros cantidad de fósforo adsorbida ( $a$  y  $P_{ti}$ ) y la tasa cinética más lenta ( $d$ ), ya que son los vectores que varían en dirección del primer componente (36,04 % de variación) y los ambientes se ubican en relación a estos parámetros de acuerdo al *score* positivo del primer componente, siendo los de menor adsorción los Haplustoles énticos y el Hapludol típico con P, con *scores* negativos. Las diferencias observadas en los distintos *scores* para los Hapludoles típicos indica el fuerte peso del manejo de la fertilización fosfatada recibida con anterioridad sobre los parámetros que explican la cinética de adsorción del nutriente en estos suelos.

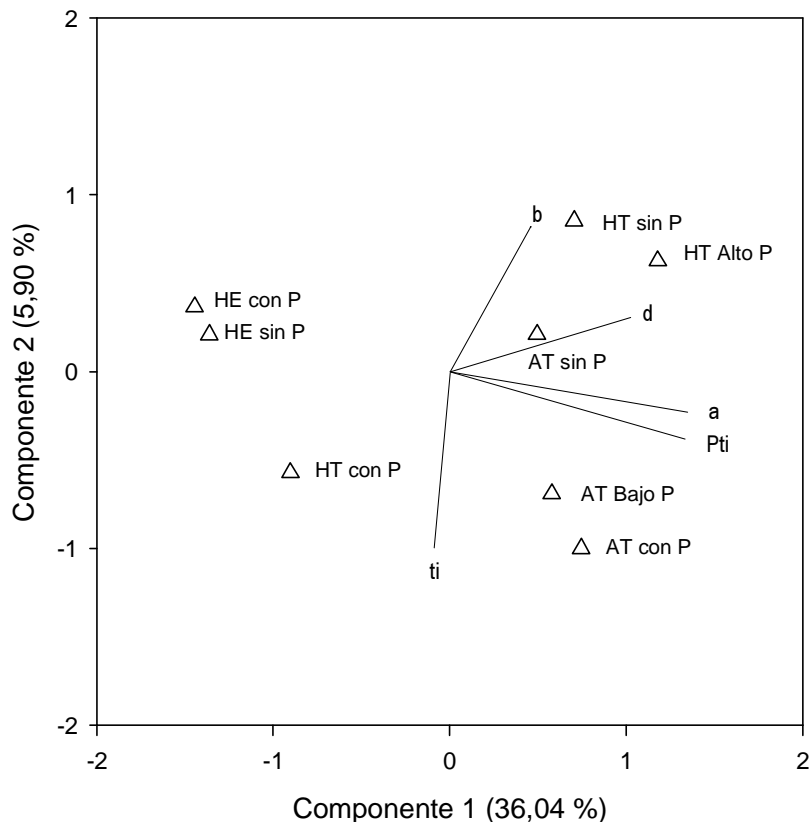


Figura 4.1. Joint Biplot de los dos primeros componentes de 8 ambientes edáficos y 5 parámetros que explican la cinética de adsorción de fósforo para el primer componente del modo temperaturas. Los símbolos representan los ambientes edáficos (iniciales del Gran Grupo de Suelo e historia de fertilización) y los vectores los parámetros de los modelos cinéticos ( $a$ ,  $b$ ,  $P_{ti}$ ,  $t_i$  y  $d$ ).

## SEGUNDO JOINT PLOT: INTERRELACIONES ENTRE AMBIENTES EDÁFICOS Y PARÁMETROS DE LAS CINÉTICAS PARA EL MODO QUE CONTRASTA LAS TEMPERATURAS DE 10° vs. 25° C

El segundo Joint Plot (Figura 4.2) contrasta las temperaturas de 10° y 25° C, de signo opuesto de los scores, y presenta una baja explicación de la variabilidad asociada a la temperatura de 40° C, ya que se ubica cerca del cero. Dado que el segundo componente de este Joint Plot explica un porcentaje de variación cercano a cero, se decidió presentar los resultados bajo la forma de joint triplot, que contiene los scores de ambientes edáficos y parámetros del primer componente del segundo joint plot en conjunto con los scores del segundo componente del modo de temperaturas. El análisis propuesto en el *joint triplot* explicó el 18,9% de la variación conjunta producto de la interacción triple entre los tres modos: ambientes edáficos, parámetros de adsorción y temperaturas. Las asociaciones están determinadas por el producto de los scores de los tres modos; para analizar estas interrelaciones entre ambientes edáficos, parámetros de la cinética y temperaturas, se puede calcular un término que resulta del producto de cualquier combinación de los valores de los tres modos representados en la Figura 4.2: Por ejemplo, AT con P (+) mostrará un incremento relativo de  $b$  y  $d$  (+) a una temperatura de 25°C (+) y una declinación relativa de los mismos parámetros a 10°C (-) (Figura 4.2). El modo ambiente edáfico contrasta los ambientes Argiudoles típicos con P y bajo P y Hapludol típico con P con los Haplustoles énticos y Hapludoles típicos sin P y alto P y no está clara la asociación relativa del Argiudol típico sin P. En el modo parámetro de las cinéticas de adsorción, contrastan fuertemente todos los parámetros con el tiempo requerido para alcanzar el cambio en la tasa cinética ( $t_i$ ).

Así, calculando el producto de estas interrelaciones, se observa que el Argiudol típico con P, bajo P y Hapludol típico con P, tienen un producto positivo para todos los parámetros de las cinéticas de adsorción a excepción de la cantidad de fósforo adsorbida cuando se produce el cambio de las tasas cinéticas ( $Pt_i$ ) a 25° C y este producto es negativo a 10° C, una interacción opuesta se observa con el tiempo requerido para el cambio en la tasa de las cinéticas ( $Pt_i$ ). Como las tasas cinéticas ( $b$  y  $d$ ) son los parámetros que poseen

los *scores* más altos (0,964 y 0,958) la magnitud de sus productos SxPxT es mayor que la del término de sus componentes. Para los ambientes, el mayor efecto de interacción (SxPxT) son los que poseen un valor absoluto de *score* mayor, ubicados en los extremos de la Figura 4.2.

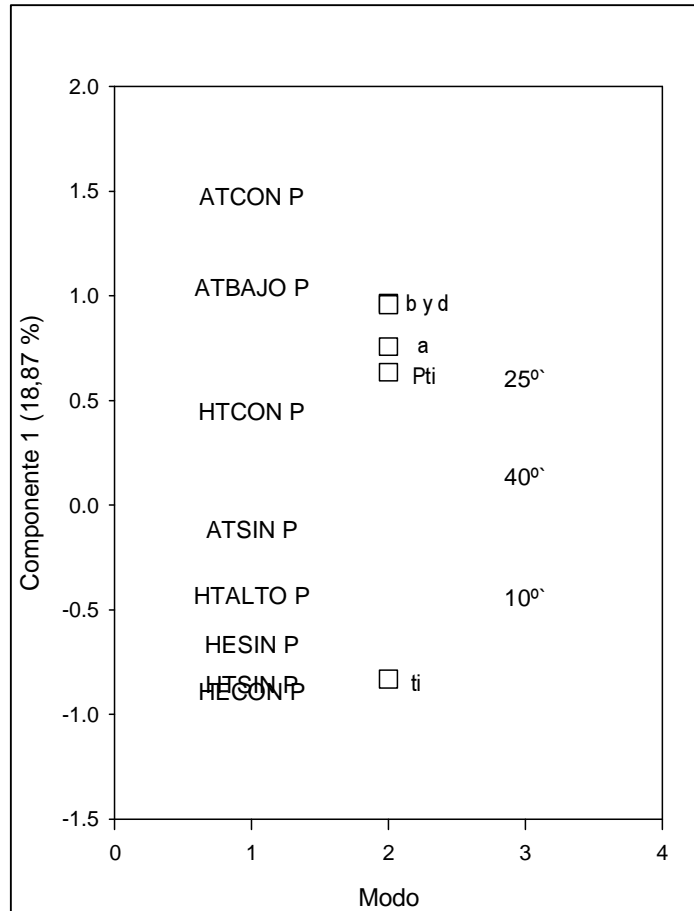


Figura 4.2. Joint Triplot, para el primer componente de los 8 ambientes edáficos y cinco parámetros de las cinéticas de adsorción de fósforo, asociados al segundo componente del modo temperatura.

Si siguiendo con el análisis de las interacciones triples, el ambiente edáfico AT-conP, es el que posee el *score* positivo más alto (1,476), a una temperatura de 25° C (0,604). La interacción de este ambiente a esta temperatura, va a ser mayor con las velocidades de adsorción (*b* y *d*), dados sus mayores *scores* (0,964 y 0,958), que en el resto de los

ambientes edáficos. Una interacción negativa se observó a 10° C, en donde la cinética de adsorción del nutriente va a disminuir en mayor proporción debido a una disminución en las velocidades de adsorción (*b* y *d*). En los ambientes Haplustoles énticos y Hapludoles típicos sin P y alto P (scores negativos), los efectos de interacción son inversos a los descriptos.

Estas diferencias para un mismo tipo de suelo en términos de interacción SxPxT indican que el efecto de la historia de manejo sobre los parámetros que describen las cinéticas de adsorción de fósforo puede ser mayor que las diferencias atribuibles al tipo de suelo.

## **CINÉTICAS DE DESORCIÓN**

### **ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES TRI-MODAL DE LOS COMPONENTES AMBIENTES EDÁFICOS**

Se evaluaron dos componentes para cada uno de los tres modos. El modelo tri-modal con  $8 \times 3 \times 5$  componentes para ambientes edáficos, temperaturas y parámetros de las cinéticas, respectivamente, se consideró adecuado para el ajuste de los datos ( $R^2 = 0,56$ ), sobre la base de juzgamientos informales de incrementos en  $R^2$ , comparados a los incrementos en dimensionalidad y dificultad de interpretación. En este modelo, los dos componentes del modo ambiente edáfico explicaron el 44,4 % y 12,3 % de la variación, respectivamente, los componentes del modo temperatura explicaron el 35,6 % y 22,0 % de la variación, respectivamente y los componentes de los parámetros de las cinéticas el 45,7 % y 11,0 %, respectivamente. No todos los ambientes edáficos presentaron el mismo grado de ajuste al modelo. Para cuatro de los 8 ambientes edáficos, el modelo explicó menos del 50% de la variabilidad de sus respuestas, comparado con el ajuste medio de 56,6 % (Tabla 4.4). Estos ambientes edáficos son el Argiudol típico sin P (28,9%), con P (12,8%), bajo P (13,0%), Hapludol típico sin P (26,6%). El modelo explicó la mayor parte de la varianza

para tres ambientes edáficos: Hapludol típico con P (91,5%), sin P (60,5%) y alto P (60,8%).

Tabla 4.4. Denominación de los ambientes edáficos y scores del modo ambiente edáfico, para 8 ambientes y tres temperaturas.

MODO		Scores Componentes		Proporción de suma de cuadrados explicada (%)
Ambiente Edáfico		1	2	
Argiudol típico	Bajo P	0,164	-0,207	13,0
Argiudol típico	Con P	-0,211	-0,077	12,8
Argiudol típico	Sin P	-0,283	-0,310	28,9
Haplustol éntico	Con P	-0,736	0,006	49,7
Haplustol éntico	Sin P	-0,652	0,673	60,5
Hapludol típico	Alto P	-0,167	-0,517	60,8
Hapludol típico	Con P	1,501	0,108	91,5
Hapludol típico	Sin P	0,385	0,325	26,6
Proporción de la SC explicado %		44,4	12,3	56,6

En términos generales, las temperaturas se ajustaron bien a dos componentes, con más del 50 % de la variación explicada (Tabla 4.5). Los parámetros de las cinéticas (Tabla 4.6), a pesar que expresaron diferencias en el grado de ajuste, el modelo explicó más del 65% de la variación a excepción de los parámetros b (47,5%) y ti (27,3%).

Tabla 4.5. Scores de los componentes del modo temperatura para los 8 ambientes edáficos.

Temperatura	Scores Componentes		Proporción suma cuadrados explicada (%)
	1	2	
10° C	0,729	0,039	53,3
25° C	0,066	0,803	65,0
40° C	0,709	-0,115	51,5
Proporción de la SC explicado %		34,6	22,0



Tabla 4.6. Scores y grado de ajuste para los dos componentes de los parámetros del modelo de cinética de desorción de fósforo en 8 ambientes edáficos y tres temperaturas.

Parámetro Cinética	Scores Componentes		Proporción suma cuadrados explicada (%)
	1	2	
<i>a</i>	0,798	0,137	65,6
<i>b</i>	0,674	-0,142	47,5
<i>ti</i>	-0,349	0,389	27,3
<i>d</i>	0,781	-0,295	69,8
<i>Pti</i>	0,677	0,521	72,9
Proporción de la SC explicado %	45,7	11,0	56,6

## DESCRIPCIÓN DE LOS COMPONENTES

El estudio de los componentes de los tres modos por separado sólo aporta una visión parcial de la estructura de la variabilidad de los datos, siendo necesaria la observación simultánea de todos los componentes de todos los modos para obtener una visión completa (BASFORD *et al.*, 1989). El primer componente del ambiente edáfico explicó el 44,4 % de la variación y contrasta en mayor medida el ambiente Hapludol típico con los Haplustoles énticos con y sin P, el segundo componente (12,3%) de la variación contrasta los ambientes Argiudoles típicos bajo P, sin P y Hapludol típico alto P con los Hapludoles típico con y sin P y el Haplustol éntico sin P. El primer componente del modo de parámetros de cinéticas (45,7% de la variación) contrasta *ti* contra el resto de los parámetros analizados; el segundo componente (10,5% de la variación) contrasta *b* y *d* contra el resto de los parámetros. Mientras el primer componente del modo temperatura explicó el 34,6 % de la variación, no se observan contrastes entre ellas y sí entre 25° C y 40° C en el segundo componente, el cual explicó el 22,0 % de la variación. Por lo tanto, se analizó en primer término el *Joint Triplot* para el primer componente de ambientes edáficos, parámetros de las cinéticas y temperaturas, con el cual se investigó el mérito relativo de cada componente parámetros de las cinéticas como atributo subyacente a las interacciones ambientes edáficos × temperaturas observadas. En el *Joint Biplot* de

ambientes edáficos y parámetros de las cinéticas para el segundo componente de temperaturas fue utilizado para investigar las interrelaciones entre ambientes edáficos y los parámetros de las cinéticas.

### **PRIMER JOINT PLOT: INTERRELACIONES ENTRE AMBIENTES EDÁFICOS Y PARÁMETROS DE LAS CINÉTICAS PARA TODAS LAS TEMPERATURAS EN CONJUNTO**

El análisis propuesto en el *joint triplot* explicó el 34,5 % de la variación conjunta producto de la interacción triple entre los tres modos: ambientes edáficos, parámetros de adsorción y temperaturas. El modo ambiente edáfico contrasta los ambientes Hapludoles típicos con P de los Haplustoles énticos, en menor medida el Argiudol típico bajo P, con el Argiudol típico con y sin P, en el modo parámetro de las cinéticas de desorción, contrastan fuertemente todos los parámetros con el tiempo requerido para alcanzar el cambio en la tasa cinética. Para los parámetros, a diferencia de lo observado en la adsorción, las cantidades de fósforo liberada ( $a$  y  $P_{ti}$ ), son los parámetros de mayor *score* (1,204 y 1,222), por lo cual van a ser los que produzcan los mayores cambios relativos en las interacciones (SxPxT) y no así las velocidades ( $b$  y  $d$ ).

El producto de los *scores* del componente para los tres modos indica el tipo de interacción positiva o negativa (SxPxT). Así, los ambientes edáficos Hapludol típico con P, a las tres temperaturas, incrementa positivamente todos los coeficientes de los parámetros que describen la cinética de desorción de fósforo, a excepción del tiempo requerido para alcanzar el cambio en la tasa de la cinética ( $ti$ ), con el cual hay una interacción negativa. En el caso de los ambientes Haplustoles énticos, a las tres temperaturas disminuyen todos los parámetros de las cinéticas a excepción de  $ti$ , con el cual la interacción es positiva. Esto significa que en estos suelos la duración del primer proceso cinético, el más rápido, va a ser mayor, pero las cantidades de nutriente liberadas a la solución del suelo y la tasa a la cual se produce va a ser menor, a las tres temperaturas, que en los Hapludoles típicos con P.

