

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas



Tesis para la obtención del Grado Académico de Magíster en Salud Ambiental

**PROCESOS QUÍMICOS EN LOS SUELOS.
SU IMPACTO EN LA SALUD AMBIENTAL.
DOSIS DE FERTILIZANTES, NUTRIENTES BIODISPONIBLES
EN SUELOS AGRÍCOLAS DE LA PROVINCIA DE SANTA FE**

Azucena M. Mondino

Director de Tesis: Dr. Héctor S. Odetti

Lugar de realización: Laboratorio de investigación Departamento de Química General e Inorgánica.
Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas. UNL

2015

INDICE

1. INTRODUCCION	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Ciclo del fósforo en la naturaleza	6
1.3 Impacto ambiental de los abonos fosfatados	7
1.4 Fuentes de eutrofización	8
1.5 Consideraciones generales sobre la química del fósforo en el suelo	10
1.6 Contenido de fósforo en el suelo	13
1.6.1. Factores del suelo	15
1.6.2. Factores de la planta	16
1.7 Importancia de las condiciones de manejo agrícola	17
1.8 Equilibrio de adsorción	20
1.9 Tipos de adsorción según la naturaleza de las fuerzas	21
1.9.1. Características principales de la fisisorción:	21
1.9.2. Características principales de la adsorción Química:	22
1.10 Adsorción de fósforo	23
1.11 Isotermas de adsorción líquido-sólido	25
1.11.1. Isoterma de Langmuir	25
1.11.2. Isoterma de Freundlich	27
1.11.3. Isoterma de Sips	28
1.12 Resumen de modelos aplicados en la adsorción de sistemas líquido-sólido.	29
1.13 Diagnóstico de la fertilidad fosfatada	30
1.14 Umbrales críticos ambientales de fósforo del suelo	34
2. OBJETIVOS	35
3. MATERIALES Y MÉTODOS	37
3.1. Primera etapa	39
3.1.1. Toma de muestras al inicio del estudio:	39
3.1.2. Análisis de suelo y caracterización fisicoquímica del mismo.	39
3.1.2.1. Humedad	39
3.1.2.2. Ph	40

3.1.2.3. Conductividad eléctrica	40
3.1.2.4. Densidad aparente	41
3.1.2.5. Carbono orgánico y Materia orgánica	41
3.1.2.6. Nitrógeno (Amoníaco)	42
3.1.2.7. Nitrógeno (Nitrato)	42
3.1.2.8. Nitrógeno Total (Método de Kjeldahl)	43
3.1.2.9. Fósforo extraíble	44
3.1.3. Relación del contenido de P total y biodisponible en el suelo.	45
3.2. Segunda etapa	46
3.2.1. Toma de muestra y análisis de suelo fertilizado por el productor.	46
3.2.2. Construcción de isothermas de adsorción en suelo tratado con fertilizante a base de superfosfato triple (SF1) por el productor.y determinación del P biodisponible.	46
3.3. Tercera etapa	47
3.3.1. Toma de muestra en suelo post-cosecha.	47
3.3.2. Construcción de isothermas de adsorción en suelo post-cosecha de soja (SPC);	47
3.3.3. Cálculo y propuesta del modelo de fertilización para determinar la dosis de fertilizante necesaria para recuperar el suelo a niveles óptimos de P.	47
3.3.4. Toma de muestra y análisis de suelo fertilizado con la dosis estimada por nuestro modelo.	48
3.3.5. Construcción de isothermas de adsorción en suelo con aplicación de fertilizante (SF2) según el modelo propuesto.	48
3.4. Análisis Estadístico	48
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
4.1. Primer etapa	50
4.1.1. Caracterización físicoquímica del suelo.	50
4.1.2. Relación entre el P total del suelo y el P biodisponible.	51
4.1.3. Ajuste Freundlich P adsorbido y en equilibrio 1° etapa:	53
4.1.4. Ajuste Langmuir P adsorbido y en equilibrio 1° etapa:	55
4.2. Segunda etapa	57
4.2.1. Caracterización físicoquímica de los suelos SF1 fertilizados por el productor:	57
4.2.2. Construcción de isothermas de adsorción en suelo tratado con fertilizante (SF1).	57

4.3. Tercer etapa	57
4.3.1. Caracterización fisicoquímica del suelo post-cosecha (SPC).	57
4.3.2. Construcción de isothermas de adsorción en suelo post-cosecha de soja (SPC).	57
4.3.3. Cálculo de la dosis de fertilizante a utilizar para recuperar el suelo.	58
4.3.4. Construcción de isothermas de adsorción en suelo fertilizado según dosis obtenida por nuestro modelo.	59
4.4. Análisis de las tres instancias ensayadas.	60
4.4.1. Caracterización fisicoquímica	60
4.4.2. Estudio de Adsorción.	61
5. CONCLUSIONES	64
6. RESUMEN	68
7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	72
ANEXO 1	81
Pasos para la realización de la isoterma de adsorción de fósforo en suelos.	81
ANEXO 2	87
Determinación de fósforo extraíble: método de Bray y Kurtz.	88

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Ruta de Incorporación de contaminantes al suelo. .	1
Figura 2: El suelo como regulador. Ciclo de intercambio de los agentes contaminantes.	5
Figura 3: Ciclo del fósforo en la naturaleza.	6
Figura 4: Distribución del fósforo según el pH del suelo. .	11
Figura 5: Ciclo del fósforo en el sistema suelo-planta. .	14
Figura 6: Disponibilidad de fósforo en el suelo	
	¡E
rror! Marcador no definido.	
Figura 7: Modelo de fisisorción.	22
Figura 8: Modelo de fijación de fósforo. Complejo humus - Aluminio. .	23
Figura 9: Modelo de fijación de fósforo en suelo calcáreos.. .	24
Figura 10: Curva representativa de la Isoterma.	26
Figura 11: Relación entre el fósforo lábil y en solución,.	31
Figura 12: Remoción del fósforo en solución.	35
Figura 13: Ubicación geográfica del sitio de muestreo	37
Figura 14: Imagen de mollisol.	38
Figura 15: Sitios de muestreo: (III1a, III2a, III3a, III3d)	38
Figura 16: Isotermas de adsorción y ajuste de Freundlich.	53
Figura 17: Isotermas de adsorción y ajuste de Langmuir.	54
Figura 18: Estudio de adsorción en SF1, SF2 y SPC	61

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Modelos aplicados a fenómenos de adsorción en sistemas líquido-sólido.	29
Tabla 2: Caracterización fisicoquímica del suelo en estudio.	49
Tabla 3: Fósforo total extraíble. Bray-Kurtz..	50
Tabla 4: Concentraciones de P adsorbido y P en equilibrio 1° etapa	51
Tabla 5: Coeficientes derivados del ajuste de Freundlich	53
Tabla 6: Coeficientes derivados del ajuste de Langmuir	55
Tabla 7: Parametros de ajuste de Lagmuir y Freundlich	55

Tabla 8: Análisis fisicoquímicos de los suelos SF1, SF2 y SPC	59
Tabla 9: Fósforo total extraíble Bray-Kurtz	59
Tabla 10: Isoterma de P en Solución acuosa sobre SF1, SPC y SF2	60
Tabla 11: Análisis estadístico. Ajuste de Freundlich SF1, SPC y SF2	62
Tabla 12: Parámetros del modelo de adsorción para SF1, SPC y SF2	62

LISTA DE ABREVIATURAS Y/O SIMBOLOS

°C: grado centígrado

°K: grado Kelvin

A: adsorbato

Al: Aluminio

CE: conductividad eléctrica

ΔH_{ads} : entalpia de adsorción

Al: Aluminio

Ca: Calcio

CaCO₃: carbonato de calcio

CBM: capacidad buffer máxima

Ce: concentración en equilibrio

CP: capacidad buffer del suelo

F_e: hierro

g: gramo

H₂PO₄⁻: fosfato diácido

H₂SO₄: ácido sulfúrico

ha: hectárea

HCl: ácido clorhídrico

INTA: Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria

K_L: constante de Langmuir

K: Potasio

K_a: constante de adsorción

KCl: cloruro de potasio

Kd: constante de disolución
Keq: constante de equilibrio
Kf: constante de Freundlich
KH₂PO₄: fosfato diácido de potasio
kj: kilo joules
K_L: constante de Langmuir
K_{LF}: constante de Langmuir Freundlich
kg: kilogramo
M: molar
Mg: Magnesio
mg: miligramo
ml: mililitro
MO: materia orgánica
nm: nanómetros
N: Nitrógeno
NH₄⁺: amonio
NH₄F: amonio
NO₃⁻: nitrato
P: Fósforo
Pi: Fósforo inorgánico
Po: Fósforo orgánico
Ppm: partes por millón
Qe : fósforo adsorbido.
Qm : máxima capacidad de adsorción
S: Azufre
SF1: suelo fertilizado con dosis del productor
SF2: suelo fertilizado con dosis según modelo
SPC: suelo post - cosecha
Vg: volumen gastado
Vol: volumen
Zn: zinc

1. INTRODUCCION

1.1 Generalidades

El suelo es el sitio donde se depositan los desechos líquidos y sólidos de las actividades humanas, además de recibir los residuos de origen geológico, como son las aguas ácidas con metales pesados provenientes de mineralizaciones sulfuradas aflorantes. También llegan a él los restos de procesos industriales, mineros, urbanos y agrícolas cuyos depósitos se vienen produciendo a lo largo de los siglos y milenios. (Higueras y Oyarzun, 2001a).

En la siguiente figura, se observan las rutas de ingreso de contaminantes al suelo, y su incorporación a la cadena trófica a través de las plantas, animales, llegando hasta el hombre.



Figura 1: Ruta de Incorporación de contaminantes al suelo. Adaptado de (García y Dorronsoro, 2005).

Un suelo se puede degradar al acumularse en él sustancias a niveles tales que repercuten negativamente en el comportamiento de los mismos. Las sustancias, a esos niveles de concentración, se vuelven tóxicas para los organismos del suelo. Se trata de una degradación química que provoca la pérdida parcial o total de la productividad del suelo.

Hemos de distinguir entre contaminación natural, frecuentemente endógena, y contaminación antrópica, siempre exógena. Un ejemplo de contaminación natural es el proceso de concentración y toxicidad que muestran determinados elementos metálicos, presentes en los minerales originales de algunas rocas a medida que el suelo evoluciona.

Un caso significativo se produce sobre rocas que poseen altos contenidos de elementos como cromo, níquel, cobre y manganeso, cuya edafogénesis en suelos con fuertes lavados origina la pérdida de los elementos más móviles, prácticamente todo el magnesio, calcio, y en ocasiones hasta gran parte del silicio, con lo que los suelos residuales fuertemente evolucionados presentan elevadas concentraciones de aquellos elementos metálicos, que los hacen susceptibles de ser utilizados como menas metálicas.

Obviamente a medida que avanza el proceso de concentración residual de los metales pesados se produce la transformación de estos elementos de formas no asimilables, a especies de mayor actividad e influencia sobre los vegetales y el entorno.

De esta forma, la presencia de una fuerte toxicidad para muchas plantas sólo se manifiesta a partir de un cierto grado de evolución edáfica, y es máxima en condiciones tropicales húmedas (García y Dorronsoro, 2005).

Otro ejemplo de aparición natural de contaminantes en alta concentración y de forma tóxica se produce en la evolución acidificante de los suelos por la acción conjunta de la hidrólisis, lavado de cationes, presión de dióxido de carbono y ácidos orgánicos que, progresivamente, conducen a una mayor concentración de aluminio disuelto y a un predominio de especies nocivas como aluminio en estado de oxidación + III o las formas hidroxiladas de aluminio escasamente polimerizadas (Macías Vazquez, 1993).

Los fenómenos naturales pueden ser una de las causas de importantes contaminaciones en el suelo. Así es bien conocido el hecho de que un solo volcán activo puede aportar mayores cantidades de sustancias externas y contaminantes, como cenizas, metales pesados, iones hidrógeno y sulfatos, que varias centrales térmicas de carbón (García y Dorronsoro, 2005).

Pero las causas más frecuentes de contaminación son debidas a la acción antrópica, que al desarrollarse sin la necesaria planificación producen un cambio negativo de las propiedades del suelo (García y Dorronsoro, 2005).

En la actualidad la legislación medio ambiental en los países desarrollados pone especial énfasis en la multifuncionalidad del sistema suelo-agua, considerando como sus principales funciones las relativas a: medio y soporte, transporte, filtro de agua, crecimiento vegetal y medio participativo en los ciclos bioquímicos.

Las medidas de protección del suelo están orientadas a la prevención de la contaminación local fomentando las medidas de aislamiento, control y reglamentación que aseguren el cumplimiento de las funciones del suelo (Higuera y Oyarzun, 2001b).

En los estudios de contaminación, no basta con detectar la presencia de contaminantes sino que se han de definir los máximos niveles admisibles y además se han de analizar posibles factores que puedan influir en la respuesta del suelo a los agentes contaminantes, como son: vulnerabilidad, poder de amortiguación, movilidad, biodisponibilidad, persistencia y carga crítica, que pueden modificar los denominados "umbrales generales de la toxicidad" para la estimación de los impactos potenciales y la planificación de las actividades permitidas y prohibidas en cada tipo de medio (García y Dorronsoro, 2005).

Los efectos en el suelo debidos a la presencia de contaminantes pueden ser variados e incluso cambiar con el tiempo y con las condiciones climáticas. En algunos casos los contaminantes se acumulan en formas lábiles, de alta solubilidad, disponibles para que los animales y vegetales puedan captarlos y sufrir sus efectos tóxicos. También pueden facilitar la contaminación de los acuíferos, ya que las aguas de infiltración pueden incorporar éstos contaminantes.

Sin embargo, los suelos pueden tener un efecto absorbente, actuando como un biofiltro altamente reactivo que facilita la inmovilización de los contaminantes gracias a procesos físicos (filtración), físico-químicos (neutralización), químicos (precipitación, complejación, degradación química) o biológicos (biodegradación).

Cuando se supera la capacidad de amortiguación del suelo, éste se convierte de hecho en fuente de contaminación. De igual forma, un cambio en las condiciones climáticas puede producir la reversibilidad del proceso. Por ello a menudo se habla de que la presencia de contaminantes en el suelo constituye una bomba de tiempo química, que aún si en un determinado momento no produce efecto alguno, sí puede hacerlo en el futuro.

En relación a esto tenemos que definir el concepto de Carga Crítica de un suelo, como la cantidad máxima de un determinado componente que puede ser incorporado a un suelo sin que se produzcan efectos nocivos.

Esto nos lleva a otros conceptos importantes en lo relativo a la presencia de contaminantes en el suelo: los de geodisponibilidad y biodisponibilidad. La primera es consecuencia directa de la actividad minera. La biodisponibilidad es el grado por el cual un nutriente en una fuente potencial, está disponible para ser tomado por un organismo, por ejemplo las plantas (Higueras y Oyarzun, 2001a).

Una situación problemática bastante generalizada, es la que deriva de la aplicación abusiva de fertilizantes en el suelo con el fin de aumentar el rendimiento de las cosechas, y es así como los fertilizantes pierden su acción beneficiosa y pasan a ser contaminantes del suelo.

Los fertilizantes contienen nitrógeno, fósforo y potasio, bien por separado, o en productos formados por mezclas de diversos elementos. Pueden ser minerales inorgánicos u orgánicos (García y Dorronsoro, 2005).

La agricultura es una de las actividades humanas más contaminantes y actualmente la prioridad de todos los países comprometidos con el cuidado del planeta es la producción respetuosa con el medio ambiente más que una mayor producción agrícola.

El empleo de fertilizantes y pesticidas para la agricultura se hace en forma excesiva y por eso es importante utilizar técnicas de trabajo para la agricultura, la producción forestal o la producción de materias primas en general, que permitan utilizar menos productos potencialmente contaminantes, lo cual, no significa renunciar a obtener buenos rendimientos.

Por su parte, la actividad agrícola se ha visto obligada en las últimas décadas a aumentar su producción a causa de la demanda cada vez mayor de alimentos; y lo ha hecho sobre dos bases principales: el uso de fertilizantes y plaguicidas.