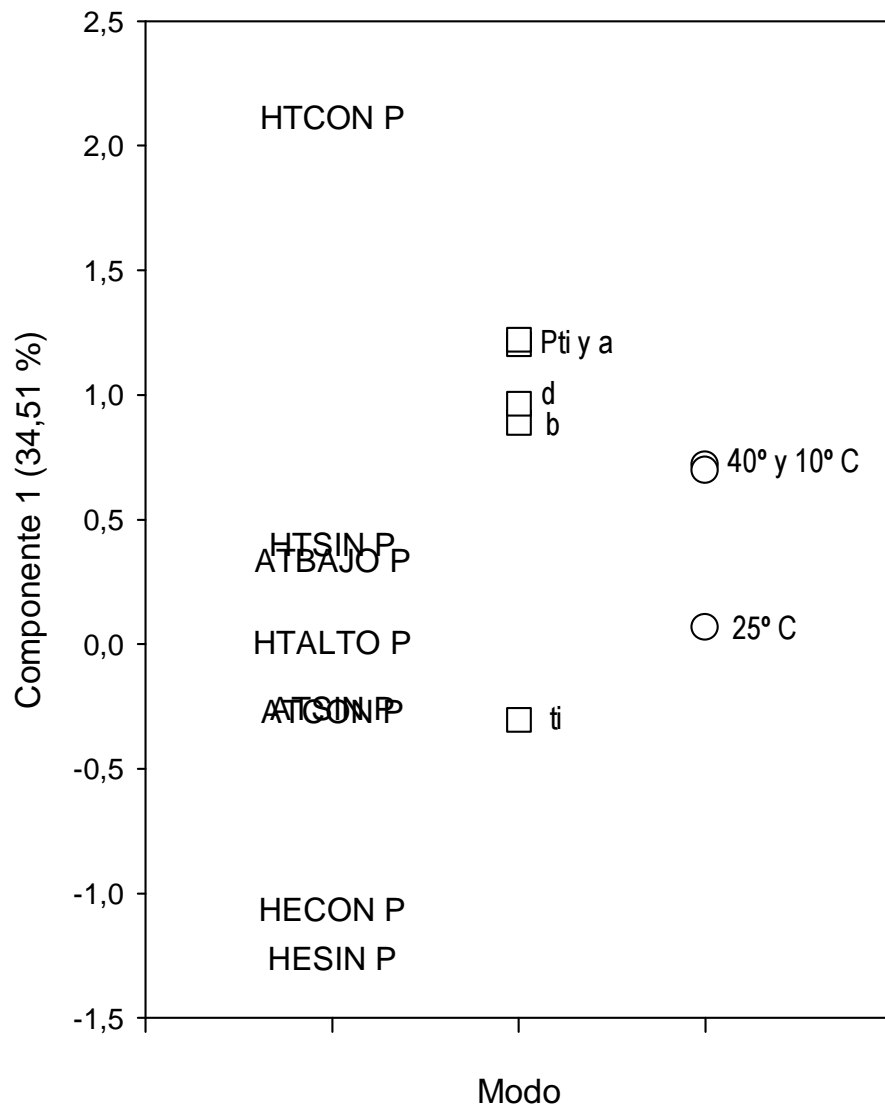


Figura 4.3. Joint Triplot, para el primer componente de los 8 ambientes edáficos y cinco parámetros de las cinéticas de desorción de fósforo, asociados al segundo componente del modo temperatura.

## SEGUNDO JOINT PLOT: INTERRELACIONES ENTRE AMBIENTES EDÁFICOS Y PARÁMETROS DE LAS CINÉTICAS PARA EL MODO QUE CONTRASTA LAS TEMPERATURAS DE 25° vs. 10° Y 40° C

El análisis del Joint Biplot de los dos primeros ejes (Figura 4.4), para el primer componente del ambiente edáfico y parámetros de las cinéticas, contrasta las temperaturas de 25° C con la de 40° C. Con respecto a la temperatura de 10° C, ésta posee bajo peso relativo por encontrarse cercana a cero. Al ser el *score* de la temperatura de 25° C positivo las interacciones entre los ambientes edáficos y los parámetros que describen los procesos cinéticos son positivos, y se interpretan en la dirección que indica el joint biplot (Figura 4.4). En contraposición, a 40°C la interacción es negativa, por lo cual las relaciones observadas en el joint biplot son inversas. Este análisis explicó el 16,8 % de la variación total y mostró que la velocidad de desorción (*b*) se asoció positivamente con la velocidad de desorción (*d*), ya que sus vectores forman ángulo agudo entre sí, y una menor asociación con la cantidad de fósforo inicialmente liberada (*a*), mientras que los vectores de cantidad de fósforo desorbido (*Pti*) forman ángulo recto con la velocidad de desorción (*b* y *d*), mostrando ausencia de asociación. Los vectores para las tasas de liberación (*b* y *d*) mostraron una fuerte asociación negativa con el tiempo requerido para el cambio de la cinética (*ti*), ya que sus vectores forman un ángulo de casi 180° a 25° C A 40° C se observa lo contrario. Para evaluar la importancia relativa de cada parámetro de la cinética de desorción de fósforo para cada ambiente edáfico, se deben comparar las proyecciones perpendiculares de cada ambiente con el vector parámetro. Los ambientes edáficos que presentaron las mayores tasas de desorción tienden a ubicarse en el cuadrante inferior y superior derecho del *joint biplot*, y los que presentaron una mayor asociación positiva con la cantidad de fósforo liberada, se ubican en el cuadrante superior derecho. Los ambientes que poseen las mayores tasas de liberación son el Hapludol típico alto P, Haplustol éntico con P y los Argiudoles típicos (con y sin P, bajo P).

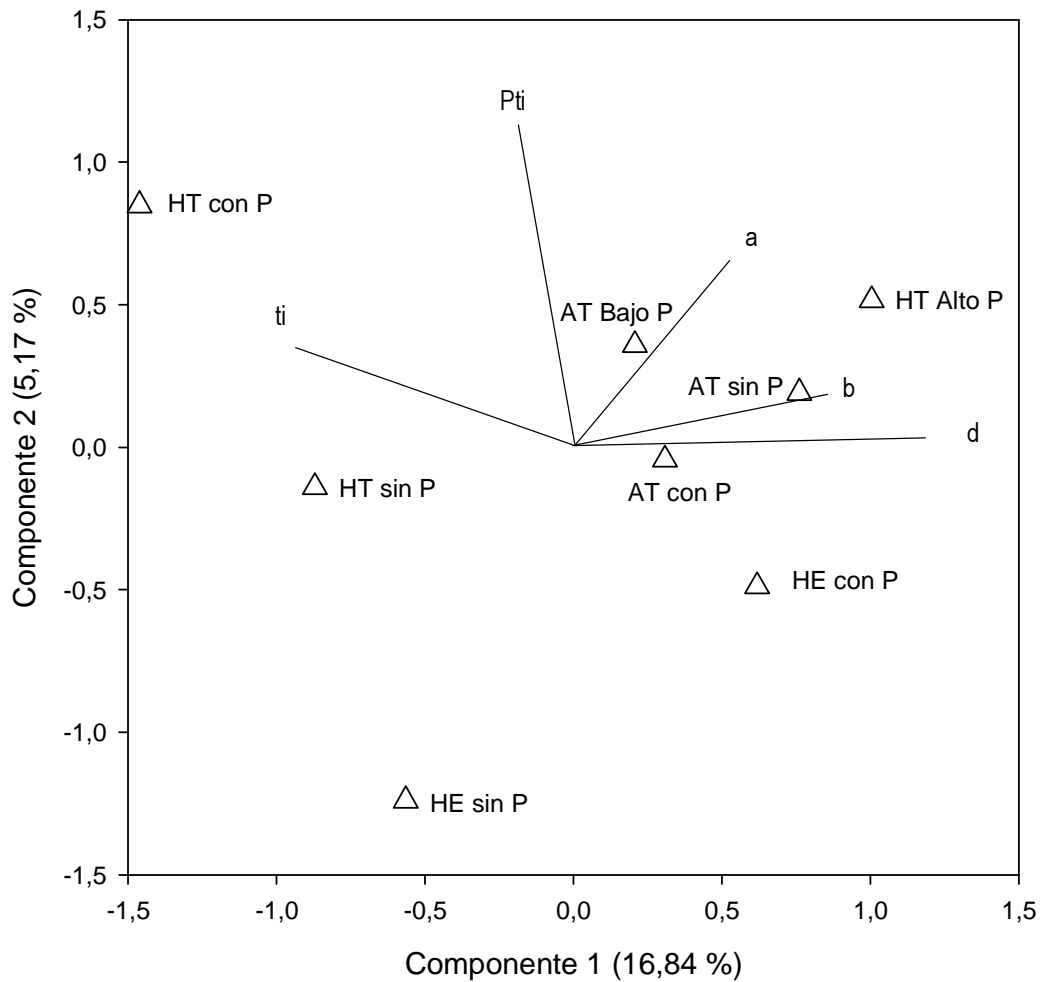


Figura 4.4. Joint Biplot de los dos primeros componentes de 8 ambientes edáficos y 5 parámetros que explican la cinética de desorción de fósforo. Los símbolos representan los ambientes edáficos (iniciales del Gran Grupo de Suelo e historia de fertilización) y los vectores los parámetros de los modelos cinéticos (*a*, *b*, *Pti*, *ti* y *d*), para 25° C; a 40° C las relaciones son inversas.

Este análisis explicó en mayor proporción las variaciones observadas en los parámetros velocidad de liberación de fósforo (*b* y *d*) y el tiempo requerido para alcanzar el cambio en la tasa de desorción (*ti*), ya que son los vectores que varían en dirección del primer componente (16,84 % de variación) y los ambientes se ubican en relación a estos parámetros de acuerdo al *score* positivo del primer componente, siendo los de menor velocidad de desorción los Hapludoles típicos con y sin P y el Haplustol éntico sin P.

Las diferencias observadas en los distintos *scores* para todos los suelos indica el efecto de la historia de uso y fertilización recibida con anterioridad sobre los parámetros que definen la cinética de liberación de fósforo en el suelo, el cual a su vez está fuertemente afectado por la temperatura.

## **RELACIÓN ENTRE LAS CINÉTICAS DE ADSORCIÓN, DESORCIÓN, LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS SUELOS Y LOS RENDIMIENTOS DE LOS CULTIVOS**

En cada uno de los suelos evaluados se determinaron distintas propiedades físicas y químicas, reacción de pH, materia orgánica total, lábil y estable, fósforo extractable con Bray1, granulometría, y los coeficientes del modelo de Langmuir doble sitio de adsorción, que describen la capacidad máxima de adsorción de fosfato, además de la capacidad buffer máxima, en los dos tramos de las isotermas (Tablas 2.1 y 2.4). Estas propiedades se correlacionaron con los parámetros que describen las cinéticas de adsorción y desorción de fósforo y con los rendimientos de los cultivos de trigo, soja de segunda y maíz, con el objetivo de determinar el peso relativo de las distintas propiedades evaluadas sobre los parámetros cinéticos y de éstos sobre el rendimiento de los cultivos. Esto permite plantear una base físico-química al modelo que describe las velocidades de adsorción, desorción y relacionarlos con la bio-disponibilidad de fósforo, a través del rendimiento de los cultivos. Para ello, y dado la complejidad de las interacciones descritas en este capítulo, se correlacionaron los scores de los distintos suelos y tratamientos de los análisis tri-modales con las propiedades de los suelos.

### **CINÉTICAS DE ADSORCIÓN**

El análisis del primer componente edáfico y parámetros de la cinética de adsorción y temperaturas (Figura 4.1), explicó la interacción positiva entre los ambientes edáficos y

parámetros cinéticos para las tres temperaturas evaluadas. En este joint biplot, el primer componente ( $C_1$ ), explicó el 36,04% de la variabilidad y el segundo componente ( $C_2$ ) el 5,90%. En éste los parámetros cinéticos  $a$ ,  $P_{ti}$  y  $d$  varían en el sentido positivo del primer componente,  $b$  en el sentido positivo del segundo componente y  $t_i$  en el negativo de éste. Las propiedades de suelo que correlacionan positivamente con el primer componente van a estar asociados y explicar las variaciones de los parámetros cinéticos que varían en esta dirección ( $a$ ,  $t_i$  y  $d$ ); del mismo modo, aquellos que correlacionan con el segundo componente. Los coeficientes de correlación, se observan en la tabla 4.7.

Tabla 4.7 Coeficientes correlación de Pearson, entre los scores de los componentes uno y dos del joint biplot de adsorción, los parámetros del suelo y rendimiento de los cultivos. Nivel de significancia \*\*\*  $p < 0,001$ , \*\*  $p < 0,05$ , \*  $p < 0,10$ .

Parámetro	$C_1$	$C_2$
Rendimiento Trigo	0,56	<b>-0,67*</b>
Rendimiento Maíz	-0,04	-0,35
Rendimiento Soja 2da	<b>0,70*</b>	-0,23
$P_{disp}$ (Bray1)	0,40	0,30
$Q_{max_1}$	<b>0,61*</b>	-0,06
$k_1$	<b>-0,67*</b>	0,18
$CBM_1$	<b>-0,66*</b>	0,16
$Q_{max_2}$	0,40	0,08
$k_2$	-0,46	0,33
$CBM_2$	-0,10	0,34
pH	-0,27	0,38
Materia Orgánica total	<b>0,80**</b>	0,33
Materia Orgánica estable	<b>0,78**</b>	0,1
Materia Orgánica lábil	<b>0,65*</b>	0,42
Arena	<b>-0,71*</b>	0,54
Limo	0,66	-0,55
Arcilla	<b>0,80**</b>	-0,48

La mayor proporción de la variabilidad del componente uno ( $C_1$ ), se explicó por las variaciones en los tenores de materia orgánica total, estable y de arcilla, seguidos por la energía de retención ( $k_1$ ), la capacidad buffer máxima ( $CBM_1$ ) y capacidad máxima de

adsorción de fósforo ( $Q_{max_1}$ ), en el primer tramo de la isoterma. Las variaciones del segundo componente, no fueron explicadas por las propiedades edáficas evaluadas.

El rendimiento de soja de segunda correlacionó positivamente con el componente uno ( $C_1$ ), por lo cual la producción del cultivo se incrementó en los suelos que adsorbieron mayor cantidad de fósforo, en el primer tiempo, al producirse el cambio en la cinética de adsorción y cuanto mayor fue la tasa de adsorción lenta ( $d$ ). En contraposición, el rendimiento de trigo se correlacionó negativamente con el  $C_2$ , por lo cual la producción de este cultivo fue mayor en los ambientes edáficos con mayores tasa iniciales de adsorción ( $b$ ) y cuando el proceso rápido de adsorción fue de menor duración (menor  $t_i$ ). Esto significa que en el *joint biplot* de la Figura (4.1) el rendimiento de soja de segunda se incrementa hacia la derecha y paralelo al  $C_1$  y el rendimiento de trigo se incrementa hacia abajo y perpendicular a  $C_1$ .

Los tenores de fósforo disponible por Bray1 no explicaron las variaciones de ninguno de los dos componentes, por lo cual no se observó asociación con los parámetros que explican las cinéticas de adsorción. La energía de retención ( $k_1$ ) y la capacidad buffer máxima ( $CBM_1$ ) en el primer tramo de la isoterma, correlacionaron negativamente con el  $C_1$ , esto significa que al incrementarse estas propiedades en los suelos, va a disminuir la cantidad de fósforo adsorbida en forma instantánea y la cantidad adsorbida cuando cambia la velocidad de adsorción, disminuyendo también la tasa más lenta de adsorción ( $d$ ). Una relación inversa se observó entre estos parámetros y la cantidad máxima de fósforo adsorbida ( $Q_{max_1}$ ) en el primer tramo de la isoterma. Del mismo modo, estos parámetros cinéticos se incrementan con los tenores de materia orgánica total estable y arcilla. Estas consideraciones son válidas para los ocho ambientes edáficos considerados y para temperaturas de 10°, 25° y 40° C.



Estas relaciones de las propiedades del suelo, los parámetros cinéticos y rendimientos de los cultivos, reafirman la bio-disponibilidad de fósforo retenido, lo cual fue concluido en el capítulo 2.

Este análisis de correlación también se realizó para el análisis tri-modal del segundo componente de temperatura, ambientes edáficos y parámetros, evaluados en el *joint triplot* (Figura 4.2), con las propiedades físico-químicas del suelo y el rendimiento de los cultivos (Tabla 4.8). Este análisis permitió explicar las variaciones de los parámetros cinéticos, cuando hay un efecto contrastante de las temperaturas de 10° y 25° C, en el cual los suelos más arcillosos a 25° C, van a tener mayores tasas de adsorción de fósforo y mayores cantidades retenidas instantáneamente. Cuando se produce el cambio en la tasa cinética a 10° C, esta relación es inversa.

Tabla 4.8 Coeficientes correlación de Pearson, entre los scores de los componentes uno del joint triplot de adsorción, los parámetros del suelo y rendimiento de los cultivos. Nivel de significancia \*\*\* p<0,001, \*\* p< 0,05, \* p<0,10.

Parámetro	C <sub>1</sub>
Rendimiento Trigo	<b>0,80**</b>
Rendimiento Maíz	0,30
Rendimiento Soja 2da	0,44
Pdisp (Bray1)	-0,14
Qmax <sub>1</sub>	0,27
k <sub>1</sub>	-0,40
CBM <sub>1</sub>	-0,38
Qmax <sub>2</sub>	0,06
k <sub>2</sub>	-0,47
CBM <sub>2</sub>	-0,35
pH	-0,45
Materia Orgánica total	-0,02
Materia Orgánica estable	0,19
Materia Orgánica lábil	-0,17
Arena	<b>-0,75*</b>
Limo	<b>0,75*</b>
Arcilla	<b>0,73*</b>

El rendimiento de trigo se asoció positivamente a  $C_1$ , por lo cual va a ser mayor en los suelos más arcillosos y cuando tengan mayores valores de los parámetros cinéticos ( $a$ ,  $d$ ,  $Pti$  y  $d$ ), lo cual se produce a  $25^\circ\text{C}$  y disminuye a  $10^\circ\text{C}$ .

En el joint triplot, de la figura 4.2, el rendimiento de trigo se incrementó hacia arriba y paralelo a  $C_1$ .

## **CINÉTICAS DE DESORCIÓN**

El análisis propuesto en el *joint triplot* (Figura 4.3) explicó el 34,5 % de la variación conjunta producto de la interacción triple entre los tres modos: ambientes edáficos, parámetros de desorción y temperaturas. Las correlaciones de los scores del  $C_1$  con las propiedades físico-químicas de los suelos y el rendimiento de trigo, soja de segunda y maíz, se observan en la tabla 4.9.

Ninguna de las propiedades edáficas evaluadas y rendimiento de los cultivos se asoció significativamente con  $C_1$ , pero se observó una tendencia a favor de que los rendimientos de trigo se incrementan en la dirección positiva de  $C_1$  y los de maíz disminuyen en este sentido. Este análisis brinda indicios acerca una relación opuesta en los requerimientos cinéticos de desorción para trigo y maíz.

Tabla 4.9 Coeficientes correlación de Pearson, entre los scores de los componentes uno del joint triplot de desorción, los parámetros del suelo y rendimiento de los cultivos. Nivel de significancia \*\*\*  $p < 0,001$ , \*\*  $p < 0,05$ , \*  $p < 0,10$ .

Parámetro	C <sub>1</sub>
Rendimiento Trigo	0,59
Rendimiento Maíz	-0,56
Rendimiento Soja 2da	-0,04
Pdisp (Bray1)	-0,06
Qmax <sub>1</sub>	0,07
k <sub>1</sub>	0,02
CBM <sub>1</sub>	0,00
Qmax <sub>2</sub>	0,04
k <sub>2</sub>	0,30
CBM <sub>2</sub>	0,44
pH	0,22
Materia Orgánica total	0,23
Materia Orgánica estable	0,33
Materia Orgánica lábil	0,13
Arena	-0,30
Limo	0,29
Arcilla	0,30

Este mismo análisis, se realizó con los *scores* del *joint biplot* (Figura 4.4), el cual explicó la interacción entre los ambientes edáficos y los parámetros de la cinética de desorción de fósforo, cuando se contrastan las temperaturas de 25° C (scores positivos) con 10° y 40° C (scores negativos), Tabla 4.10.

Tabla 4.10 Coeficientes correlación de Pearson, entre los scores de los componentes uno y dos del joint biplot de desorción, los parámetros del suelo y rendimiento de los cultivos. Nivel de significancia \*\*\*  $p < 0,001$ , \*\*  $p < 0,05$ , \*  $p < 0,10$ .

Parámetro	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
Rendimiento Trigo	0,02	<b>0,80*</b>
Rendimiento Maíz	<b>0,88***</b>	-0,16
Rendimiento Soja 2da	<b>0,69*</b>	0,40
Pdisp (Bray1)	0,53	0,29
Qmax <sub>1</sub>	0,57	0,47
k <sub>1</sub>	<b>-0,72**</b>	-0,47
CBM <sub>1</sub>	<b>-0,64*</b>	-0,43
Qmax <sub>2</sub>	0,40	0,32
k <sub>2</sub>	<b>-0,74**</b>	-0,14
CBM <sub>2</sub>	-0,55	0,16
pH	-0,57	-0,12
Materia Orgánica total	0,51	0,63
Materia Orgánica estable	0,38	0,65
Materia Orgánica lábil	0,48	0,49
Arena	-0,25	-0,53
Limo	0,20	0,49
Arcilla	0,35	0,60

Este análisis indica una asociación negativa entre C<sub>1</sub> y las energías de retención de fósforo (k<sub>1</sub> y k<sub>2</sub>), en los dos tramos de la isoterma de Langmuir doble sitio y la capacidad buffer máxima (CBM<sub>1</sub>) en el primer tramo de la isoterma. Esta relación muestra que incrementos en k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> y CBM<sub>1</sub> afectan negativamente las tasas de desorción (*b* y *d*) a 25° C y aumentan a 10° y 40° C, esto vuelve a reafirmar lo concluido anteriormente; el fósforo agregado se adsorbe a un pool lábil (Qmax) y cuanto mayor es éste y menor la energía de retención (k<sub>1</sub> y k<sub>2</sub>) mayores serán las tasas de liberación del nutriente a la solución del suelo.

El rendimiento de los cultivos de soja de segunda y de maíz, se asociaron positivamente a  $C_1$ , por lo cual se incrementa la producción de granos de los mismos, cuanto mayor es la tasa de liberación de fósforo ( $b$  y  $d$ ), lo que se produce cuando menor es la energía de retención del nutriente y la capacidad buffer máxima en el primer tramo de la isoterma, a temperaturas templadas. El rendimiento de trigo, se asoció positivamente con  $C_2$ , por lo cual se incrementa cuanto mayor es la cantidad de fósforo liberado a la solución del suelo, en los primeros instantes de la desorción ( $a$ ) y cuando cambia la tasa de las cinéticas ( $Pti$ ).

## CONCLUSIONES

Los análisis de componentes tri-modales descriptos ayudaron a interpretar los efectos aditivos de los parámetros que describen los procesos cinéticos, tanto de adsorción como de desorción de fósforo y los efectos de interacción ambiente edáfico por temperatura. Diferentes parámetros de las cinéticas explicaron la mayor parte de la variación en el comportamiento relativo de los distintos ambientes edáficos y temperaturas, siendo las velocidades los parámetros más determinantes en los procesos de adsorción y las cantidades liberadas los más importantes en los procesos de desorción. Con la temperatura también se observó una relación variable de acuerdo al proceso considerado, siendo más determinantes en los procesos de desorción.

Este tipo de análisis permitió evaluar con más claridad la magnitud del efecto que tuvo la variación en la historia de uso y de fertilización fosfatada sobre los parámetros que definen la bio-disponibilidad de fósforo. El manejo recibido en el corto plazo, en cada uno de los ambientes edáficos, fue más determinante sobre las variaciones ocurridas en los procesos cinéticos que lo que se puede atribuir a diferencias por clase morfológica de suelo. Estas diferencias permitirán realizar inferencias acerca de cómo puede ser afectada la disponibilidad del nutriente debido al manejo implementado, tanto en sentido positivo como negativo.

Los análisis de correlación de los resultados de los análisis tri-modales, para los ocho ambientes edáficos, los parámetros de las cinéticas y las tres temperaturas, con las propiedades físico-químicas de los suelos evaluadas en la caracterización inicial y el rendimiento de los cultivos, permitió establecer la relación entre algunos de los coeficientes que describieron los procesos cinéticos con las propiedades de los suelos y su relación sobre la producción de granos de los tres cultivos más importantes de la región pampeana. Como así también la diferente relación entre los parámetros cinéticos y los diferentes cultivos, lo cual plantea la necesidad de distintas estrategias de fertilización de acuerdo al cultivo a implantar.

Se estableció la estrecha relación entre los coeficientes que describen las isotermas de adsorción de fósforo, del modelo Langmuir doble sitio con los procesos cinéticos tanto de adsorción como de desorción, lo cual afirma sin lugar a dudas el carácter lábil del pool al cual se destina el fósforo adsorbido y su bio-disponibilidad. Estas características no fueron indicadas o diferenciadas por los tenores de fósforo disponible extraído con el método Bray y Kurtz1.

## BIBLIOGRAFÍA

- Basford, K. E. , P.M. Kroonenberg, M. Cooper. 1996. Three-mode analytical methods for crop improvement programs. In: Cooper, M., Hammer, G.L. (Eds). Plant Adaptation and Crop Improvement. CAB International/ICRISAT & IRRL Wallingford. UK. Pp. 291-305.
- Chapman, S.C., J. Crossa, K.E. Basford, P.M. Kroonenberg. 1997. Genotype by environment effects and selection for drought tolerance in tropical maize. II Three-mode pattern analysis. *Euphytica* 95, 11-20.
- de la Vega A. J., S. C. Chapman. 2001. Genotype by environment interaction and indirect selection for yield in sunflower II. Three-mode principal component analysis of oil and biomass yield across environments in Argentina. using three-mode pattern analysis. *Field Crop Research* 72, 39-50.
- de la Vega A. J., A. J. Hall, P. M. Kroonenberg. 2002. Investigating the physiological bases of predictable and unpredictable genotype by environment interactions using three-mode pattern analysis. *Field Crop Research* 78, 165-183.
- Fox, P. N., A.A. Rosielle. 1982. Reducing the influence of environmental main-effects on pattern analysis of plant breeding environments. *Euphytica* 31, 645-656.
- Gabriel, K. R. 1971. Biplot display of multivariate matrices with application to principal component analysis. *Biometrika* 58, 453-467
- Kroonenberg P. M. 1983. Three-Mode Principal Components Analysis: Theory and Applications. DSWO Press Leiden, The Netherlands.
- Kroonenberg P. M., K. E. Basford, 1989. And investigating of multiattribute genotype response across environments using three-mode principal components analysis. *Euphytica* 44, 109-123.
- Kroonenberg P. M. 1994. The TUCKALS line: a suit of programs for three-way data analysis. *Comput Stat Data Anal.* 18, 73-96
- Kroonenberg P. M. 1997. Introduction to biplots for G x E tables Research Report 51. Center for Statistics. The University of Queensland, Brisbane, Qld 4072, Australia.
- Van Eeuwijk F. A., P. M Kononenberg. 1998. Multiplicative Models for Interactions in Three-Way ANOVA, with Applications to Plant Breeding. *Biometrics* 54, 1315-1333.

## CAPÍTULO 5

# TERMODINÁMICA DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE FÓSFORO EN EL SUELO

## INTRODUCCIÓN

El efecto de la temperatura es una de las variables más importantes en los estudios de las cinéticas de reacción de los iones. Este fenómeno ha sido ampliamente estudiado por varios investigadores (Barrow *et al.* 1975, 1992; Evans *et al.*, 1976, Sparks *et al.*; 1981, Ogwada *et al.*, 1986a; Sharpley *et al.*, 1982; Doula *et al.*, 1996). Los coeficientes de las tasas de las reacciones químicas elementales, dependen de la temperatura y pueden ser descriptas por la ecuación de Arrhenius:

$$k = A * e^{-E/RT} \quad (5.1)$$

Donde  $A$  es un factor pre exponencial,  $E$  es la energía de activación,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura absoluta (Amacher, 1991). La magnitud de la energía de activación se usa como criterio para distinguir si las reacciones cinéticas están o no controladas por difusión (Sparks, 1985, 1989). Bajas energías de activación indican que los procesos cinéticos están controlados por difusión y altas energías indican que se produce un proceso de reacción química. Esto es lógico, ya que en las reacciones químicas primero se deben romper los enlace químicos, y para ello se debe superar un umbral de energía muy alto para que se produzca la reacción. Por otro lado, la difusión no requiere romper enlaces químicos, por lo que la barrera energética a superar es baja. Boyd *et al.* (1947) y Kressman *et al.* (1949), utilizaron el efecto de la temperatura como criterio para determinar si el mecanismo por el cual se intercambiaban los iones está o no



dominado por difusión. Ogwada *et al.* (1986a, b, c) demostraron claramente que hay una mezcla de energías de activación en el intercambio de iones. Así en condiciones estáticas o de agitación lenta hay una limitación al proceso difusivo y la energía de activación es baja; cuando la agitación es vigorosa no hay limitantes a la difusión y aumenta la energía de activación.

### **EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA TASA DE REACCIÓN QUE SIGUE A LA ADSORCIÓN**

Existe mucha evidencia experimental que sugiere que las reacciones de muchos iones en el suelo se producen por una reacción de adsorción inicial rápida, que está seguida de reacciones más lentas. Es de esperar que al incrementar la temperatura se incremente la tasa de adsorción lenta del ión en el suelo. La magnitud del efecto de la temperatura sobre la cinética de reacción lenta, es consistente con un proceso de difusión sobre la partícula adsorbente (Barrow, 1983). Si bien se conoce que hay un efecto de la temperatura sobre la tasa de adsorción, no puede interpretarse como un efecto sobre la reacción de adsorción, a menos que pueda demostrarse que la reacción que sigue a la adsorción es muy lenta (Barrow, 1983).

Para aniones diferentes que reaccionan en el mismo suelo, la importancia de la reacción depende de la afinidad del suelo por los reactivos. Así para aniones que se unen fuertemente al suelo, como el fosfato, la reacción lenta se caracterizó por uniones fuertes (Barrow, 1989). Por lo mismo aniones de fosfato que reaccionan con diferentes muestras de goetita, la contribución de la reacción lenta disminuyó con el grado de cristalización (Strauss *et al.*, 1989).

## EFFECTOS SOBRE LA REACCIÓN DE ADSORCIÓN

La temperatura puede afectar las reacciones de adsorción de tres formas diferentes: afectando la proporción y actividad de los iones presentes en la solución del suelo, la afinidad de los iones por la superficie y la carga o potencial eléctrico de la superficie (Barrow, 1989). Los efectos de la temperatura sobre la reacción de adsorción se pueden discutir más satisfactoriamente si se expresan matemáticamente. Se ha propuesto (Bowden *et al.*, 1977) que cuando un ión reacciona con una superficie cargada, la función de actividad superficial ( $a_{is}$ ) está dada por:

$$a_{is} = K_i a_i \gamma_i C \exp (-z_i F \psi_i / R T) \quad (5.2)$$

Donde el subíndice se refiere al ión  $i$  y  $a$  es la proporción del adsorbato presente como ión  $i$ ,  $K$  es la constante de unión,  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad,  $z_i$  es la valencia con el signo incluido y  $\psi_i$  es el potencial eléctrico en el plano de adsorción,  $C$  es la concentración del adsorbato,  $F$  es la constante de Faraday,  $R$  constante de los gases y  $T$  la temperatura absoluta. La ecuación (5.2), ha sido utilizada con éxito para describir la reacción del fosfato con la goetita (Bowden *et al.*, 1980). En esta ecuación los efectos de la temperatura sobre los iones presentes en la solución ( $a_i$ ), se manifiestan por medio de los coeficientes de actividad ( $\gamma_i$ ) sobre la afinidad de los iones por la superficie a través de la energía de unión ( $K$ ), y existe un efecto directo y exponencial de la temperatura ( $T$ ) y de la carga superficial, a través del potencial eléctrico ( $\psi_i$ ).

## EFFECTOS SOBRE LA ACTIVIDAD DE LOS IONES EN SOLUCIÓN

Cambios de temperatura tienen efectos diversos sobre la disociación de los ácidos. Robinson *et al.* (1959) elaboró una tabla con las constantes de disociación de ácidos

débiles, desafortunadamente, ésta solo incluye dos ácidos inorgánicos que reaccionan con los constituyentes del suelo, el fosfato y el borato. La reacción del fosfato con el suelo se ha modelado con el supuesto que el  $\text{HPO}_4^{2-}$  es el ión que reacciona con la superficie. La constante de disociación ácida ( $\text{pK}_a$ ) relevante en el caso del fosfato es el  $\text{pK}_{a2}$ , que es la constante de disociación del segundo protón, el cual en este caso es insensible a la temperatura. Por ejemplo el  $\text{pK}_{a2}$  a  $25^\circ\text{C}$  es 7,20, a  $40^\circ\text{C}$  es 7,18 y a  $60^\circ\text{C}$  es 7,20. Por otro lado, la disociación del borato es más sensible a la temperatura, en el cual los valores de  $\text{pK}_a$  son los siguientes: a  $25^\circ\text{C}$  9,24; a  $40^\circ\text{C}$  9,13 y a  $60^\circ\text{C}$  9,04. Así, la disociación del borato se incrementa con la temperatura (Barrow, 1992). Esto da indicios que la actividad del fosfato ácido es poco sensible a los cambios de temperatura.