Los plaguicidas, herbicidas y fertilizantes al ser introducidos en el medio ambiente pueden distribuirse en la atmósfera, suelo o agua, pudiendo intercambiarse de un sistema a otro según observamos a continuación:

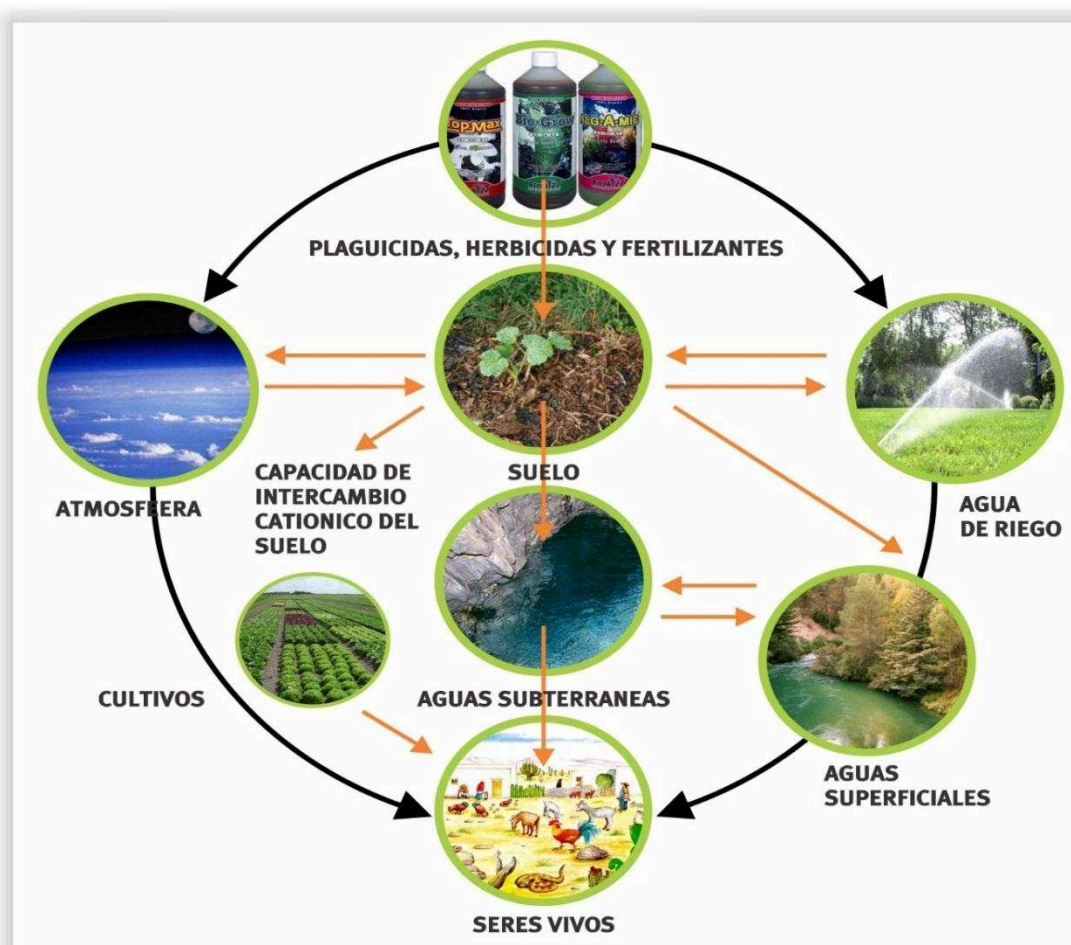


Figura 2: El suelo como regulador. Ciclo de intercambio de los agentes contaminantes.

1.2. Ciclo del fósforo en la naturaleza

Conceptualmente puede considerarse que el fósforo del suelo está distribuido en varios reservorios interconectados (Larsen, 1967) y que el flujo entre ellos, en ausencia de fertilización está regulado principalmente por la absorción de iones fosfato por las plantas (Cole et al., 1977). Al agregarse al suelo un fertilizante, éste se ve involucrado en una reorganización del tamaño relativo de los reservorios (Tate, 1984) a través de mecanismos de adsorción-desorción, precipitación-disolución e inmovilización-mineralización (Tisdale et al., 1985). Sin embargo Zamuner y Culot (1999) consideran que los procesos adsorción-desorción son los más rápidos y, por lo tanto los responsables inmediatos de mantener el equilibrio de los iones fosfatos en la solución del suelo ante la modificación de su concentración desde o hacia los reservorios

El ciclo del fósforo en el suelo se esquematiza a continuación:

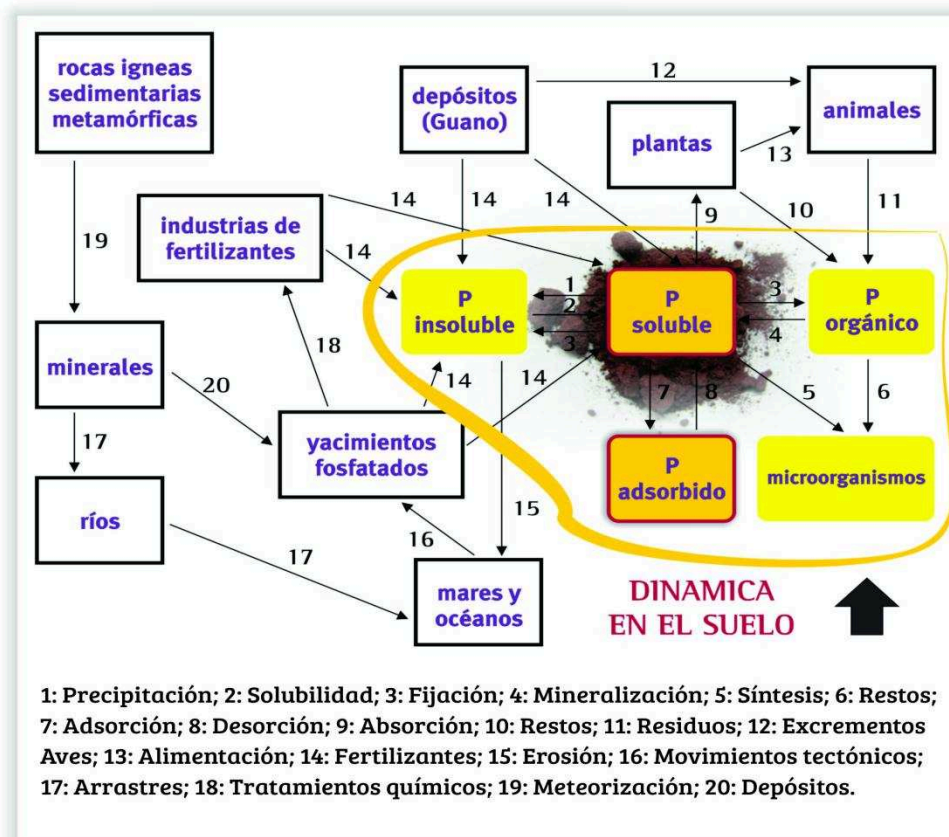


Figura 3: Ciclo del fósforo en la naturaleza. Adaptado de (Navarro García, 2003)

Aunque este fósforo exógeno esté incorporado al suelo pierde con el tiempo, parte de su disponibilidad para las plantas (Ozanne, 1980). Según Zamuner y Culot (1999) el efecto residual de la fertilización puede durar varios años.

1.3. Impacto ambiental de los abonos fosfatados

Un río, un lago o un embalse sufren eutrofización cuando sus aguas se enriquecen en nutrientes. A primera vista parecería bueno que las aguas estén bien repletas de nutrientes, porque así podrían vivir mejor los seres vivos. Pero la situación no es tan sencilla, crecen las algas en gran cantidad con lo que el agua se enturbia. Las algas y otros organismos, cuando mueren, se descomponen por la actividad bacteriana con lo que se consume el oxígeno. No pueden vivir peces que necesitan aguas ricas en oxígeno, por eso en un lago de estas características encontraremos barbos, percas y otros organismos de aguas poco ventiladas.

En algunos casos se producirán putrefacciones anaeróbicas acompañadas de malos olores. Las aguas son turbias y de poca calidad desde el punto de vista del consumo humano o de su uso para actividades deportivas. El fondo del lago se va rellenando de sedimentos y su profundidad va disminuyendo (Echarri Prim, 2005).

Los nutrientes que más influyen en este proceso son los fosfatos y los nitratos. En algunos ecosistemas el factor limitante es el fosfato, como sucede en la mayoría de los lagos de agua dulce, pero en muchos mares el factor limitante para la mayoría de las especies de plantas son los nitratos.