## EFFECTOS SOBRE LAS CARACTERÍSTIAS DE LA DE REACCIÓN

Existen grandes variaciones sobre el tipo de unión ( $K$ ) y el término exponencial de la ecuación (5.2); según Bowden *et al.* (1977) el valor del término  $K_i$  varía con la temperatura de acuerdo con la ecuación (5.3).

$$K_i = \exp(B_1 / R T) \quad (5.3)$$

Donde  $B_1$ , representa el potencial estándar más un término de interacción. Alternativamente, si  $K_i$  es derivado de las tasas para el avance y retroceso de las reacciones, la dependencia de la temperatura se convierte en la ecuación (5.4).

$$K_i = A \exp(B_1 / R T) \quad (5.4)$$

El parámetro A deriva de la relación del término pre exponencial y las velocidades de las reacciones reversibles. Éste tiene poco efecto y su valor es mucho menor a 1, por lo cual frecuentemente se ha ignorado. Por convención se denomina Q al producto  $K_i$  y el término exponencial de la ecuación (5.2), reemplazando en la misma se obtiene la ecuación (5.5).

$$Q = \exp [(B_1 - z_i F \psi_i) / R T] \quad (5.5)$$

Por lo cual, si Q, está dado a el valor de Q a la temperatura ( $T_1$ ) y suponiendo que para un tiempo determinado  $\psi_i$  no se ve afectado, el valor a otra temperatura ( $T_2$ ) estará dado por la ecuación (5.6).

$$Q_2 = Q_1 \frac{T_1}{T_2} \quad (5.6)$$

La magnitud y dirección del efecto depende de la magnitud de Q. Cuanto mayor es el valor de Q, mayor es el efecto (Barrow, 1992).

## **EFFECTOS SOBRE EL POTENCIAL ELÉCTRICO**

Si la reacción se produce sobre una superficie de carga variable, el valor de  $\psi_i$  en la ecuación (5.2), también varía con la temperatura. Para una superficie de carga variable, el valor de  $\psi_i$  se ve muy afectado por la diferencia de pH del punto de carga cero (PZC). Muchos modelos asumen que los sitios superficiales se disocian en dos pasos de la siguiente forma:



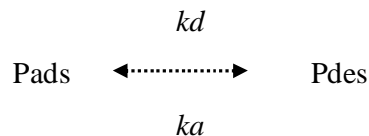
Se puede definir las constantes de disociación para estos dos pasos ( $k_1$  y  $k_2$ ). Los valores de estas constantes también varían con la temperatura de acuerdo a la ecuación (5.4). Entonces si  $Z_1$  es el valor de PZC a una temperatura ( $T_1$ ) a otra temperatura ( $T_2$ ) será:

$$Z_2 = Z_1 T_1/T_2 \quad (5.8)$$

En resumen se podría decir que los efectos de la temperatura sobre la adsorción de iones es un proceso complejo. Para aniones como el fosfato el efecto de la temperatura sobre el término  $\psi_i$  y el término Q indican que sobre un balance, el incremento de la temperatura disminuye la adsorción. Cuando se observó una interacción entre el tiempo de reacción y la temperatura, la velocidad de adsorción del fosfato se incrementaba (Barrow, 1983).

## **VARIACIÓN DE ENERGÍA DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN DESORCIÓN**

Los parámetros que influyen en los procesos de adsorción-desorción de fósforo son: pH, nivel de  $\text{CaCO}_3$ , concentraciones de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , tenores de arcilla y materia orgánica (Doula *et al.*, 1996). Para un mismo suelo estos parámetros se pueden considerar constantes, por lo cual se puede tratar la adsorción de fósforo como un proceso reversible en el cual el estado de equilibrio se puede describir por la siguiente relación:



El intercambio de fósforo entre la fase sólida y la solución del suelo, se ve afectado por la presencia en la solución de otros iones y moléculas los cuales se deberían incluir en

la relación anterior. Estos iones y sustancias pueden ser constantes o tener altas concentraciones, que se relacionan con la concentración de fósforo soluble e insoluble. Todos esos efectos se pueden resumir en la constante de equilibrio  $Keq$ :

$$Keq = \frac{kd}{ka} = \frac{P_{desorbido}}{P_{adsorbido}} \quad (5.9)$$

Donde: P adsorbido y P desorbido son las respectivas concentraciones en  $\mu\text{moles/L}$ ,  $ka$  y  $kd$  las constantes respectivas de adsorción y desorción. La constante de equilibrio  $Keq$ , se puede utilizar para comparar los procesos de adsorción y desorción en distintos suelos y a diferente temperatura (Doula *et al.*, 1996).

La energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), entre reactivos y productos, mide la capacidad del sistema para reaccionar. Las reacciones con un  $\Delta G^\circ$  negativo, tienen lugar en forma espontánea y cuando es positivo es necesario un aporte de energía para que se produzca la reacción.

Los  $\Delta G^\circ$  de una reacción se pueden calcular a partir de la constante de equilibrio de dicha reacción, mediante la siguiente ecuación (Doula *et al.* 1995):

$$\Delta G^\circ = -R T \ln Keq \quad (5.10)$$

donde  $\Delta G^\circ$ : variación estándar de energía libre de Gibbs, R: constante de los gases (8,13 J/kmol), T temperatura absoluta en grados Kelvin ( $T^\circ\text{C} + 273$ ).

Doula *et al.* (1995) determinaron los  $\Delta G^\circ$  cuando las cinéticas de adsorción y desorción se hacían constantes.

## ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LOS RESULTADOS

En los procesos cinéticos evaluados en este estudio no se alcanzó la situación de equilibrio químico, sino que se describió y ajustó a las variables edáficas evaluadas y rendimiento de los cultivos la primera etapa de las cinéticas de adsorción y desorción, en la cual se pueden identificar dos mecanismos distintos que actúan sobre ambos procesos generando “*pools*” de fósforo con distinta disponibilidad: Estos mecanismos se diferencian por la velocidad a la cual se producen los procesos involucrados. En el Capítulo 3, se describieron estos procesos, como uno muy rápido y otro, aunque más lento, también se lo puede considerar rápido.

En el capítulo 4, se describieron las interacciones y los efectos aditivos, que produjeron las variaciones de temperatura sobre los parámetros que describen los procesos cinéticos en los distintos ambientes edáficos evaluados. En estos análisis tri-modales se observó que en los procesos de adsorción el primer componente de temperatura no discriminó un efecto diferencial de las tres temperaturas evaluadas, siendo el comportamiento relativo de las mismas similar. El segundo componente, por el contrario, contrastó las temperaturas de 10° y 25° C, en la interacción ambiente edáfico y los distintos parámetros que describieron las cinéticas de adsorción. La temperatura de 40° C, posee *scores* para el segundo componente próximos al cero, por lo cual su efecto relativo fue despreciable y de baja confiabilidad.

En los procesos de desorción se observó lo mismo en el primer componente, en donde no hay contraste entre temperaturas y todas se ubican con signo positivo; en el segundo componente se contrastan las temperaturas de 25° C con las de 10° y 40° C, debido a ello y a que se requieren las mismas temperaturas para determinar el efecto termodinámico a través del cálculo de la variación de energía libre a distintas temperaturas, se decidió evaluar estas variaciones entre los 10° y 25° C.

El cálculo de las constantes de equilibrio se efectuó con los valores finales de los procesos de adsorción y desorción (Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Constantes de adsorción ( $k_a$ ), desorción ( $k_d$ ) y de equilibrio ( $K_{eq}$ ), en los distintos ambientes edáficos a 10° y 25° C.

Ambiente edáfico		T° C	$k_a$	$k_d$	$K_{eq}$
Argiudol típico	Bajo P	10	5,10	0,95	0,19
Argiudol típico	Bajo P	25	8,00	1,50	0,19
Argiudol típico	CON P	10	4,79	1,38	0,29
Argiudol típico	CON P	25	5,08	1,56	0,31
Argiudol típico	SIN P	10	5,28	1,14	0,22
Argiudol típico	SIN P	25	5,63	1,28	0,23
Hapludol típico	Alto P	10	3,00	2,00	0,67
Hapludol típico	Alto P	25	5,10	2,60	0,51
Hapludol típico	CON P	10	6,07	1,33	0,22
Hapludol típico	CON P	25	4,95	1,12	0,23
Hapludol típico	SIN P	10	6,76	1,25	0,18
Hapludol típico	SIN P	25	5,73	1,31	0,23
Haplustol éntico	CON P	10	3,23	0,69	0,21
Haplustol éntico	CON P	25	2,85	0,92	0,32
Haplustol éntico	SIN P	10	3,50	0,56	0,16
Haplustol éntico	SIN P	25	3,10	0,70	0,23

Valores menores de 1 de  $K_{eq}$ , indican que la reacción tiende hacia la adsorción de fosfato en el suelo más que a la desorción. Con las constantes de equilibrio y la temperatura se calculó la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), Tabla 5.2.



Tabla 5.2. Constantes de equilibrio ( $K_{eq}$ ) y energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), en los distintos ambientes edáficos a 10° y 25° C.

Ambiente edáfico		T° C	$K_{eq}$	$\Delta G^\circ$
Argiudol típico	Bajo P	10	0,19	3952,2
Argiudol típico	Bajo P	25	0,19	4145,4
Argiudol típico	Con P	10	0,29	2926,6
Argiudol típico	Con P	25	0,31	2923,7
Argiudol típico	Sin P	10	0,22	3605,0
Argiudol típico	Sin P	25	0,23	3668,1
Hapludol típico	Alto P	10	0,67	953,5
Hapludol típico	Alto P	25	0,51	1668,4
Hapludol típico	Con P	10	0,22	3570,3
Hapludol típico	Con P	25	0,23	3680,0
Hapludol típico	Sin P	10	0,18	3969,4
Hapludol típico	Sin P	25	0,23	3654,4
Haplustol éntico	Con P	10	0,21	3630,0
Haplustol éntico	Con P	25	0,32	2800,0
Haplustol éntico	Sin P	10	0,16	4309,7
Haplustol éntico	Sin P	25	0,23	3685,0

Los  $\Delta G^\circ$  positivos indican que para que se produzca la reacción, se requiere el aporte de energía. En la tabla 5.2, se observa como varía en los distintos ambientes la energía libre de Gibbs con la temperatura. Estas relaciones se observan con mayor claridad en las Figuras 5.1; 5.2 y 5.3.

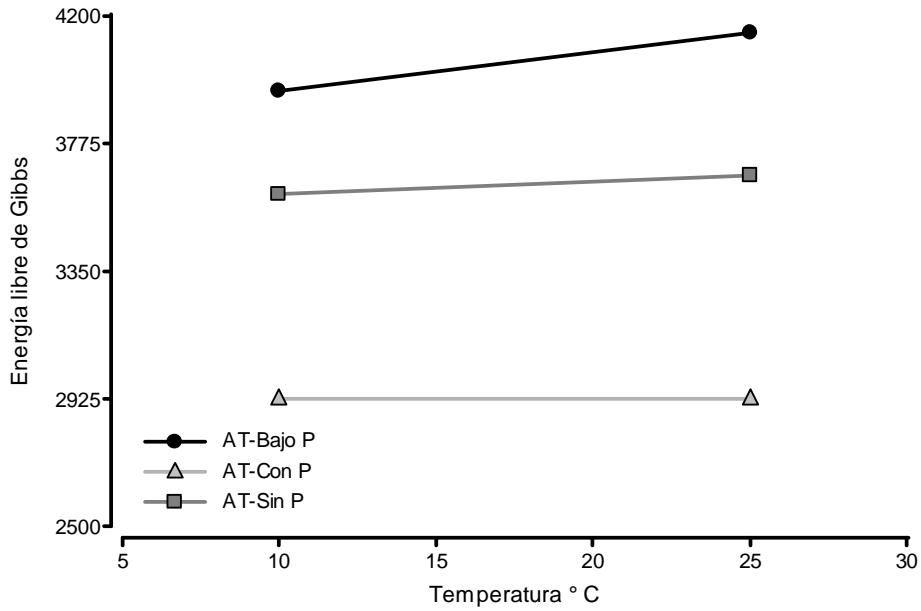


Figura 5.1: Variación de la variación de la energía libre de Gibbs a 10° y 25° C en el Argiudol típico.

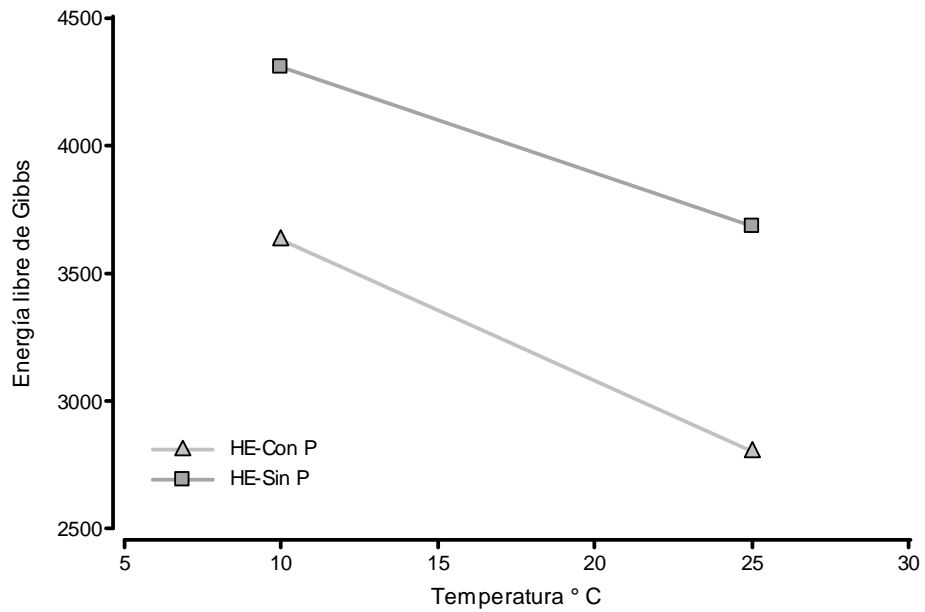


Figura 5.2 Variación de la variación de la energía libre de Gibbs a 10° y 25° C en el Haplustol éntico.

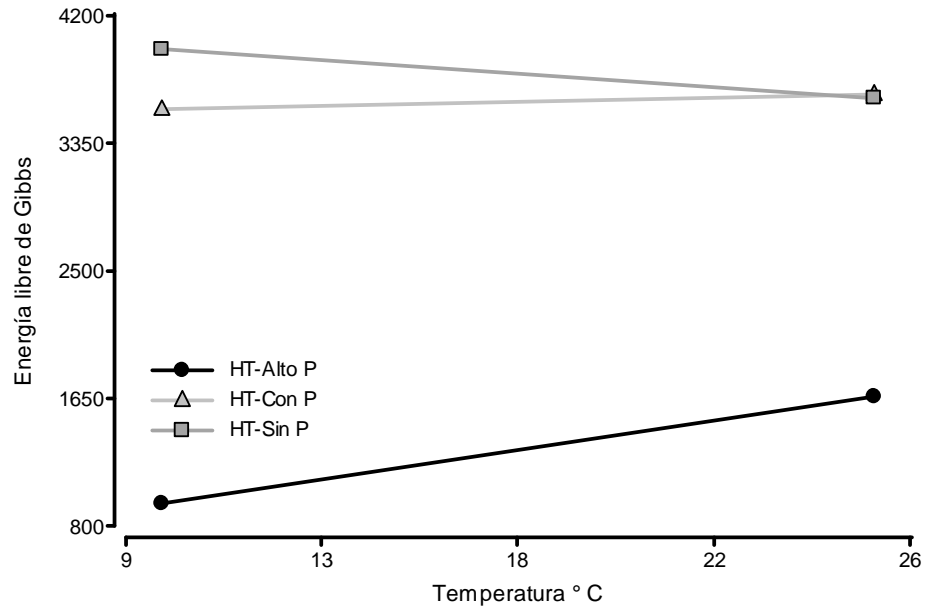


Figura 5.3 Variación de la variación de la energía libre de Gibbs a 10° y 25° C en el Hapludol típico.

En la Figura 5.1, se observa como en el Argiudol típico con y sin P, no hay variaciones de la energía libre de Gibbs con la temperatura, pero sí por la historia de uso y fertilización. En el Haplustol éntico (Figura 5.2) la energía libre disminuye con el incremento de la temperatura, por lo cual los procesos de desorción se producen más fácilmente cuanto mayor es la temperatura, la energía necesaria también disminuye cuando hubo historia previa de fertilización. En los Hapludoles típicos (Figura 5.3), se observó una gran variación en la energía libre de Gibbs, de acuerdo al ambiente considerado, para una misma temperatura, así el ambiente Alto P es el de menor energía y ésta se incrementa levemente con la temperatura. En los ambientes con y sin P, solo se observaron variaciones de energía a 10° C.

## RELACIÓN ENTRE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO, ENERGÍA LIBRE DE GIBBS, CON LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS SUELOS Y EL RENDIMIENTO DE LOS CULTIVOS

Las relaciones existentes entre las propiedades físico-químicas de los ocho ambientes edáficos evaluados, la constante de equilibrio y la energía libre de Gibbs, se evaluó a través de un análisis multivariado de componentes principales (Figura 5.4). El análisis propuesto, con los dos primeros componentes, explicó el 72,2% de la variación observada, en el biplot se observó una relación negativa entre la energía libre de Gibbs y los tenores de fósforo disponible por Bray1 y materia orgánica, en concordancia con lo observado por Doula *et al.* (1996), esta relación negativa se observa por el ángulo plano entre los vectores y una asociación positiva con la capacidad buffer máxima en el segundo tramo de la isoterma de Langmuir doble sitio.