En los últimos 30 años las concentraciones de nitrógeno y fósforo en muchos mares y lagos casi se han duplicado. La mayor parte les llega por los ríos. En el caso del nitrógeno, una elevada proporción (alrededor del 30%) llega a través de la contaminación atmosférica.

El nitrógeno es más móvil que el fósforo y puede ser lavado a través del suelo o pasar al aire por evaporación del amoníaco o por desnitrificación. El fósforo es absorbido con más facilidad por las partículas del suelo y es arrastrado por la erosión o disuelto por las aguas de escorrentía superficiales (Andrés Abellán y García Morote, 2006).

1.4 Fuentes de eutrofización

a) Eutrofización natural. La eutrofización es un proceso que se va produciendo lentamente de forma natural en todos los lagos del mundo, porque todos van recibiendo nutrientes.

b) Eutrofización de origen humano. Los vertidos humanos aceleran el proceso hasta convertirlo, muchas veces, en un grave problema de contaminación. Las principales fuentes de eutrofización son:

- los vertidos urbanos, que llevan detergentes y desechos orgánicos.
- los vertidos ganaderos y agrícolas, que aportan fertilizantes, desechos orgánicos y residuos ricos en fosfatos y nitratos.

En condiciones naturales entra a un sistema acuático menos de 1Kg de fosfato por hectárea/ año. Con los vertidos humanos esta cantidad sube mucho. Durante varios años los jabones y detergentes fueron los principales causantes de este problema.

En las décadas de los 60 y 70 el 65% del peso de los detergentes era un compuesto de fósforo, el tripolifosfato sódico, que se usaba para "sujetar" (quelar) a los iones calcio, magnesio, hierro y manganeso. De esta forma se conseguía que estos iones no impidieran el trabajo de las moléculas surfactantes que son las que hacen el lavado. El resultado era que los vertidos domésticos y de lavanderías contenían una gran proporción de ión fosfato.

A partir de 1973 Canadá primero y luego otros países, prohibieron el uso de detergentes que tuvieran más de un 2,2% de fósforo, obligando así a usar otros quelantes con menor contenido de este elemento. Algunas legislaciones han llegado a prohibir los detergentes con más de 0,5% de fósforo (Andrés Abellán y García Morote, 2006).

Lo más eficaz para luchar contra este tipo de contaminación es disminuir la cantidad de fosfatos y nitratos en los vertidos, usando detergentes con baja proporción de fosfatos, empleando menor cantidad de detergentes, no abonando en exceso los campos, usando los desechos agrícolas y ganaderos como fertilizantes, en vez de verterlos, tratar las aguas residuales en estaciones depuradoras que incluyan tratamientos biológicos y químicos que eliminan el fósforo y el nitrógeno y cambiar las prácticas de cultivo a otras menos contaminantes.

Así, por ejemplo, retrasar el arado y la preparación de los campos para el cultivo hasta la primavera y plantar los cultivos de cereal en otoño asegura tener cubiertas las tierras con vegetación durante el invierno con lo que se reduce la erosión.

Las capacidades depuradoras de los suelos existen, pero actúan a largo plazo, por lo que es necesario considerar que a la escala de tiempo humano la regeneración de los suelos no se produce a un ritmo suficiente como para impedir graves problemas de contaminación.

En este sentido son necesarias políticas preventivas, para evitar que esta se produzca, y medidas correctoras, que permitan recuperar lo más rápidamente posible los suelos afectados.

La necesidad de protección del suelo se puso de manifiesto en 1972 por el Consejo de Europa en su Carta Europea del Suelo, donde se establecieron los principios generales de protección de éstos, pasando a ser considerados como un recurso no renovable (Higueras y Oyarzun, 2001b).

En la Región Pampeana y otras regiones productivas de nuestro país, existe una larga tradición con fertilización bajo un criterio de suficiencia. Esto implica el agregado de fertilizantes con el objetivo de obtener una respuesta económica, pero sin contemplar el balance nutritivo entre lo extraído con las cosecha y el agregado por fertilización.

De esta manera se produce un marcado deterioro en la biodisponibilidad de fósforo en los suelos agrícolas. Productores y asesores se plantean hoy estrategias de reposición o reconstrucción de fósforo, que lleven a los suelos a un nivel del nutriente compatible con la

obtención de buenos niveles de productividad que puedan ser sostenidos a lo largo del tiempo.

Bajo este criterio, es de singular importancia disponer de información que permita cuantificar la relación existente entre la dosis de fósforo agregada o retirada del sistema, y los cambios en el nivel de fósforo biodisponible en el suelo (Fernández López y Ferraris 2007).

1.5 Consideraciones generales sobre la química del fósforo en el suelo

El fósforo (P) es un elemento químicamente muy reactivo, se lo encuentra en la naturaleza 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 biodisponibilidad de todos los macronutrientes (Holford, 1997).

El P es uno de los 17 nutrientes considerados esenciales para el crecimiento y desarrollo de las plantas (Marschner, 1995). Junto con el nitrógeno (N), potasio (K), azufre (S), calcio (Ca) y magnesio (Mg) constituyen el grupo de macronutrientes por las cantidades requeridas. Sin embargo, es frecuente encontrarlos en cantidades deficientes para los cultivos.

El P del suelo está compuesto por fracciones que difieren en su disponibilidad para las plantas, tales como: P asociado a calcio, adsorbido por compuestos de hierro y aluminio en la superficie de las arcillas, acompañado con la materia orgánica y como iones libres en solución, entre otras fracciones (Hedley et al., 1982; Smeck, 1985; Stevenson, 1986; Tiessen y Moir, 1993).

La biodisponibilidad del fósforo está determinada por los siguientes factores (García y Dorronsoro, 2005).:

- pH del suelo.
- presencia de hierro, aluminio y manganeso solubles.

- minerales de calcio y magnesio disponibles.
- cantidad y descomposición de materia orgánica.
- actividad de microorganismos.
- presión parcial de dióxido de carbono.
- relación suelo-solución

La máxima biodisponibilidad del fósforo ocurre a valores de pH entre 6 y 7. En suelos ácidos, a pH bajos, existe en solución hierro, aluminio y manganeso que reaccionan con el ácido fosfórico dando fosfatos insolubles. La fijación por silicatos y arcillas, se realiza en condiciones de moderada acidez. En suelos alcalinos, los fosfatos precipitan con el calcio.

La dependencia del comportamiento del fósforo con el pH se resume a continuación:

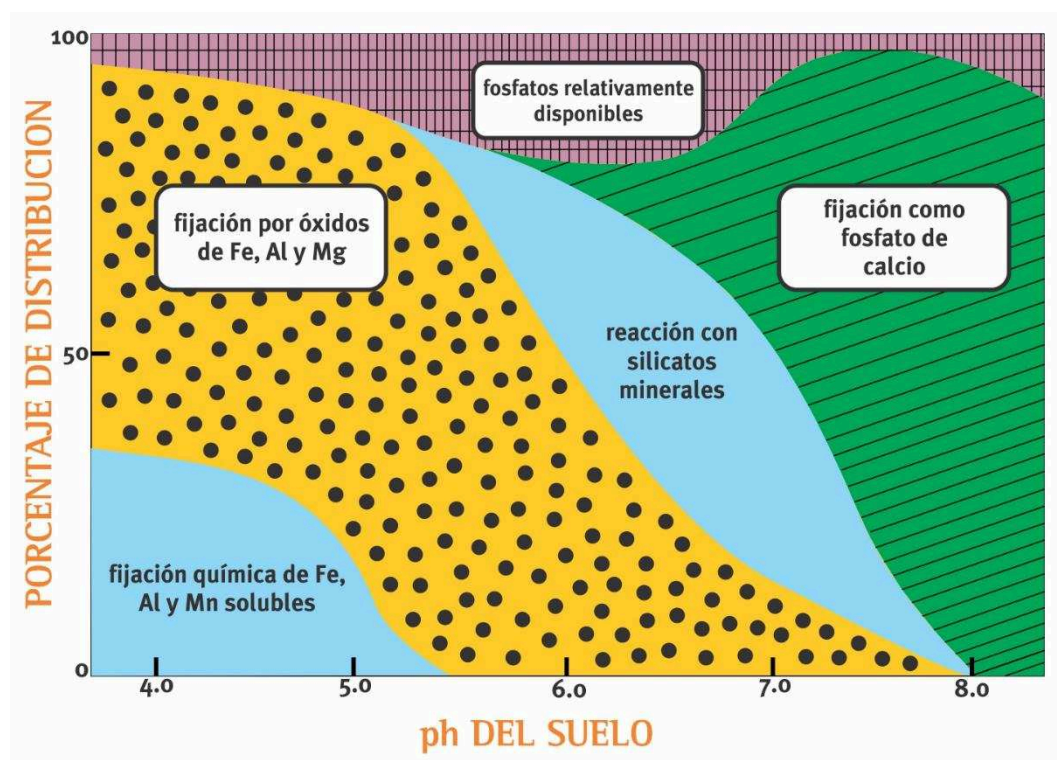


Figura 4: Distribución del fósforo según el pH del suelo. Adaptado de (García y Dorronsoro, 2005).

a pH = 3-4 mínima solubilidad.

a pH > 4 el fósforo disminuye la capacidad fijadora.

a pH = 5,5 mucho del fósforo está químicamente combinado con hierro y aluminio.

a pH = 6 comienza la precipitación como fosfato cálcico.

a pH = 6,5 se forman sales de calcio insolubles por lo que el fósforo no es disponible.

a pH > 7 puede formarse incluso apatito como ejemplo de compuestos muy insolubles.

Generalmente los fosfatos forman compuestos insolubles con iones hierro y aluminio en estado de oxidación +III en medio ácido y con calcio en estado de oxidación + II en medio alcalino. Tan solo existe un rango de pH (alrededor de 6,5) en el que el fosfato se mantiene soluble, que es la situación en la que se puede presentar cierto riesgo de lixiviación.

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 absorción del P depende en gran medida del grado en que las raíces exploran los diferentes dominios del suelo, en tiempo y espacio (Barber, 1995).

La intensa interacción de los fosfatos con la matriz del suelo no permite predecir fácilmente los efectos de un determinado balance de P en la disponibilidad de este nutriente en el agro ecosistema. (Barber, 1962).

Además del fósforo, los abonos fosfatados aportan otros nutrientes, como azufre, calcio, magnesio, manganeso y varias sustancias inútiles, desde el punto de vista de la fertilidad, como el sodio y la sílice. También producen variación del pH del suelo e inmovilización de metales pesados (García y Dorronsoro, 2005).

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).

1.6. Contenido de Fósforo en el suelo

Los contenidos de P total del suelo dependen de la naturaleza del material madre, el grado de meteorización, la ocurrencia de lavado y los efectos antrópicos del cultivo (extracción por cosechas, aplicación de abonos y fertilizantes). La proporción del P total del suelo en forma orgánica o inorgánica varía de acuerdo a las condiciones de suelo y clima.

El contenido de P total tiende a ser más bajo en suelos ácidos tropicales que en suelos calcáreos, los cuales presentan una cantidad apreciable de apatitas y una nula incidencia de pérdidas por lavado. Los suelos bajo cultivo pierden P a través de la remoción en los productos de cosecha (granos, frutos, forrajes) y, eventualmente, por erosión.

Los primeros efectos se ven en las caídas del P orgánico, ya que la materia orgánica (MO) disminuye rápidamente cuando los suelos se cultivan: un 1% de pérdida de MO puede representar una pérdida de 80-120 kg/ha de P de la capa superficial (Tiessen et al., 1984; Stevenson y Cole, 1999; Vázquez, 2002).

Las plantas absorben el P desde la fracción soluble en el suelo, la que a su vez es reabastecida por una fracción lábil de naturaleza orgánica e inorgánica, (figura 5). Dada la baja concentración de P soluble, el abastecimiento de P desde la fracción lábil es de extrema importancia para garantizar un adecuado suministro de P a las plantas.

La fracción lábil o disponible se puede definir como aquellas formas de fósforo del suelo que se encuentra en un estado fisicoquímico, que puede ser absorbido por las raíces de las plantas con mayores o menores transformaciones desde la fase sólida (Tiessen

et.al.1993). Este pool lábil comprende el fósforo adsorbido, compuestos minerales de solubilidad variable, residuos de plantas y proporciones de fósforo no caracterizados.

Generalmente se asume como fósforo lábil principalmente al adsorbido. Ésta simplificación puede ser válida en suelos neutros o alcalinos (Holford et al., 1976), y en los primeros estadios de crecimiento de los cultivos, cuando la absorción del fósforo es baja. No obstante en estadios posteriores de la planta cuando la absorción es alta, la disolución del fósforo mineral es el mayor proceso de reposición (Holford, 1977).

Este último proceso ocurre en suelos recientemente fertilizados donde los productos de la hidrólisis de los fertilizantes solubles mantienen la concentración en solución.

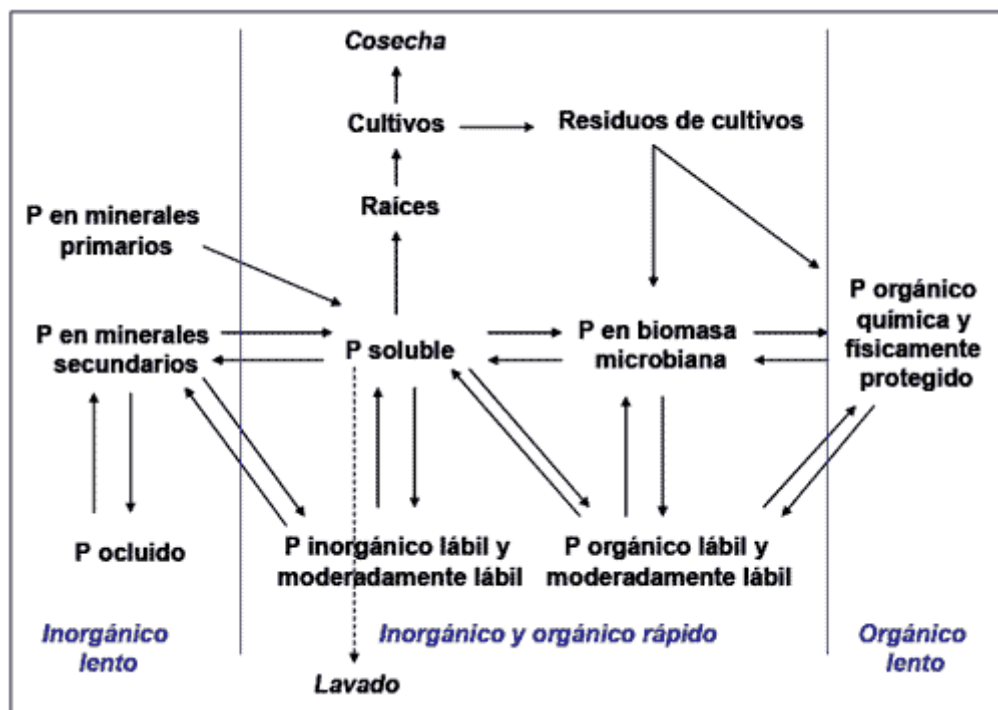


Figura 5: Ciclo del fósforo en el sistema suelo-planta. Adaptado de Ciampitti, 2005.

Los extractantes que se utilizan en los análisis de suelo buscan cuantificar esta fracción lábil y también incluyen la fracción soluble.

Otros factores que afectan la disponibilidad de P para los cultivos y la respuesta a la fertilización fosfatada son los siguientes. (Armstrong y Griffin, 1999) (figura 6):

1.6.1. Factores del suelo

1.6.1.1. Físicos:

- **Textura:** en general, los suelos de texturas más finas tienen mayor capacidad de reposición de P que los suelos de textura más gruesa. Los suelos más pesados requieren una mayor cantidad de P para incrementar el nivel de P extractable.

Cabe destacar que la retención de P por adsorción se relaciona positivamente con la presencia de partículas finas de arcilla (Sanyal y De Datta, 1991). Éste proceso depende a su vez del tipo de arcilla. Las arcillas de tipo 1:1 como la caolinita presentan una mayor capacidad de retención que las arcillas tipo 2:1.

La presencia de óxidos de hierro (Fe) y aluminio (Al) y formas de Ca también incrementan la capacidad de retención de P de los suelos.

- **Aireación y compactación:** en los suelos con falta de oxígeno o compactados, el menor crecimiento de las raíces afecta la absorción y la difusión de P en el suelo.