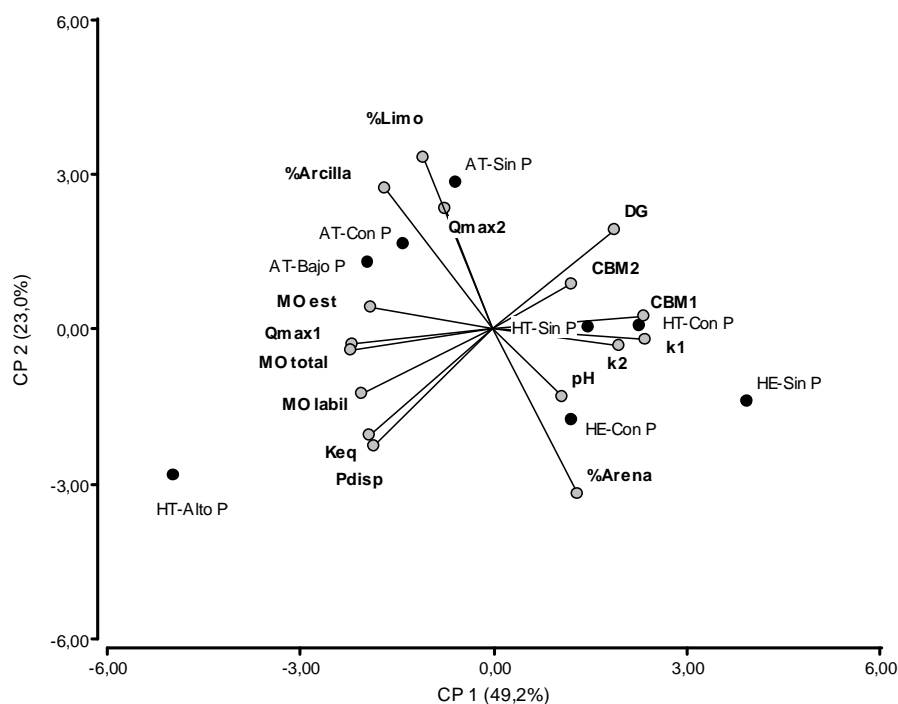


Figura 5.4: Biplot para la relación constante de equilibrio, energía libre de Gibbs y propiedades físico-químicas de los ocho ambientes edáficos evaluados.

En aquellos ambientes edáficos para los que se disponen de los datos de rendimiento en los cultivos de trigo, soja de segunda y maíz (Argiudoles, Hapludoles típicos y Haplustoles énticos con y sin P), se analizó la relación entre la producción de los mismos, la energía libre y las propiedades físicas y químicas de los suelos a través de análisis de correlaciones (Tabla 5.3).

Tabla 5.3 Coeficientes correlación de Pearson, entre el rendimiento de los cultivos, constantes de equilibrio (keq), energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) y las propiedades físico-químicas de los suelos de los ambientes edáficos evaluados. Nivel de significancia \*\*\*  $p < 0,001$ , \*\*  $p < 0,05$ , \*  $p < 0,10$ .

Parámetro	Keq	$\Delta G^\circ$
Keq	1	1,00E-11
$\Delta G^\circ$	-0,98	1
Rendimiento Trigo	<b>0,53*</b>	-5,90E-01
Rendimiento Maíz	<b>0,61**</b>	-6,50E-01
Rendimiento Soja 2da	0,36	-0,4
Pdisp Brayl	<b>0,95***</b>	<b>-0,94***</b>
Qmax <sub>1</sub>	0,51	-0,44
k <sub>1</sub>	<b>-0,52*</b>	<b>0,53**</b>
CBM <sub>1</sub>	<b>-0,55**</b>	<b>0,54**</b>
Qmax <sub>2</sub>	-0,04	0,06
k <sub>2</sub>	-0,37	0,34
CBM <sub>2</sub>	-0,29	0,27
pH	-0,31	0,41
MO total	<b>0,71**</b>	<b>-0,68**</b>
MO estable	0,54	-0,59
MO lábil	<b>0,72**</b>	<b>-0,65**</b>
Arena	0,06	-0,04
Limo	-0,13	0,10
Arcilla	0,11	-0,11

Como es natural  $K_{eq}$  está íntimamente relacionado con  $\Delta G^\circ$  a través de la ecuación (5.10). Como se observa en la Tabla 5.3,  $K_{eq}$  esta positivamente relacionada con los rendimientos de trigo, maíz, la disponibilidad de fósforo por Bray1 y los tenores de materia orgánica y negativamente con la energía de retención de fósforo y la capacidad buffer máxima en el primer tramo de la isoterma de Langmuir doble sitio. Una relación inversa se observa entre estos parámetros de suelo y las variaciones de energía libre de Gibbs. Esto significa que cuantos mayores son los tenores de fósforo Bray1 y de materia orgánica y es menor la energía con que se retiene el fósforo en el suelo, mayor es su disponibilidad. Las reacciones de desorción requieren menos energía y esto se asocia a un mayor rendimiento de trigo y maíz, para lo cual, como se observó en el capítulo 4, altos rendimientos de trigo se asocian con las mayores concentraciones de fósforo en solución.

## CONCLUSIONES

En todos los ambientes edáficos considerados, las reacciones de adsorción y desorción de fósforo tienden a desplazarse hacia la adsorción, lo cual se observó con los valores menores a 1 de  $K_{eq}$  y positivos de  $\Delta G^\circ$ , lo cual indica el requerimiento energético para que se produzcan las reacciones de desorción de fósforo en el suelo y que este requerimiento es menor cuando hubo historia previa de fertilización o menor historia agrícola. Las mayores variaciones en la termodinámica de las reacciones se observaron debido a la historia de manejo y fertilización que a los cambios de temperatura. Los ambientes edáficos en los cuales la desorción de fósforo requirió menos energía son aquellos con menor energía de retención y capacidad buffer máxima ( $k_1$  y  $CBM_1$ ), por lo consiguiente con mayor bio-disponibilidad, mayores tenores de fósforo Bray1 y materia orgánica, lo cual trajo aparejado un incremento en el rendimiento de trigo.

## BIBLIOGRAFÍA

- Amacher, M.C. 1991. Methods of Obtaining and Analyzing kinetics Data. In: ( D.L. Sparks, D.L. Suarez Editor) Rates of Soil Chemical Processes. SSSA Special Publication Number 27, 19-59-
- Barrow, N.J.; T.C. Shaw. 1975. The slow reactions between soil of anions; 3. the effects of time, temperature on the decrease in isotopically exchangeable phosphate. *Soil Science*, 18, 37-47.
- Barrow, N.J. 1983. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. *Journal of Soil Science*. 34: 733-750.
- Barrow, N.J., B.R. Whelan 1989. Testing and mechanistic model. VIII The effects of time and temperature of incubation on the sorption and subsequent desorption of selenite and selenate by a soil. *Journal of Soil Science* 40: 29-37.
- Barrow N.J. 1992. A brief discussion on the effect of temperature on the reaction of inorganic ions with soil. *Journal of Soil Science* 43: 37-45.
- Bowden, J. W., A.M. Posner, J.P. Quirk. 1977. Ionic adsorption on variable charges mineral surface. Theoretical charges development and titration curves. *Australian Journal of Soils Researches*. 15, 121-136.
- Bowden, J. W., S. Nagarajah, N.J. Barrow, A.M. Posner, J.P. Quirk. 1980. Describing the adsorption phosphate, citrate and selenite on a variable-charges mineral surface. *Australian Journal of Soils Researches*, 18, 49-60-
- Boyd, G.E., A.W. Adamson, L.S. Meyers. 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II kinetics. *J. Am. Chem. Soc.* 69: 2836-2848.
- Doula, M., A Ioannou, A. Dimirkou. 1996. Thermodynamics of phosphate adsorption-desorption by Alfisols, Entisols, Vertisols and Inceptisols. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 27 (5-8): 1749-1764.
- Evans, R.L.; J.J. Jurinak. 1976. Kinetics of phosphate release from a desert soil. *Soil Sci.* 121, 205-211.
- Kressman T.R.E., J.A. Kitchener. 1949. Cation exchange with a synthetic phenolsulphonate resin. V. Kinetics. *Discuss. Faraday Soc.* 7: 90-103.
- Ogwada, R.A., D.L. Sparks. 1986a. A critical evaluation on the use of kinetics for determining thermodynamics of ion exchange in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 300-305.
- Ogwada, R.A., D.L. Sparks. 1986b. Kinetics of ion exchanges on clay minerals and soil. II Elucidation of rate-limiting steps. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 1162-1166.
- Ogwada, R.A., D.L. Sparks. 1986c. Kinetics of ion exchanges on clay minerals and soil. I Evaluation of methods. *Soil Sci Am. J.* 50: 1158-1162.
- Robinson, R.A., R.H. Stokes. 1959. *Electrolyte Solutions*. 2<sup>nd</sup> edn. Butterworths, London.
- Sharpley, A. N., L. R. Ahuja. 1982. Effects of temperature and soil-water content during incubation on the desorption of phosphorus from soil. *Soil Science*, 133, 350-355.
- Sparks D.L., P.M. Jardine. 1981. Thermodynamics of potassium in soil using a kinetics approach. *Soil Sci. soc. Am. J.* 45: 1094-1099.
- Sparks D.L. 1985. Kinetics of ionic reactions in clay mineral and soil. *Adv. Agron.* 38: 231-266.

- Sparks D. L. 1989. Kinetics of soil chemical processes. Academic Press, New York.
- Sparks D.L. 1995. Environmental Soil Chemistry. Ch. 5, Sorption phenomena in soil. Academic Press San Diego, USA, p 99-139.
- Strauss, C.R., G.W. Brümmer. 1989. Einfluss der Kristallinität von Goethit auf die phosphatadsorption. Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft. 59/II, 1193-1196.



## CAPÍTULO 6

# BIO-DISPONIBILIDAD DE FÓSFORO EN SUELOS DE LA REGIÓN PAMPEANA

## INTRODUCCIÓN

Como se refirió en el capítulo 1, las diferentes formas en que se encuentra el P en el suelo determinan la disponibilidad para las plantas. Entre los distintos compuestos fosfatados, podemos encontrar P asociado al calcio, adsorbido por compuestos de hierro y aluminio, acomplexado a los coloides orgánicos y como fosfato ácido y diácido en la solución del suelo, entre otras fracciones (Hedley *et al.*, 1982; Smeck, 1985; Stevenson, 1986; Tiessen *et al.*, 1993).

Los distintos sistemas de manejo e historia de fertilización fosfatada, producen cambios en las fracciones de P del suelo, los cuales van a constituir pools con distinto grado de disponibilidad (Hartikainen, 1991), esto fue ampliamente detallado y corroborado en los capítulos 2, 3 y 4.

Cambios en las prácticas de manejo e historia de fertilización, afectan la cantidad y calidad de los residuos vegetales que se aportan al suelo, los cuales combinados con sistemas de siembra directa, producen cambios en las transformaciones de los compuestos orgánicos a través de variaciones en la relación C:P de los residuos, que son una fuente de sustrato para la mineralización de formas orgánicas de P, proceso que puede ser una importante fuente de suministro para las plantas (Chater *et al.*, 1980). En condiciones de fertilización continua, estos incrementos en la calidad y cantidad de residuos aportan formas fosfatadas de alta disponibilidad al suelo, las cuales muchas veces no son evaluadas

por los extractantes normalmente usados para evaluar la disponibilidad del nutriente (Six *et al.*, 2002), lo que hace que las respuestas de los cultivos sea más errática (Bowman *et al.*, 1997).

## **DISPONIBILIDAD Y BIO-DISPONIBILIDAD DEL FÓSFORO EN EL SUELO**

### **MÉTODOS DE EVALUACIÓN**

Medir la disponibilidad de P en el suelo, no es sencillo por dos razones básicas (Tiessen *et al.*, 1993):

1. Los métodos para determinar la disponibilidad de fósforo en un contexto agronómico, nunca miden la cantidad de P disponible para los cultivos, pero sí el pool de fósforo del suelo que de algún modo está relacionado a una fracción disponible para las plantas.
2. Las necesidades de fósforo disponible, se deben definir con respecto a factores externos: plantas, comunidades de plantas o cultivos, ya que las plantas difieren en su habilidad para extraer el nutriente del suelo, por diferencias en el sistema radical, asociación con micorrizas y estadios de crecimiento.

Una vez que se ha definido que el nutriente está disponible, se deben dar las condiciones para que pueda ser absorbido por las plantas (bio-disponible), en donde

intervienen los mecanismos de difusión desde la solución del suelo hacia la superficie radical (Jungk, 1996).

En la región pampeana se utilizan los tenores de P extractable con Bray1, como un estimador de la disponibilidad de P para las plantas. Mucho esfuerzo e investigación se ha centrado en las dosis de fertilizante requeridas para incrementar en una unidad las fracciones de P que son extractables con Bray1 (Rubio *et al.*, 2007, Quinteros *et al.*, 2003).

Webb *et al.* (1992) observaron una disminución en los tenores de P Bray1 en suelo cuando este nutriente no era aplicado; esta disminución fue mayor cuanto mayor fue el tenor inicial de P Bray1. En forma general, la cantidad de fertilizante requerido para elevar los tenores en suelo en  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ , varía con el tipo de suelo, reacción de pH, tenores de materia orgánica, tenor y tipo de arcilla, contenidos de hierro, aluminio y calcio, niveles iniciales de P Bray1, tiempo de evaluación (Zhou *et al.*, 1997, Griffin *et al.*, 2003, Pote *et al.*, 2003, Sato *et al.*, 2005, Haden *et al.*, 2006), todas propiedades que afectan la cantidad y energía de P adsorbido y la capacidad buffer.

El conocimiento de cómo varía la disponibilidad de P, con el agregado de fertilizantes, es fundamental para la recomendación de dosis a aplicar e implementar planes de recuperación de la fertilidad fosfatada (Silva Rossi, 2004; Webb *et al.*, 1992).

En las mismas parcelas evaluadas en este trabajo, de los ensayos de larga duración CREA sur de Santa Fe IPNI, (Ciampitti, 2009) estudió la evolución de P Bray1 en el suelo luego de 7 años de fertilización fosfatada y observó que en promedio, se requería superar un balance acumulado positivo entre  $147$  y  $180 \text{ kg P ha}^{-1}$ , para incrementar el P Bray1 en  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ , dependiendo del tipo de suelo. Estos elevados requerimientos de P necesarios para elevar en una unidad la concentración de P extractable con el método Bray y Kurtz1, son producto de la baja sensibilidad de este extractante, para evaluar cambios en la

disponibilidad cuando los tenores son bajos, como se observó en el Capítulo 2, en donde no se detectaron diferencias estadísticamente significativas entre las parcelas con y sin aplicación de P en el Hapludol típico, al momento de extraer las muestras de suelo para este trabajo. Que los tenores de fósforo extractable con el método Bray y Kurtz 1, no varíen en el corto plazo hasta superar determinado umbral de balance positivo en el suelo, no significa que no ocurran cambios en la disponibilidad del nutriente, ya que como se demostró en los capítulos anteriores, la fertilización fosfatada afecta la energía de retención de fósforo en el suelo y los parámetros que regulan las cinéticas de adsorción y desorción. A largo plazo, la dinámica del P en el suelo depende de las propiedades físico-químicas del suelo y de los cultivos implantados (Blake *et al.*, 2000; Krishna, 2002; Bunemann *et al.*, 2004).

En suelos de Australia bajo agricultura continua, la fracción de P orgánico disminuyó en mayor proporción que el inorgánico, el cual sigue la tendencia de la disminución del carbono orgánico (Dalal *et al.* 2001).

En una amplia gama de suelos de Australia, luego de 10 años de fertilización fosfatada con balance fuertemente positivo, entre el aporte por fertilización y lo exportado con el grano, el P residual ha sufrido una serie de transformaciones, pasando de pools lábiles a no lábiles, dependiendo de las propiedades físico-químicas de los suelos. En suelos arenosos predominaron los pools lábiles y moderadamente lábiles, quedando disponibles para los cultivos siguientes. En otro tipo de suelo con altas capacidades de sorción, predominaron los pools no lábiles, limitando el abastecimiento de P a los cultivos (Vu *et al.*, 2010).

De estos antecedentes bibliográficos y, considerando que aproximadamente el 20% del P aplicado es utilizado por los cultivos en el año de aplicación (McLaughlin *et al.*, 1981; Holford, 1997) y el remanente residual sufre transformaciones y pasa a formar parte de distintos pools, desde disponible a no disponible para las plantas (Guo *et al.*, 2000),

surge como interrogante en la región pampeana ¿A qué pooles se destina en el largo plazo el P residual, que no es recuperado con el extractante Bray1?