- **Temperatura y humedad:** La difusión y absorción de P también son afectadas por bajas temperaturas. Estos efectos son evidentes en siembras tempranas de cultivos de verano y en suelos bajo siembra directa donde la capa de residuos en superficie reduce las temperaturas de suelo. Bajos contenidos de agua en el suelo afectan la difusión y absorción del P en solución.

1.6.1.2. Químicos:

- **Materia orgánica:** la materia orgánica, además de proveer P vía mineralización del P orgánico, provee sitios de baja energía de adsorción contribuyendo a la fracción lábil.

- **pH:** el pH del suelo ha sido indicado como el factor más importante en la regulación del fósforo disponible (Sharpley, 2000). En general, se considera que la disponibilidad de fósforo es óptima a pH entre 6-7.

- **Interacciones con otros nutrientes:** las interacciones de P con otros nutrientes pueden ser de naturaleza antagónica como el caso de zinc (Zn) o positivas como con N, S, K, y otros nutrientes.

1.6.1.3. Biológicos:

- **Presencia de residuos, raíces y actividad biológica:** la presencia de residuos y raíces incrementa el proceso de mineralización del P orgánico que aporta P para los cultivos.

Sin embargo, éste efecto puede ser compensado por la inmovilización del P disponible debido al aumento de la actividad microbiana resultante de la mayor cantidad de residuos.

1.6.2. Factores de la planta

1.6.2.1. Especie, híbrido o variedad, sistema radicular, nivel de rendimiento:

Se relacionan con el desarrollo y distribución de raíces, las diferencias entre especies y variedades en lo que hace a requerimientos de P, y a la capacidad de adsorción de P del suelo.

Es así como las diferentes especies vegetales presentan sistemas radiculares característicos, tanto en la longitud y densidad de los pelos de las raíces como en la morfología de las mismas. Así mismo cada especie presenta una capacidad individual propia de absorber P por cm² de raíz.

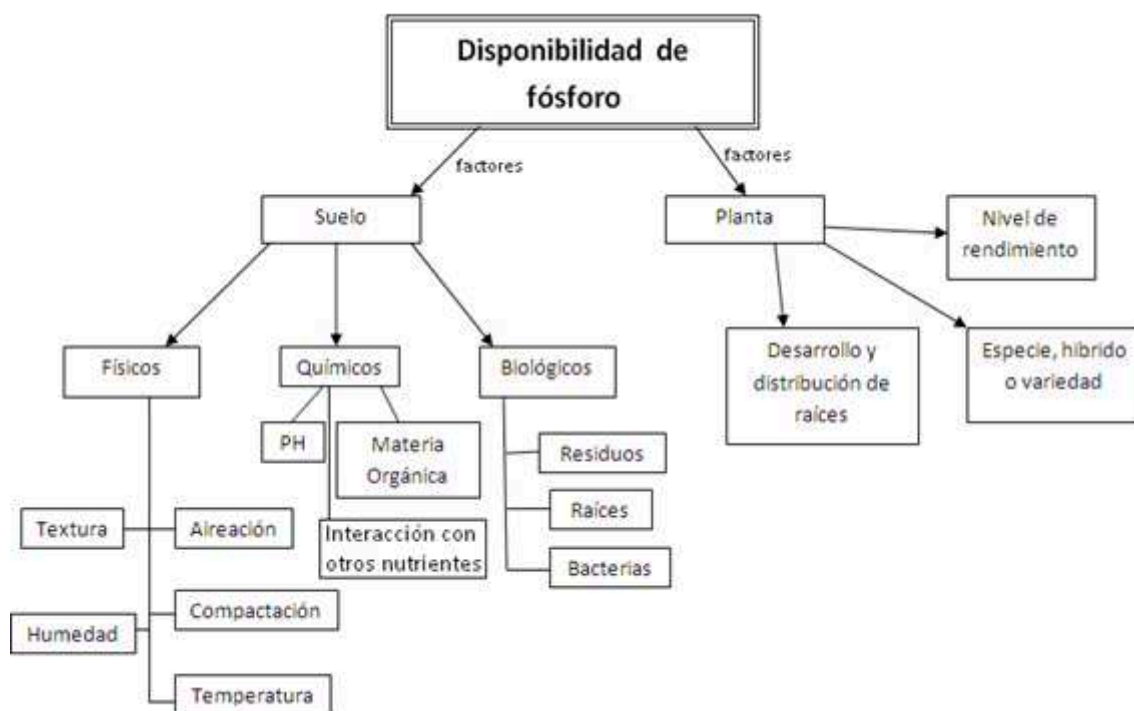


Figura 6: Disponibilidad de fósforo en el suelo

1.7. Importancia de las condiciones de manejo agrícola

Otro aspecto importante a considerar son los cambios producidos en las fracciones de P del suelo bajo diferentes condiciones de manejo agrícola. La absorción de P por los cultivos genera nuevos equilibrios en el sistema suelo: la disminución del P soluble en la solución del suelo, la desorción y liberación de P inorgánico (Pi) y mineralización del P orgánico (Po), para reabastecer en forma constante la fracción absorbida por los vegetales.

Cambios en las prácticas de manejo y la calidad-cantidad de residuos, consecuencia de la aplicación de una nutrición balanceada de suelos combinada con rotaciones y sistema de mínima labranza, alteran la dinámica de ciclado de la materia orgánica en los suelos y, como consecuencia, ejercen influencia en la disponibilidad de nutrientes para las plantas.

La importancia de la mineralización del Po en el suministro de nutrientes disponibles para los vegetales se encuentra bien documentada (Dormaar, 1972; Chater y Mattingly, 1980).

En planteos de fertilización continua, incrementos en la cantidad de residuos en la superficie del suelo resultan en una acumulación en el contenido de P_o , lo cual hace que la extractabilidad del P_i en el suelo, y consecuentemente la respuesta del cultivo, sea menos predecible (Bowman y Halvorson, 1997). Convencionalmente, los análisis de extracción de P del suelo no miden la contribución potencial de P del residuo y de las formas orgánicas de mayor labilidad (Six et al., 2002).

La cantidad de fósforo lábil no es una medida directa de la capacidad de reposición del suelo, ya que están involucradas las velocidades de desorción, disolución y difusión. La desorción y difusión están controladas en gran medida por la capacidad buffer del suelo para el nutriente. De esta manera 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 a mayor capacidad buffer del suelo menor es la disponibilidad de fósforo. La capacidad buffer es la resistencia que ejerce el suelo a que se produzcan cambios en la concentración en solución.

En la cuantificación de los procesos de reposición se deben siempre considerar tres características del suelo:

- la concentración de fósforo en la solución del suelo.
- la cantidad de fósforo en la fase sólida que se encuentra en equilibrio con la solución.
- la capacidad buffer del suelo.

Estos factores son interdependientes y 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.

El problema fundamental para estimar la cantidad de fósforo a reponer en el suelo es la dificultad para identificar y medir la cantidad de fósforo en la fase sólida, que mantiene la concentración en la solución.

Los suelos del sur de la provincia de Santa Fe, se caracterizan por tener una baja capacidad buffer lo que determina una alta disponibilidad del nutriente en el suelo.

Es por eso que variaciones en la disponibilidad del fósforo no solo están determinadas por la dosis de nutriente aplicada, sino también por el tipo de fertilizante utilizado.

Resulta difícil determinar cuáles son los mecanismos responsables de producir variación en la disponibilidad del fósforo en el suelo. Existen evidencias de que algunos de estos mecanismos pueden estar relacionados con variaciones en la capacidad reguladora y cambios en la cinética de adsorción y desorción del fósforo del suelo.

Las reacciones de adsorción y desorción en suelos son reacciones complejas que no son reversibles por la misma vía ya que el proceso de desorción se ve afectado por el fenómeno de histéresis. Éstos procesos se encuentran controlados por la concentración de P, reacción de pH del medio, concentración de electrolitos, tiempo de reacción y temperatura; siendo los efectos de cada uno de ellos variables.

Según Barber (1995) la tasa de adsorción se incrementa con la concentración de fósforo y con el tiempo de contacto con el suelo, en cambio la tasa de desorción posee una relación inversa.

Barrow (1983) determinó que la tasa de desorción es rápida cuando el período de contacto entre el fósforo y el suelo es corto.

Aharoni et al. (1991), clasificaron las reacciones en el suelo de acuerdo a su velocidad en rápidas y lentas. Las reacciones lentas están asociadas a una alta energía de activación. Son procesos de transporte en la fase sólida, tales como difusión superficial, en microporos y penetración dentro de los agregados del suelo, o por interacciones químicas.

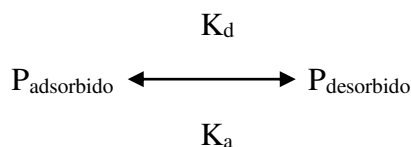
Las rápidas dependen de procesos de transporte en fase líquida, y requieren una menor energía de activación, por lo cual los compuestos resultantes son más lábiles. Según Chen et al, (1973), la reacción rápida puede durar entre 1 y 3 horas y se puede llegar a adsorber el 75% del fósforo aplicado.

Éste mecanismo se produce por el intercambio de ligandos del H_2PO_4^- o HPO_4^- , por iones OH^- en la superficie de los coloides.

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

En los procesos de adsorción-desorción de fósforo los parámetros que más influyen son: pH, presencia de CaCO_3 , Mg, Al, Fe, y la presencia de materia orgánica (Dobla et al., 1996).

Pero en un mismo suelo estos parámetros se pueden considerar constantes, por lo tanto se puede analizar el intercambio de fósforo como un proceso reversible en el cual el estado de equilibrio se puede describir por la siguiente relación:



1.8. Equilibrio de adsorción

Durante el proceso de adsorción se produce una acumulación del soluto en la superficie sólida, la velocidad de adsorción disminuye y aumenta la velocidad de desorción. Cuando ambas velocidades se igualan y ya no se produce más acumulación en la superficie del sólido, se dice que se ha alcanzado el equilibrio de adsorción.

La constante de equilibrio queda definida como

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_d \cdot P_{\text{desorbido}}}{K_a \cdot P_{\text{adsorbido}}}$$

Donde $P_{\text{adsorbido}}$ y $P_{\text{desorbido}}$ son las respectivas concentraciones de fósforo en $\mu\text{moles/l}$, K_d y K_a las constantes de desorción y adsorción (Doula et al., 1996).

Este equilibrio puede evaluarse a través de las isotermas de adsorción, las que definen la cantidad y la intensidad del proceso en el suelo (Holford, 1997).

Las isothermas de adsorción, establecen la relación entre la cantidad de fósforo adsorbido en el suelo y la concentración en solución. Es decir la relación entre el fósforo lábil y el fósforo en solución en condiciones de equilibrio.

$$P_i = f P_s \quad P_i \text{ fósforo lábil} \quad P_s \text{ fósforo en solución}$$

1.9. Tipos de adsorción según la naturaleza de las fuerzas

Existen dos tipos principales de adsorción: física o fisisorción y química. La adsorción física es no-específica, rápida y reversible. El adsorbato se une a la superficie solamente por fuerzas de Van der Waals (fuerzas dipolo-dipolo y las fuerzas de la polarización, con la participación de dipolos inducidos).

1.9.1. Características principales de la fisisorción:

- Es una interacción débil.
- Es un proceso exotérmico (las fuerzas de van der Waals son atractivas) en el que los calores liberados, ΔH_{ads} (aprox. -20 a -40kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida.
- La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría se distorsiona.
- La fisisorción es un proceso no específico ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente.
- La fisisorción se produce en multicapas. La ΔH_{ads} para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente (M) y adsorbato (A), mientras que la ΔH_{ads} para las capas siguientes depende de las interacciones adsorbato-adsorbato.

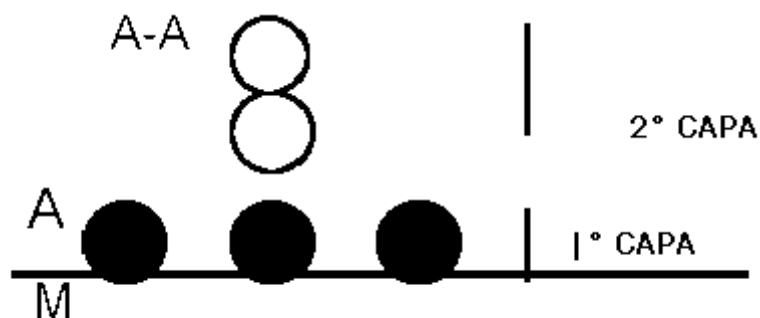


Figura 7: Modelo de fisisorción.

La adsorción química es específica e implica la formación de un compuesto de dos dimensiones, como por ejemplo, cuando gases entran en contacto con superficies sólidas.

1.9.2. Características principales de la adsorción Química:

La quimisorción fue propuesta por Langmuir en 1916 y realizó su estudio para moléculas de gas que se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico. Las características principales de adsorción química son:

- Interacción más fuerte que la fisisorción.
- Las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos, $\Delta H_{ads} = (-100 \text{ a } -500) \text{ kJ/mol}$.
- Es específica.
- Dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera.

- En general, la quimisorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces).

1.10. Adsorción de Fósforo

En la medida que se agite una cierta cantidad de fósforo soluble en contacto con el suelo, rápidamente una gran cantidad de fósforo soluble disminuye considerablemente en la solución, debido a que queda retenido en la fase sólida, fenómeno que se conoce con el nombre general de "fijación". Una proporción importante de este fósforo evoluciona a formas insolubles por lo que no está disponible en solución y otra fracción queda retenida casi irreversiblemente con gran energía, lo que se considera prácticamente una pérdida de fósforo del suelo y se conoce también con el nombre de fósforo fijado o bloqueado.

Existen diferentes mecanismos que explican la adsorción del fósforo en el suelo, tales como:

- Reacciones de superficie no específica (intercambio de aniones).
- Fenómeno de oclusión o captura física de fosfatos como un todo dentro de las partículas sólidas.
- Reacciones de ligado formando complejos, tales como el de humus-Aluminio. (Figura.8).

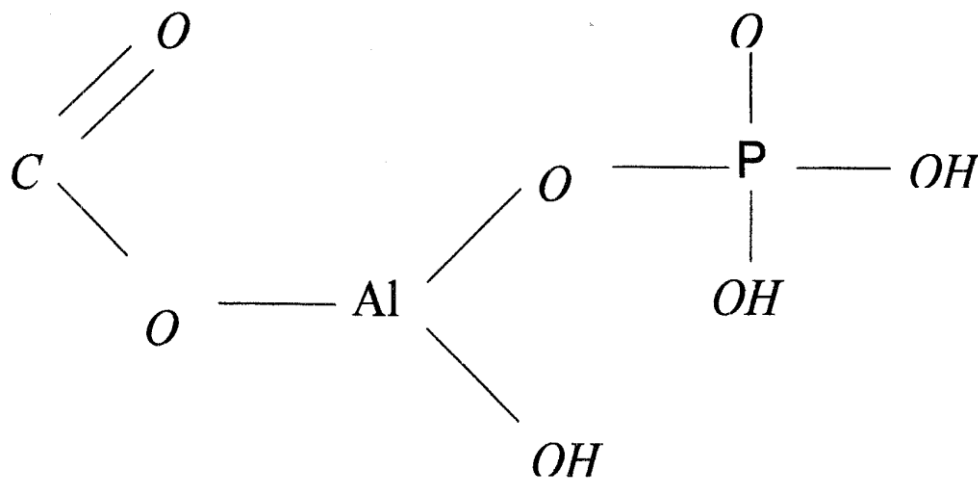


Figura 8: Modelo de fijación de fósforo. Complejo humus - Aluminio. Rojas, Carlos. Centro Regional de Investigación INIA La Platina.

Las reacciones de fijación de fósforo que ocurren en la superficie de algunos minerales tales como el alofán, la imogolita y complejos humus-Aluminio, especialmente en la estrata arable de los suelos, son muy enérgicas y adsorben apreciables cantidades a través del tiempo.

En los complejos humus-Aluminio, el Aluminio se encuentra a la forma de quelato sobre la superficie de las moléculas de humus, manteniendo cierta afinidad con el fósforo inmovilizándolo con gran energía.

En suelos calcáreos, la fijación ocurre fundamentalmente sobre los carbonatos, minerales que tienen una importante superficie específica. En efecto, la precipitación de fósforo como fosfato de calcio es la principal causa de fijación de fósforo en este tipo de suelos (Figura. 9).