En las condiciones edáficas evaluadas, las fertilizaciones fosfatadas continuas incrementaron la capacidad de adsorción de fósforo principalmente en el primer pool lábil, disminuyó la energía de retención ( $k$ ) y la capacidad buffer (CBM), lo cual indica el carácter lábil del pool de P adsorbido (Capítulo 2). El efecto de la fertilización continua, también se manifestó en las variaciones de los parámetros de las cinéticas, tanto de adsorción como de desorción (Capítulo 3). Estos cambios en la disponibilidad del nutriente no se reflejaron en las variaciones de P Bray1.

## **MODELOS DE DISPONIBILIDAD**

Estas relaciones y transformaciones del P aplicado con las propiedades físico-químicas de los suelos y el rendimiento de los cultivos, permitió proponer un modelo conceptual que explica las variaciones en la disponibilidad y bio-disponibilidad del P aplicado en distintas situaciones edáficas, de manejo e historia previa de fertilización fosfatada.

Para elaborar este modelo se tuvieron en cuenta las distintas correlaciones estadísticamente significativas entre las variables evaluadas.

Debido a la cantidad de variables consideradas y las múltiples relaciones encontradas, el modelo planteado es sumamente complejo, por lo cual para una mejor comprensión se lo presenta inicialmente por partes (Figuras 6.1; 6.2 y 6.3) y luego el modelo completo (Figura 6.4).

En el modelo propuesto, las líneas punteadas indican correlaciones negativas y las llenas correlaciones positivas, el grosor de la línea indica el nivel de correlación, de menor a mayor grosor ( $p < 0,10$ ;  $0,05$ ;  $0,0001$ ), respectivamente.

En la Figura (6.1) se observa la primera parte del modelo, en donde se muestran las interrelaciones entre las propiedades físico-químicas de los suelos y los rendimientos de los cultivos de trigo, soja de segunda y maíz. Cuanto mayor es el primer pool de P ( $Q_{max_1}$ ), mayor va a ser el segundo ( $Q_{max_2}$ ), y ambos disminuyen con el incremento de la energía de retención de P ( $k_1$  y  $k_2$ ) y la  $CBM_1$ . Esto indica que la energía de retención es un indicador de la disponibilidad del nutriente en el suelo, la cual disminuye por efecto de la fertilización continua, aunque los cambios no se reflejen con los extractantes comúnmente utilizados en los análisis de suelo (Six *et al.*, 2002).

A mayor tenor de arcilla, menor energía de retención en el primer pool de P ( $k_1$ ), lo cual indica que a una misma dosis de P aplicado, éste va a estar más disponible en los suelos con mayores contenidos de arcilla, dentro de los rangos de textura estudiados. Cuanto mayor es la energía a la cual se retiene el P en el primer pool, menor fue el rendimiento de los cultivos de soja de segunda y maíz. La producción de este último se vio afectado negativamente en mayor proporción cuanto mayor fue la energía de retención en el segundo pool ( $k_2$ ).

Los mayores tenores de P extractable con el método Bray y Kurtz1 solo se asociaron con mayores rendimientos de maíz y no estuvieron asociados a los rendimientos de soja y trigo. Tampoco se encontraron relaciones entre los parámetros de adsorción, los cuales explican la disponibilidad del P agregado y los tenores de P Bray1.

A menores valores de pH, los cuales varían entre 5,3 y 6,2 (Tabla 2.1, capítulo 2), se afectó negativamente los rendimientos de soja y maíz.

El rendimiento de trigo solo fue explicado por los tenores de materia orgánica y arena, lo cual puede estar asociado a las condiciones climáticas en la cual se desarrolla este cultivo en la región pampeana, en donde no se producen precipitaciones hasta inicios de primavera y el cultivo depende en gran medida de la capacidad de almacenaje de los suelos, la que tiene una relación inversa con los tenores de arena.

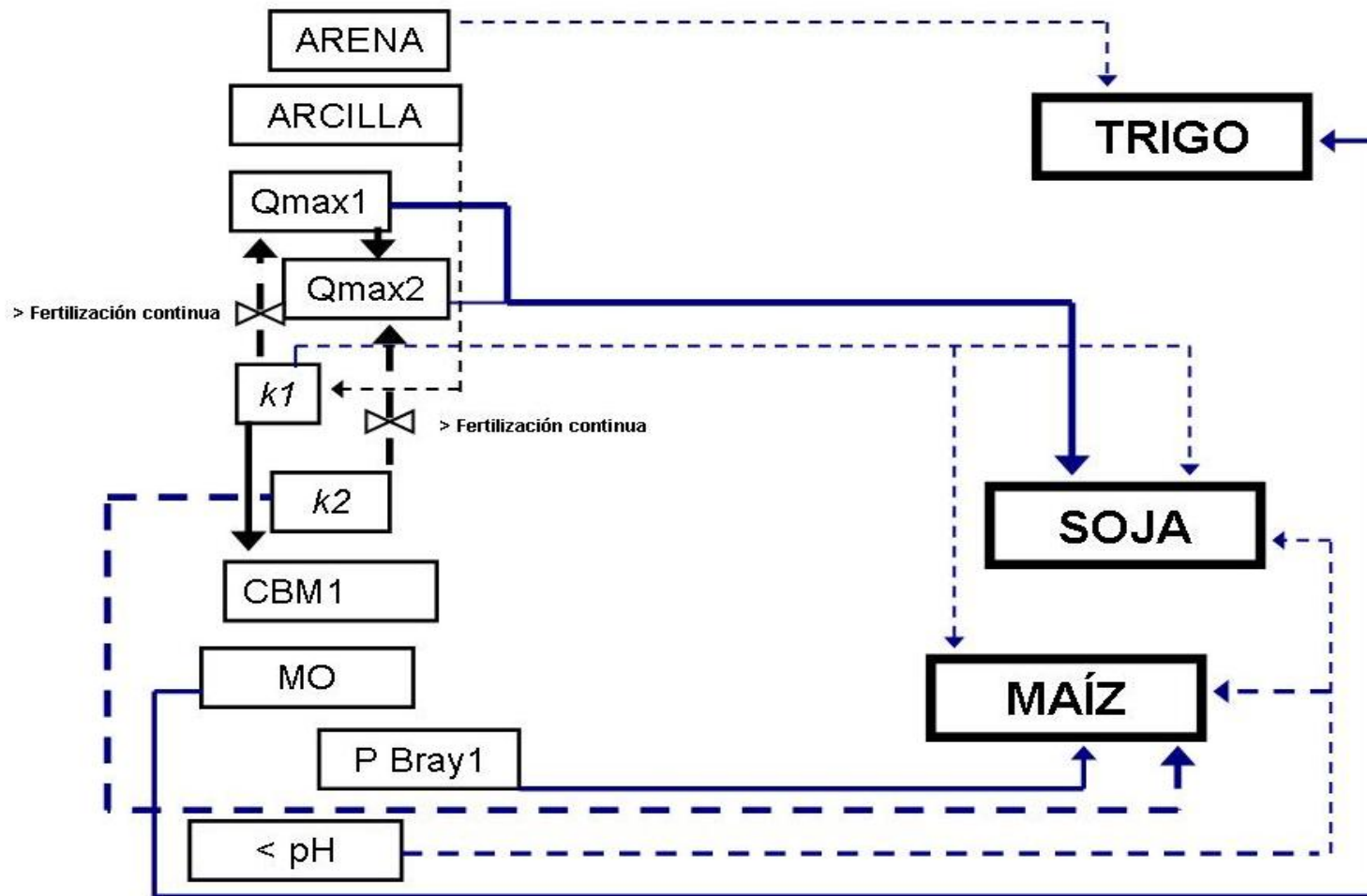


Figura 6.1 Modelo conceptual de la bio-disponibilidad de fósforo en suelos de la región pampeana I: Relación entre propiedades físico químicas del suelo y rendimiento de los cultivos. Las líneas llenas indican relaciones positivas y las punteadas inversas, de menor a mayor grosor de la línea ( $p < 0,10$ ;  $0,05$ ;  $0,0001$ ).



En la segunda parte del modelo (Figura 6.2), se observa la relación entre las propiedades físico-químicas de los suelos, los parámetros que explican las cinéticas de adsorción y desorción de P en el suelo, las constantes de equilibrio ( $K_{eq}$ ) y la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ).

Las cantidades de P adsorbido en forma casi instantánea ( $a_{ads}$ ) y cuando se produce el cambio de velocidad de adsorción ( $Pt_{i_{ads}}$ ) junto a la velocidad más lenta de adsorción ( $d_{ads}$ ), se incrementan con el aumento del primer pool lábil ( $Q_{max1}$ ) y los tenores de materia orgánica del suelo. Estos mismos parámetros que describen las cinéticas de adsorción disminuyen con el incremento de la energía de retención de P del primer pool ( $k_1$ ) y con la capacidad buffer ( $CBM_1$ ). Estas relaciones inversas, entre energía y cantidad, vuelven a indicar el carácter lábil del P adsorbido y cuanto mayor es la velocidad de adsorción ( $d_{ads}$ ), más lábil va a ser el producto resultante.

Las cantidades adsorbidas ( $a_{ads}$ ,  $Pt_{i_{ads}}$ ) disminuyen con el incremento de arena en los suelos. La velocidad más rápida de adsorción ( $b_{ads}$ ) disminuye cuando mayor es el tiempo para que se produzca el cambio de velocidad de  $b_{ads}$  a  $d_{ads}$ .

Con respecto a los parámetros que explican las cinéticas de desorción de P, las cantidades liberadas a la solución del suelo en forma muy rápida ( $a_{des}$ ) y cuando se produce el cambio de cinética ( $Pt_{i_{des}}$ ), se incrementan con el tenor de arcilla de los suelos, otro indicio del carácter lábil del P adsorbido en los suelos más arcillosos que en los arenosos. Las velocidades de liberación de P ( $b_{des}$  y  $d_{des}$ ) disminuyen cuando se incrementa la energía de retención en cada uno de los pooles de P ( $k_1$  y  $k_2$ ) y la capacidad buffer ( $CBM_1$ ). El tiempo requerido para que se produzca el cambio de cinética de desorción ( $Pt_{i_{des}}$ ) se incrementa con las energías de retención ( $k_1$  y  $k_2$ ) y la capacidad buffer máxima ( $CBM_1$ ) y disminuye cuanto mayor es la velocidad de desorción ( $b_{des}$ ).

Las variaciones de P extractable con el método Bray y Kurtz1, no afectaron los parámetros cinéticos de adsorción y desorción de P, aunque sí la constante de equilibrio (K<sub>eq</sub>) la cual aumenta con los tenores de P Bray1. Ello indicaría que la reacción adsorción/desorción, con altos tenores de P Bray1, está menos desplazada hacia la adsorción de P que cuando los tenores son más bajos. Como es natural, existe una relación inversa entre la K<sub>eq</sub> y la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), cuanto mayor es la primera menor es la energía que se debe aportar al sistema para producir la liberación de P a la solución del suelo. La energía de retención de P en el primer tramo de la isoterma ( $k_1$ ), afecta negativamente la constante de equilibrio (K<sub>eq</sub>), cuanto mayor es la energía de retención, la reacción que predomina es la adsorción versus la desorción de P.

Las interrelaciones entre los parámetros cinéticos y el rendimiento de los cultivos de trigo, soja de segunda y maíz, se observan en la tercera parte del modelo (Figura 6.3). Estas relaciones, principalmente la desorción, son altamente dependientes de la temperatura.

Los rendimientos de soja y maíz se incrementan con las tasas de desorción de P ( $b_{des}$  y  $d_{des}$ ), en mayor proporción el de maíz que el de soja y disminuyen cuanto mayor es el tiempo requerido para que cambie la cinética de desorción ( $t_{i_{des}}$ ). La producción de maíz y trigo se incrementa con el aumento de la constante de equilibrio (K<sub>eq</sub>). El rendimiento de trigo depende de las cantidades de P liberadas a la solución ( $a_{des}$  y  $Pt_{i_{des}}$ ). Todas estas relaciones con las cinéticas de adsorción, son válidas a 25° C e inversas a 10° y 40° C.

El rendimiento de trigo y soja de segunda, se incrementa con las cantidades de P adsorbido ( $a_{ads}$  y  $Pt_{i_{ads}}$ ). En cambio la tasa de adsorción rápida ( $b_{ads}$ ) incrementa el rendimiento de trigo y la más lenta ( $d_{ads}$ ) el de soja. Estas relaciones de los rendimientos con las cinéticas de adsorción, son válidas para las tres temperaturas consideradas.

La diferencia en los parámetros de las cinéticas de desorción a los cuales responde el cultivo de trigo versus los de maíz y soja, puede tener su explicación en las condiciones agro-climáticas en las cuales se desarrollan estos cultivos en la región pampeana. El cultivo de trigo transcurre la fase exponencial de absorción de P, desde inicios de encañazón a antesis (Silva Rossi, 2004), con bajas o nulas precipitaciones, por lo cual el primer horizonte de suelo posee bajos tenores de humedad, factor que va a limitar los procesos de desorción y el cultivo dependerá más de las cantidades de P liberadas cuando se producen estos procesos luego de períodos cortos de humedecimiento, más que de la tasa. Un proceso inverso se puede suponer en los cultivos estivales, en donde las etapas fenológicas de mayores requerimientos de P ocurren durante el período húmedo, por lo cual es lógico pensar que es más importante una alta tasa de liberación que las cantidades, sobre todo en períodos con alta demanda por parte del cultivo.

El modelo completo se observa en la figura (6.4).

El modelo conceptual propuesto pone en evidencia las complejas relaciones e interrelaciones que ocurren en el suelo entre los distintos pools de P disponible evaluados, las velocidades con las cuales se intercambia este nutriente entre la solución y la fase sólida y el rendimiento de los tres cultivos más importantes de la región pampeana.

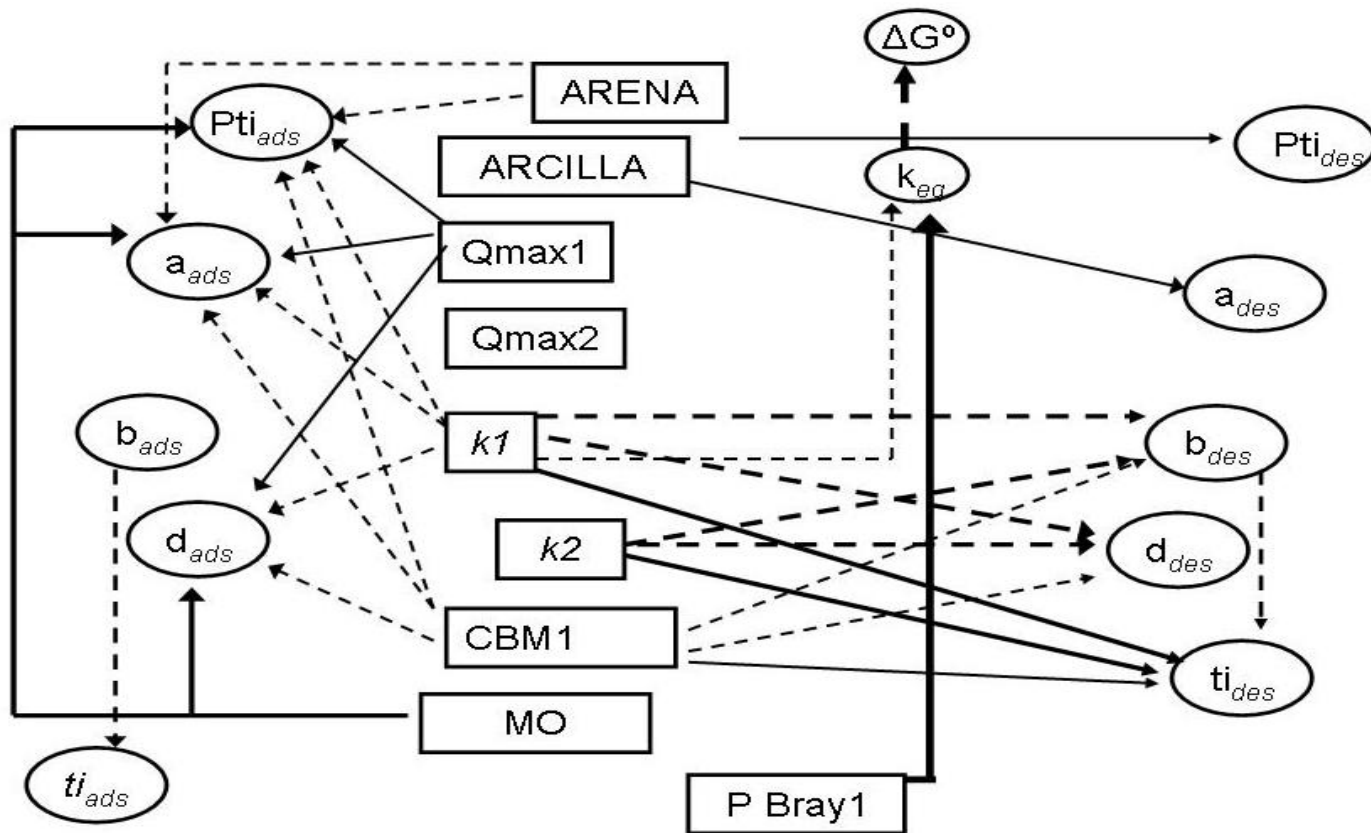


Figura 6.2 Modelo conceptual de la bio-disponibilidad de fósforo en suelos de la región pampeana II: Relación entre propiedades físico químicas del suelo, los parámetros cinéticos de adsorción (ads) y desorción (des) ( $a$ : Cantidad instantánea ads o des,  $b$ : tasa rápida de ads o des;  $Pti$ , cantidad ads o des al cambiar la velocidad;  $ti$ : tiempo de cambio de tasa cinética,  $d$ : tasa más lenta de ads o des) y las constantes de equilibrio ( $k_{eq}$ ) variación de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ). Las líneas llenas indican relaciones positivas y las punteadas inversas, de menor a mayor grosor de la línea ( $p < 0,10$ ;  $0,05$ ;  $0,0001$ ).

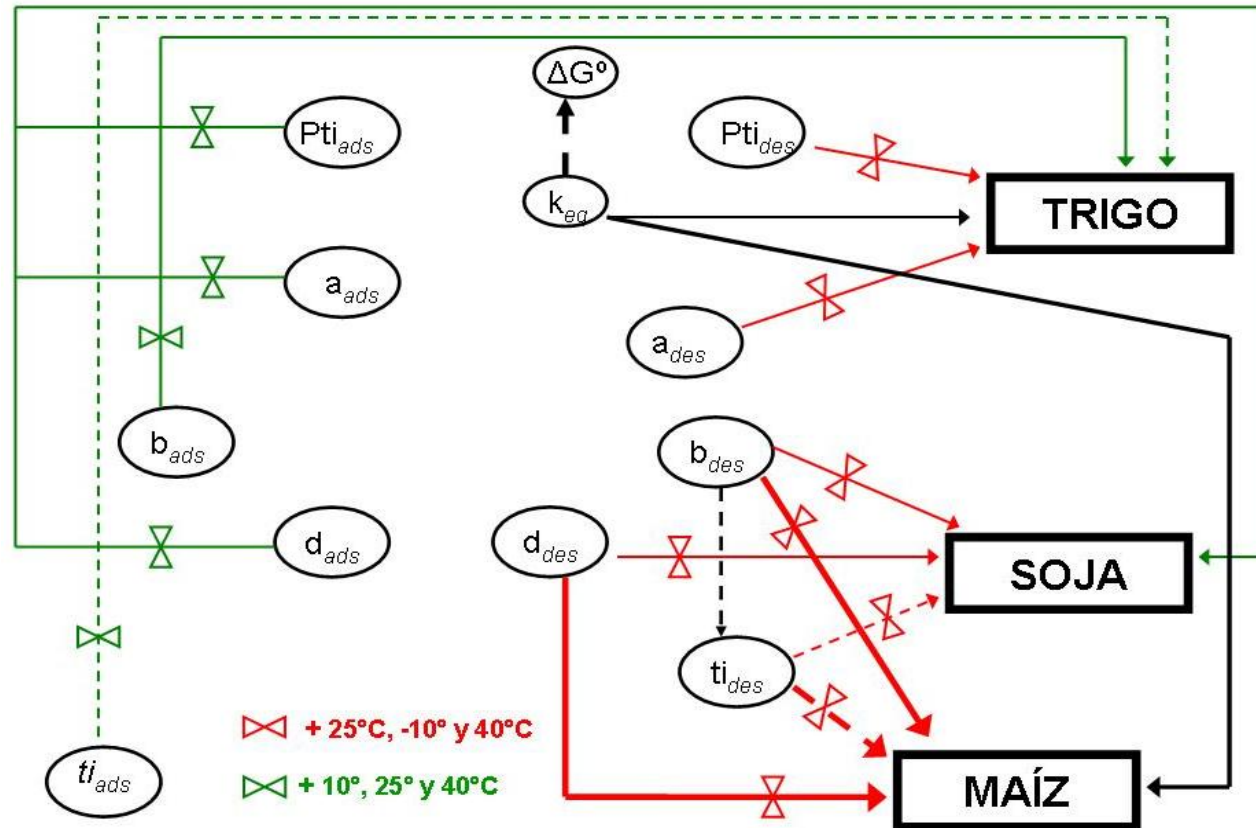


Figura 6.3 Modelo conceptual de la bio-disponibilidad de fósforo en suelos de la región pampeana III: Relación entre los parámetros cinéticos de adsorción (ads) y desorción (des) (*a*: Cantidad instantánea ads o des, *b*: tasa rápida de ads o des; *Pti*, cantidad ads o des al cambiar la velocidad; *ti*: tiempo de cambio de tasa cinética, *d*: tasa más lenta de ads o des) las constantes de equilibrio ( $k_{eq}$ ) variación de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) y los rendimientos de trigo, soja y maíz, a 10°, 25° y 40° C. Las líneas llenas indican relaciones positivas y las punteadas inversas, de menor a mayor grosor de la línea ( $p < 0,10; 0,05; 0,0001$ ).

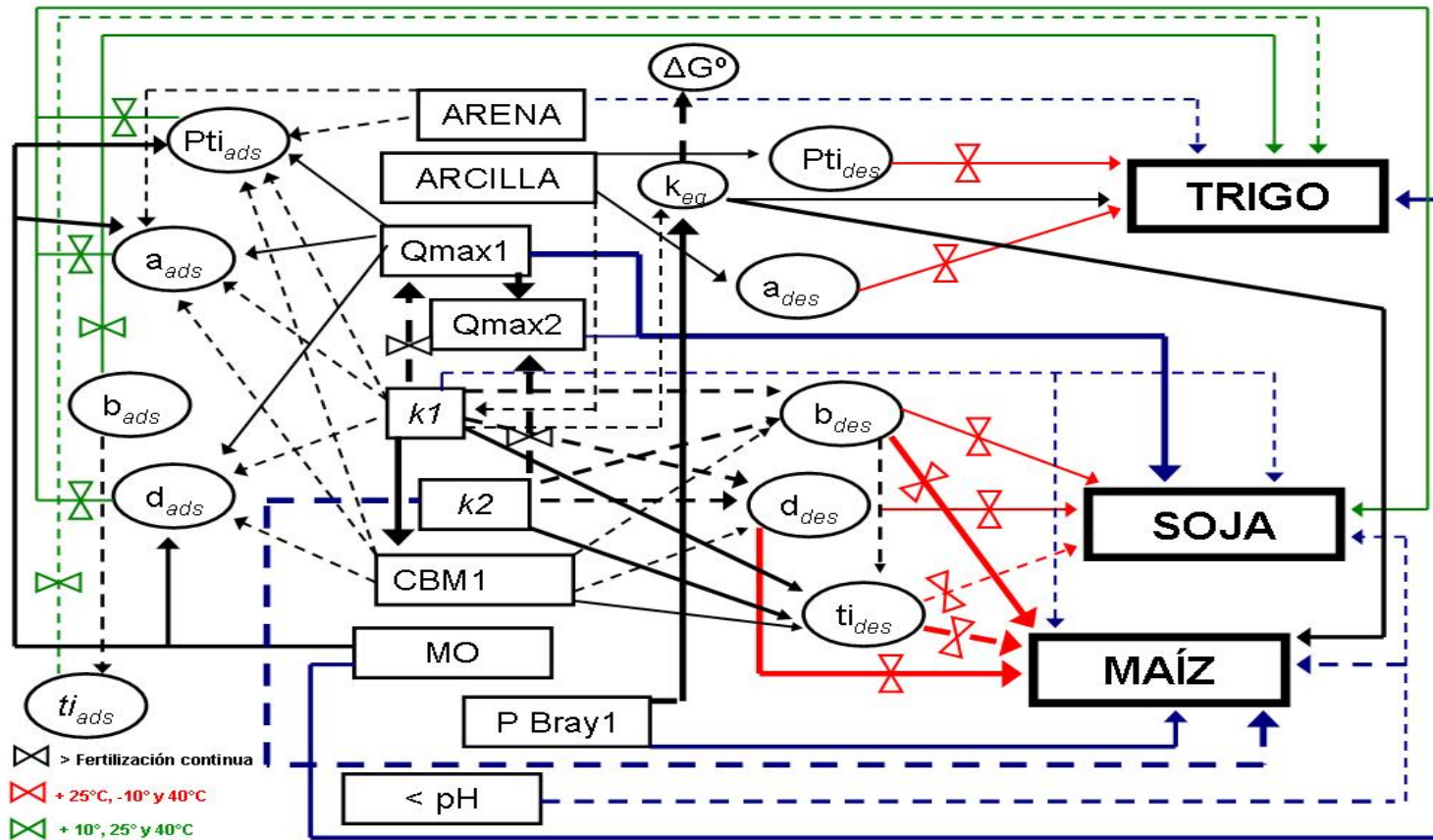


Figura 6.4. Modelo conceptual de la bio-disponibilidad de fósforo en suelos de la región pampeana: Relación entre las propiedades físico-químicas de los suelos, parámetros cinéticos de adsorción (ads) y desorción (des) (*a*: Cantidad instantánea ads o des, *b*: tasa rápida de ads o des; *Pti*, cantidad ads o des al cambiar la velocidad; *ti*: tiempo de cambio de tasa cinética, *d*: tasa más lenta de ads o des) las constantes de equilibrio (*k<sub>eq</sub>*), variación de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) y los rendimientos de trigo, soja y maíz, a 10°, 25° y 40° C. Las líneas llenas indican relaciones positivas y las punteadas inversas, de menor a mayor grosor de la línea ( $p < 0,10; 0,05; 0,0001$ ).

A modo de síntesis se puede afirmar que, en las condiciones evaluadas, representativas de las condiciones edáficas y de manejo de una superficie importante de la región pampeana, cuando se agrega una fuente fosfatada soluble, ésta rápidamente sufre distintas transformaciones que hacen disminuir los tenores de P en la solución. Cuanto más rápido sea este proceso y mayores las cantidades retenidas en fase sólida, menor va a ser la energía con la cual se van a retener estos compuestos, por lo cual van a ser liberadas de nuevo a la solución, para poder ser absorbido por las raíces de las plantas, con muy alta velocidad y afectar positivamente la producción de los cultivos.

De estas relaciones, surgen como indicadores confiables y sensibles de las variaciones en la bio-disponibilidad del fósforo agregado, la energía y la cantidad de P adsorbido, los cuales predicen adecuadamente las velocidades de desorción.

## BIBLIOGRAFÍA

- Blake L., S. Mercik, M. Koerschen, S. Moskal, P.R. Poulton, K.W.T. Goulding, A. Weigel, D.S. Powlson. 2000. Phosphorus content in soil, uptake by plants and balance in three European long-term field experiments. *Nutr Cycl Agroecosyst* 56:263–275.
- Bowman, R.A. and A.D. Halvorson. 1997. Crop rotation and tillage effects on phosphorus distribution in the central Great Plains. *Soil Science Society of America Journal* 61: 1418–1422.
- Bunemann E.K., F. Steinebrunner, P.C. Smithson, E. Frossard, A. Oberson. 2004. Phosphorus dynamics in a highly weathered soil as revealed by isotopic labeling techniques. *Soil Sci Soc Am J* 68:1645–1655.
- Chater, M. and G.E.G. Mattingly. 1980. Changes in organic phosphorus contents of soil form long-continued experiments at Rothamsted and Saxmundham. Rothamsted Experiment Station Report for 1979, Part 2. 41-61 pp.
- Ciampitti, I.A. 2009. Dinámica del fósforo del suelo en rotaciones agrícolas en ensayos de nutrición a largo plazo. Tesis de Maestría Facultad de Agronomía Universidad Nacional de Buenos Aires.
- Dalal R.C., K.Y. Chan. 2001. Soil organic matter in rainfed cropping systems of the Australian cereal belt. *Aust J Soil Res* 39:435–464.
- Griffin, T.S.; C.W. Honeycutt and Z. He. 2003. Changes in soil phosphorous from manure application. *Soil Science Society of America Journal* 67: 645-653.
- Guo F, Yost R.S., NV. Hue, C.I. Evensen, J.A. Silva. 2000. Changes in phosphorus fractions in soils under intensive plant growth. *Soil Sci Soc Am J* 64:1681–1689.
- Haden, V.R.; Q.M. Ketterings and J.E. Kahabka. 2006. Factors affecting change in soil test phosphorous following manure and fertilizer application. *Soil Science Society of America Journal* 71: 1225-1232.
- Hartikainen H. 1991. Potential mobility of accumulated phosphorus in soils as estimated by indices of Q/I plots and by extractant. *Soil Science*, 70, 257-271
- Hedley, M.J.; J.W.B. Stewart and B.S. Chahaun. 1982. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Science Society of America Journal* 46: 970-976.
- Holford I.C.R. 1997. Soil phosphorus: its measurement, and its uptake by plants. *Aust J Soil Res* 35:227–239.
- Jungk, A.O. 1996. Dynamics of Nutrient Movement at the Soil-Root Interface. In: Y. Waisel et al. (Editor). *Plants Roots, The Hidden Half*. Second Edition, Revised and Expanded. M Dekker, Inc N. Y. pp 529-556.
- Krishna K.R. 2002 Soil phosphorus, its transformations and their relevance to crop productivity. In: Krishna KR (ed) *Soil fertility, crop production*. Science publishers, Inc., Enfield/Plymouth, pp 109–140.
- McLaughlin M.J., J.C.Ryden, J.K. Syers. 1981. Sorption of inorganic phosphate by iron and aluminium containing components. *J Soil Sci* 32:365–377.
- P response to applied P? *Advances in Environmental Research* 7: 503-509.
- Pote, D.; J. Lory and H. Zhang. 2003. Does initial P level affect waterextractable PP



- Quinteros, C.E.; N.G. Boschetti; R.A. Benavídez. 2003. Effect of Soil Buffer Capacity on Soil Test Phosphorus Interpretation and Fertilizer Requirement. *Com. IN Soil Science and Plant Analysis*. Vol. 34, Nos. 9 & 10, pp. 1435–1450
- Rubio, G.; F.H. Gutierrez Boem y M.J. Cabello. 2007. ¿Cuánto fósforo hay que aplicar para alcanzar el umbral crítico de fósforo disponible en el suelo? II. Cálculos para las zonas sur y norte de la Región Pampeana. *Informaciones Agronómicas* 35: 5-8. IPNI Cono Sur. Acassuso, Bs. As., Argentina.
- Sato, S.; D. Solomon, C. Hyland, Q.M. Ketterings and J. Lehmann. 2005. Phosphorous speciation in manure and manure-amended soils using XANES spectroscopy. *Environmental Science of Technology* 39: 7485-7491.
- Silva Rossi, M. M. 2004. Disponibilidad y eficiencia de absorción de fósforo en el cultivo de trigo, de fertilizantes fosfatados, en distintas mezclas con urea en un suelo del sur de la Provincia de Santa Fe. Tesis de Maestría Facultad de Agronomía y Veterinaria, Universidad Nacional de Río Cuarto, Córdoba.
- Six, J.; P. Callewaert; S. Lenders; S. de Gryze; S. Morris; E. Gregorich; E. Paul and K. Paustian K. 2002. Measuring and understanding C storage in afforested soils by physical fractionation. *Soil Science Society of America Journal* 66: 1981-1987.
- Smeck, N.E. 1985. Phosphorus dynamics in soils and landscapes. *Geoderma* 36(3-4): 185-199
- Stevenson, F.J. 1986. *Cycles of Soil: Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur and Micronutrients*. John Wiley & Sons, New York
- Tiessen, H. and J.O. Moir. 1993. Characterization of available P by sequential extraction. En: M.R. Carter (ed.). *Soil sampling and methods of analysis*. Canadian Society of Soil Science. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida. 75-86
- Vu D.T., R.D. Armstrong, P.J. Newton, C. Tang. 2010. Long-Term changes in phosphorus fractions in growers paddocks in the northern Victorian grain belt. *Nutr Cycl Agroecosyst* DOI 101007/s10705-010-9400-6.
- Webb, J.R.; A.P. Mallarino and A.M. Blackmer 1992. Effects of Residual and Annually applied phosphorus on soil test values and yields of corn and soybean. *Journal of Production Agriculture* 5: 148–152.
- Zhou, M.; R.D. Rhue and W.G. Harris. 1997. Phosphorous sorption characteristics of Bh and Bt horizons from sandy Coastal Plain Soils. *Soil Science Society of America Journal* 61: 1364-1369

## CAPÍTULO 7

### CONSIDERACIONES FINALES

#### CAPACIDAD MÁXIMA DE ADSORCIÓN DE FOSFATO

Como se refirió en la introducción, el suministro de fósforo a los cultivos depende de la cantidad de fósforo lábil, inorgánico y orgánico, de la tasa de transformación de estas fracciones lábiles en otras más estables y de la magnitud y velocidad de mineralización del pool orgánico (Tiessen *et al.*, 1984). Todos estos factores regulan la capacidad del suelo de reponer la concentración en solución (Holford, 1997) Así, la capacidad de reposición es una función directa de la cantidad de fósforo lábil, velocidad de solubilización y una función inversa de la *capacidad buffer* (Holford *et al.*, 1976). Es decir, la disponibilidad de fósforo está inversamente relacionada a la *capacidad buffer* y directamente a la velocidad de desorción.

De acuerdo a ello, se evaluó en cada suelo y tratamiento de fertilización, los parámetros que determinan la disponibilidad del nutriente en el suelo, cantidad de fósforo disponible ( $Q_{max}$ ), capacidad buffer máxima, energía de retención ( $k$ ), y los tenores de fósforo disponible ( $P_{disp}$ ) extractable con Bray1.

Con los datos obtenidos en los experimentos de adsorción se obtuvo un mejor ajuste al modelo de Langmuir doble sitio que al simple, debido a que las mayores diferencias se observaron en los primeros tramos de las isothermas, en los distintos suelos y por historia de fertilización.

Los parámetros que definen la disponibilidad de P en suelo ( $Q_{max}$ ,  $k$ ,  $CBM$ ), presentaron marcadas diferencias entre los distintos tipos de suelo y/o historia de fertilización, lo cual no se ve reflejado en todos los casos en los tenores de P<sub>disp</sub> extractable con el método Bray y Kurtz1. Así, por ejemplo, en los suelos Hapludol típico con y sin P, Argiudol típico y Haplustol éntico sin historia previa de fertilización, no hay diferencias estadísticamente significativas en los tenores de P<sub>disp</sub> extractable con el método Bray y Kurtz1, pero hay variaciones importantes en  $Q_{max_1}$ ,  $k_1$  y  $CBM_1$  en el primer tramo de la isoterma.

En el Hapludol típico, la historia de fertilización afectó la disponibilidad de P, pero no variaron significativamente los tenores de P por Bray1. En contraposición, en el Argiudol típico se observaron variaciones significativas en los tenores de P extractable con el método Bray y Kurtz1 y no en los parámetros que estiman la disponibilidad del nutriente. En el Haplustol éntico el P extractable con el método Bray y Kurtz1 refleja adecuadamente las variaciones de disponibilidad, por la historia de fertilización.

Los parámetros de las isotermas de adsorción de Langmuir doble sitio, explicaron adecuadamente las variaciones en la disponibilidad del P agregado; se identificaron así dos pools de P disponible:  $Q_{max_1}$  y  $Q_{max_2}$ , el segundo más lábil que el primero, ya que los compuestos fosfatados se encuentran adsorbidos con una menor energía de retención. La disponibilidad del P de estos pools se confirmó con la relación inversa entre las cantidades adsorbidas y las energías de retención y entre estos parámetros y el rendimiento de los cultivos de soja de segunda y maíz.

Estos resultados indican que los tenores de extractable con el método Bray y Kurtz1, para las situaciones evaluadas, no resulta ser un indicador sensible y adecuado para evaluar cambios en la disponibilidad de P, entre distintos tipos de suelo y/o en un mismo suelo con distinta historia de fertilización, en cambio, resultan ser indicadores sensibles  $Q_{max_1}$  y  $Q_{max_2}$ ,  $k_1$  y  $k_2$ .

## CINÉTICAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN

Los datos obtenidos en los experimentos de adsorción, ajustaron significativamente a distintos modelos, entre ellos el de Freundlich modificado y el de Elovich, los cuales han sido ampliamente utilizados por diversos autores para modelar las cinéticas de adsorción y desorción de iones. Estos modelos no resultaron adecuados para explicar las variaciones observadas en las cinéticas de adsorción y desorción de P, debido a la alta correlación observada entre las constantes. Por ello, los valores de las constantes no pueden ser utilizados para comparar los procesos de adsorción y desorción en las distintas situaciones evaluadas.

La alta velocidad a la cual se producen las reacciones, provocó que en el primer minuto haya desaparecido de la solución entre el 30 y 50% del P total adsorbido en las 96 h que duró el ensayo, y que durante los primeros 30 minutos pasó a la solución el 70% del P total desorbido. Las altas velocidades de reacción están indicando la ocurrencia de distintos procesos, reacciones de precipitación con compuestos de calcio muy lábiles, como posiblemente el fosfato de calcio dihidratado (DCPA), lo cual ocurre dentro del primer minuto de contacto suelo solución (Álvarez *et al.* 2004) y reacciones de adsorción superficial, las cuales son los sustratos sobre los cuales se produce la desorción rápida a través de mecanismos de disolución y desorción. Estos procesos, por su alta velocidad, no estarían dominados por procesos difusivos, uno de los requisitos para la aplicación del modelo de Elovich (Sharpley, 2010 com.pers.; Agbenin *et al.*, 1995).

Para los tres suelos, tratamientos de fertilización y a las tres temperaturas a las cuales se sometió los procesos de adsorción y desorción, se observó el mismo patrón en las cinéticas. Dicho patrón se caracterizó por una primera etapa muy rápida en la cual se adsorbe y/o desorbe la mayor proporción del total del fósforo involucrado en estas reacciones y luego cambia abruptamente a un proceso aunque aún rápido fue más lento. Estos dos tipos de procesos, diferenciados por la velocidad de reacción, indicarían la

formación de distintos compuestos fosfatados, con variaciones en su solubilidad o disponibilidad. En el más rápido se formarían compuestos más lábiles y en los más lentos de menor solubilidad, de acuerdo a lo observado por Aharoni *et al.* (1991) y Lookman *et al.* (1995).

Para un mismo suelo, tratamiento y temperatura, estas variaciones en las cinéticas tan abruptas fueron adecuadamente descritas por modelos bilineales, los cuales ajustaron los datos experimentales a dos rectas, en donde se obtiene información de la pendiente o tasa a la cual se producen cada uno de estos procesos de adsorción y desorción, la concentración inicial y a la cual se produce el cambio de cinéticas, como así también el tiempo al cual este cambio se produce. Las constantes de estos modelos se correlacionan con distintas propiedades físico-químicas de los suelos y el rendimiento de los cultivos de trigo, soja de segunda y maíz, lo cual permite aportar una base físico-química y biológica a los modelos planteados.

El análisis de los parámetros cinéticos, en los tres tipos de suelos evaluados con distinta historia de manejo y fertilización fosfatada, dejó a la vista la existencia de interacciones muy complejas, por lo cual se los separó en ambientes edáficos (Suelo + historia de fertilización). El análisis y la interpretación de estas interacciones, se hizo muy compleja al incluir el efecto de la temperatura como una nueva variable. Los problemas metodológicos para el análisis conjunto de todas las variables y su interpretación, se solucionó mediante la utilización de modernas técnicas estadísticas, como los análisis trimodales de componentes principales, de los cuales no se encontró antecedentes en la ciencia del suelo. Este tipo de técnicas multivariadas permitió el análisis simultáneo de las interacciones ambiente edáfico  $\times$  temperatura  $\times$  parámetros que describen las cinéticas de adsorción y desorción de fósforo, como así también establecer el peso relativo que tuvo cada uno de los parámetros cinéticos y temperaturas en los distintos ambientes edáficos. Dejó muy en claro la importancia de la temperatura, por su efecto de interacción y aditivo con los parámetros que describen los procesos cinéticos. En los procesos de adsorción, las tres temperaturas, tuvieron un efecto de interacción positiva sobre los parámetros cinéticos.

En la desorción, el efecto de interacción de la temperatura fue variable, positivo a 25° C y negativo a 10° y 40° C.

## **TERMODINÁMICA DE LA ADSORCIÓN/DESORCIÓN**

En el análisis multivariado de componentes principales tri-modales, el segundo componente principal contrastó las temperaturas de 10° y 25° C. En los procesos de adsorción la temperatura de 40° C posee valores de scores cercanos a cero, por lo cual su efecto relativo es despreciable y de baja confiabilidad. En las cinéticas de desorción el primer componente contrastó las temperaturas de 25° C con las de 10° y 40° C, debido a ello se evaluó la termodinámica de los procesos solo a 10° y 25° C.

Los valores de las constantes de equilibrio obtenidas indicaron que la reacción tiende hacia la adsorción del fósforo y el sistema posee una alta capacidad para reaccionar en este sentido, lo que se fundamenta los altos valores de energía requeridos para que se produzcan los procesos de desorción.

La relación entre la temperatura y la energía requerida para la liberación de fósforo a la solución del suelo fue variable, en algunos ambientes ésta fue insensible a la temperatura y en otros se incrementó o disminuyó al pasar de 10° a 25° C. Independientemente de la temperatura y del ambiente edáfico considerado, la energía requerida siempre fue menor cuanto mayor fue la historia previa de fertilización.

## BIO-DISPONIBILIDAD DE FÓSFORO

En las condiciones edáficas evaluadas, las cuales representan más del 50% de los suelos agrícolas del área central de la región pampeana, la bio-disponibilidad del fósforo aplicado estuvo íntimamente relacionada con la historia previa de fertilización.

El fósforo extractable con el método Bray y Kutzl no fue sensible para evaluar los cambios en bio-disponibilidad del nutriente por los distintos sistemas de manejo de la fertilización.

En todos los suelos evaluados, la fertilización fosfatada continua produjo una reducción en las energías de retención de fósforo en los distintos pools evaluados. Esta menor energía trajo aparejado una mayor cantidad de fósforo lábil en cada pool, mayores tasas de liberación de fósforo a la solución lo cual se tradujo en mayores rendimientos de los cultivos de soja de segunda y maíz. La disminución de la energía de retención también afectó positivamente las cantidades de fósforo adsorbidas a muy altas velocidades y cuando se produce el cambio de las cinéticas, lo cual estuvo asociado con un mayor rendimiento del cultivo de trigo.

En síntesis, se puede afirmar, con el respaldo de la evidencia experimental, que las energías de retención obtenidas de los modelos de adsorción de Langmuir doble sitio son indicadores confiables de la bio-disponibilidad del fósforo agregado y afectan directamente los procesos cinéticos de adsorción y desorción de fósforo, como así también el rendimiento de los cultivos más importantes de la región pampeana.

## CONCLUSIONES

El análisis de los datos experimental, permitió refutar parcialmente la primera hipótesis, ya que tanto la capacidad de adsorción de fósforo como los procesos cinéticos se incrementan con los tenores de arcilla y no disminuyen con la concentración inicial de fósforo y materia orgánica. La segunda hipótesis, fue refutada ya que la historia de fertilización afectó en mayor medida la energía de retención que las cantidades adsorbidas y el efecto de la temperatura fue variable. La liberación de fósforo a la solución se incrementó cuanto menor fue la energía de retención y esta fue menor cuanto mayor fue la cantidad adsorbida lo cual dejó en claro la naturaleza lábil del fósforo adsorbido.

En este trabajo se establecieron metodologías aptas para describir las cinéticas rápidas de adsorción y desorción de fósforo en el suelo.

Los procesos cinéticos y la energía requerida para que se produzcan estos procesos están asociados en mayor medida a la historia de uso y fertilización en el corto plazo, que al tipo de suelo.

Los tenores de fósforo extractable con el método Bray y Kurtz1, dentro de los rangos evaluados, en general no afectó las cinéticas de adsorción y desorción de fósforo.

Se establecieron y cuantificaron las relaciones y la dirección de las mismas, entre los parámetros de adsorción del nutriente, materia orgánica, granulometría, cinéticas de adsorción y desorción, temperatura y el rendimiento de los cultivos de trigo, soja de segunda y maíz.



Los resultados obtenidos permitieron proponer un modelo conceptual acerca de la bio-disponibilidad de fósforo en suelos de la región pampeana, el cual sirve de base para predecir la dirección de los cambios que pueden ocurrir en la fertilidad fosfatada debido al manejo de la misma en el corto y mediano plazo.

Las variaciones observadas en la disponibilidad del nutriente, luego de un corto período de fertilización continua, pone en evidencia la alta capacidad de recuperación de la fertilidad fosfatada en los suelos de la región pampeana, lo cual aporta importante información para determinar estrategias de recuperación de la fertilidad fosfatada, en nuestros suelos.

Los indicadores evaluados, posibilitan desarrollar nuevas técnicas para la evaluación de la disponibilidad del nutriente, como determinar, los umbrales adecuados de fósforo extractable en el suelo en distintas situaciones, agrupar en base a ellos en clase de fertilidad, para luego calibrar los métodos de análisis de suelo y correlacionar con las respuestas de los cultivos. Para ello se dispone de numerosos índices descritos en la bibliografía, para simplificar estas relaciones como la determinación del diferencial de capacidad buffer (DCB) (Novais, et al. 1978), capacidad buffer en un punto de la isoterma de adsorción, PSI índice de adsorción de fósforo (Indiati *et al.* 1995), el cual estima con una determinación el valor de  $Q_{max}$ , F-Index, proporción del fósforo agregado que queda disponible (Indiati *et al.*, 1999), SPR, requerimiento estándar de fósforo (Indiati *et al.*, 1998) cantidad de fósforo adsorbido que se corresponde con una concentración en solución de  $0,2 \text{ mg P kg}^{-1}$ , todos estos índices factibles de realizar como análisis de rutina.

Este trabajo aporta información acerca de la naturaleza lábil de fósforo adsorbido en molisoles de la región pampeana y de las relaciones que determinan la disponibilidad del nutriente adsorbido con los factores que controlan la velocidad de liberación de fósforo a la solución del suelo, lo cual se sustenta en situaciones extensivas de producción a través de los altos rendimientos de los cultivos aun con bajos tenores de fósforo extractable con el

método Bray y Kurtz1 y las relativas bajas dosis de fertilizante aplicadas. Demostró una relación inversa en la velocidad de desorción del nutriente por efecto de la temperatura, lo cual muestra un requerimiento diferencial en las dosis de fertilización entre cultivos invernales y estivales además de tener en cuenta las diferentes necesidades nutricionales, por especie vegetal.

Este trabajo plantea como interrogantes o futuras líneas de investigación evaluar los cambios en la disponibilidad fosfatada y en los parámetros cinéticos a mayores períodos de tiempo, lo que indicará si se producen transformaciones de los pools lábiles a no lábiles y en qué proporción se ve afectada la disponibilidad y residualidad del nutriente aplicado.

De acuerdo a los resultados surge los siguientes interrogantes, que pueden generar nuevas líneas de investigación: ¿En condiciones agroecológicas con precipitaciones invernales o sistemas de riego, la tasa de desorción afecta la producción del cultivo de trigo? ¿Cómo afectan los períodos de humedecimiento y desecación del suelo los procesos cinéticos? ¿Luego de cada período de humedecimiento se re-establecen con la misma velocidad o el proceso se va agotando?

## BIBLIOGRAFÍA

- Agbenin J.O., H. Tiessen. 1995. Phosphorus sorption at field capacity and soil ionic strength; kinetics and transformation. *SSSA Journal* 59; 998-1005.
- Aharoni C. & D. Sparks. 1991. kinetics of soil chemical reactions. A theoretical treatment. In *Rates of soil chemical processes. SSSA Special Publications N° 27*: 1-18.
- Alvarez R, L. A. Evans, P.J. Milham, M.A. Wilson. 2004. Effects of humic material on the precipitation of calcium phosphate. *Geoderma*, 118. 245-260.
- Barrow N.J. 1992. A brief discussion on the effect of temperature on the reaction of inorganic ions with soil. *Journal of Soil Science* 43: 37-45.
- Holford, I.C.R. and G.E.C. Mattingly, 1976. A model for the behavior of labile phosphate in soil. *Plant and Soil*, 44: 219-29.
- Holford, I.C.R. 1997. Soil Phosphorus: Its Measurement, and its Uptake by Plant. *Aust. J. Soil Res.*, 35: 227-39.
- Indiati, R., A. N. Sharpley. 1995a. Soil Phosphate Sorption and Simulated Runoff Parameters as Affected by Fertilizer Addition and Soil Properties. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 26 (15-16), 2319-2331.
- Indiati, R., G. Loj. 1998. Use of Alternative Soil phosphorus tests for Improving Environmental management of Soil Phosphate. *Agr. Med.*, Vol. 128, 298-306.
- Indiati R., E. Coppola, A. Buondonno. 1999. Changes of Soil Phosphorus Availability in Italian Alfisols as Estimated by short-Term Soil+Phosphorus equilibration procedures using Olsen, Mehlich 3, and paper strip methods. *Commun. Soil Sci. Olant Anal.*, 30 (7-8), 983-997.
- Lookman R., D. Freese, R Merckx, K Vlassak and W.H. Van Riemsdijk. 1995. Long – Term Kinetics of Phosphate Release from Soil. *Environ Sci. Technol.* 29: 1569-1575 pp.
- Novais, R. F., E.J. Khamprath. 1978. Phosphorus supplying capacity of previously heavily fertilized soils. *Soil Sci Soc Am J.* 42:31-36
- Tiessen , H; Stewart, J.W.B. & Cole, C.V. 1984. Pathways of phosphorus transformations in soils of differing pedogenesis. *Soil Sci Sci Soc Am. J.* 48: 853-858.