El fósforo adsorbido sobre la superficie de los carbonatos en este caso es el punto de partida para la precipitación de los fosfatos de calcio.

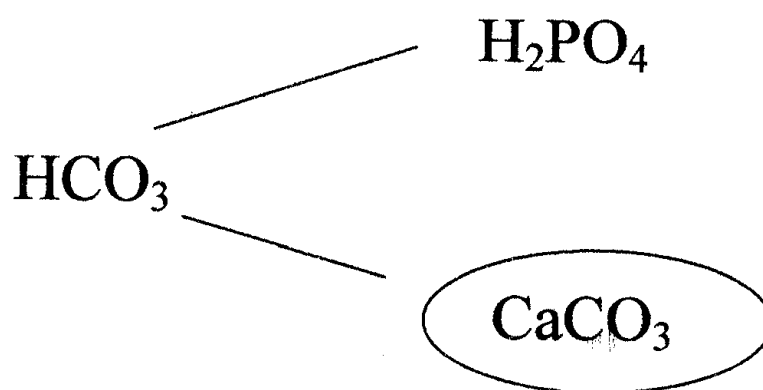


Figura 9: Modelo de fijación de fósforo en suelo calcáreo. Rojas, Carlos. Centro Regional de Investigación INIA La Platina.

En general, los iones fosfatos tienen alta afinidad por el Aluminio, Hierro y Calcio, elementos con que forman precipitados insolubles dependiendo de la acidez del suelo.

Al respecto, en suelos con presencia de arcillas expandibles, al incrementarse el pH de la solución se produce la ruptura de las estructuras cristalinas y la liberación del Aluminio que se puede combinar con iones fosfatos y formar compuestos insolubles.

1.11. Isotermas de adsorción líquido-sólido

Se llama isoterma de adsorción líquido-sólido a las relaciones a temperatura constante, entre las concentraciones de una sustancia adsorbida en un determinado adsorbente y las del equilibrio en fase líquida.

De ésta manera se representa en el eje y la cantidad adsorbida de soluto y en el eje x la concentración en equilibrio. Esta magnitud puede expresarse de diferentes formas:

- moles de soluto adsorbidos/gramos de adsorbente
- gramos de soluto adsorbidos/gramos de adsorbente

A temperatura constante la cantidad adsorbida aumenta con la concentración del adsorbato en solución. Esta relación de proporcionalidad directa se da solamente a concentraciones muy bajas. A concentraciones altas no se observa un aumento proporcional del adsorbido debido a la saturación gradual de la superficie.

Todos los procesos de adsorción son exotérmicos, por lo tanto la cantidad de sustancia adsorbida en la superficie disminuye con el aumento de la temperatura,

1.11.1. Isoterma de Langmuir

Uno de los modelos teóricos usuales de adsorción es el de Langmuir, que fue propuesto para describir la adsorción de gases en sólidos. Ese modelo supone que la superficie del sólido es cubierta por un gran número de sitios, siendo que cada sitio puede ser considerado ocupado por una molécula adsorbida.

Los sitios son todos equivalentes y se considera que las moléculas adsorbidas no interactúan unas con las otras ni saltan de un sitio a otro.

Además, la adsorción se completa cuando todos los sitios fueron ocupados, correspondiendo a una monocapa de adsorbato.

La ecuación correspondiente a la isoterma de Langmuir es:

$$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

Q_e representa la cantidad de fósforo adsorbido.

C_e representa la concentración del fósforo en solución.

Q_m es la máxima capacidad de adsorción del adsorbente para un dado adsorbato. Y representa el valor de Q_e al cual la función se aproxima asintóticamente cuando C_e tiende a un valor arbitrariamente alto (máximo de adsorción).

El coeficiente **b** expresa el valor de la pendiente inicial de la relación, y está relacionada a la energía involucrada en el proceso de desorción-adsorción. Corresponde a la energía de retención de P y constituye la constante de Langmuir: K_L

La isoterma es cóncava respecto al eje y, aumenta rápidamente a bajas concentraciones y posteriormente alcanza una saturación como se observa gráficamente:

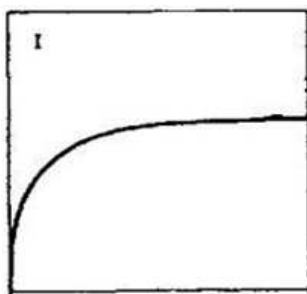


Figura 10: Curva representativa de la Isoterma

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

$$CBM = Q_m \cdot b$$

La cantidad de fósforo disponible en un pool se puede asociar al $Q_{\text{máx}}$, resultante de las isotermas de adsorción simples de Langmuir, en donde este valor representa la cantidad máxima de fósforo adsorbida en los procesos de adsorción rápida.

1.11.2. Isoterma de Freundlich

En otros casos el sistema puede ser descrito por la isoterma de Freundlich, que corresponde a una ecuación del tipo:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

donde K_F ($\text{mg}^{1-(1/n_F)} \text{L}^{1/n_F} \text{g}^{-1}$) representa la cantidad de fosforo adsorbido cuando la concentración en la solución es igual a la unidad y ha sido utilizada como índice de la capacidad relativa de adsorción. El valor de K_F también ha sido empleado como una medida de íntima relación con la capacidad reguladora de fósforo del suelo.

El coeficiente n_F está asociado a la afinidad entre el fósforo y el suelo. Los valores del coeficiente n_F se utilizan para calificar la adsorción según el siguiente esquema: en el rango 2–10, representa buena adsorción, entre 1–2 moderada, y menor a 1 adsorción escasa. Algunos autores han utilizado la inversa del exponente de Freundlich ($1/n_F$) como representante del factor afinidad. El exponente $1/n$ es adimensional y se relaciona con la intensidad de la adsorción y con la cantidad de P absorbido por las plantas.

La ecuación también se puede escribir en forma logarítmica con el fin de proporcionar una recta:

$$\text{Log } Q_e = \text{log } K_F + (1/n) \cdot \text{log } C_e$$

El modelo reposa sobre las hipótesis de que sólo interviene la fisisorción y que no hay asociación de moléculas después de su adsorción.

Presenta una limitación importante, pues no admite fenómenos de saturación; la capacidad de adsorción se incrementa hasta el infinito con el aumento de C_e , pero aunque

la capa de soluto no está limitada en el desarrollo de la expresión, su validez está sujeta a que ésta no crezca indefinidamente pues sería físicamente imposible. Esto no llegaría a suceder en el caso de soluciones de concentración baja, donde la ecuación no se desvía mucho.

En general, en sistemas que siguen la isoterma de Freundlich la adsorción ocurre con la formación de multicapas, en lugar de sólo una monocapa.

Cuando se aplica el ajuste matemático se obtiene el coeficiente (**a**) que corresponde al parámetro K_f de la ecuación de Freundlich y está relacionado con la capacidad relativa de adsorción de fósforo en el suelo. El modelo de Freundlich casi siempre se ajusta bien en los sistemas líquidos, mientras que el modelo de Langmuir se ha asociado más a sistemas gaseosos.

1.11.3. Isoterma de Sips

Como la ecuación de Freundlich está limitada sólo a bajas concentraciones en solución, Sips propuso una ecuación similar, pero tiene un límite finito cuando la concentración es suficientemente alta. La isoterma de Sips, no es más que una forma combinada de Langmuir y Freundlich.

A bajas concentraciones de adsorbato, se reduce a la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones, predice la capacidad de adsorción en la monocapa, característica de la isoterma de Langmuir. Es válida para predecir comportamientos en sistemas heterogéneos en amplios rangos de concentraciones.

$$Q_e = \frac{Q_{mLF} (K_{LF} C_e)^{1/mLF}}{1 + (K_{LF} C_e)^{1/mLF}}$$

De acuerdo a lo observado por Hartikainen (1991), el trazado de las isotermas va a estar influenciado por la historia y dosis de fertilización fosfatada en los siete años previos a la realización 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, es decir concentración adsorbida en el suelo, concentración de fósforo en solución y capacidad buffer del mismo.

La cantidad de fósforo disponible en un pool se puede asociar al $Q_{máx}$, resultante de las isotermas de adsorción simples de Langmuir, en donde este valor representa la cantidad máxima de fósforo adsorbida en los procesos de adsorción rápida.

1.12. Resumen de modelos aplicados al fenómeno de adsorción en sistemas líquido-sólido.

Tabla 1: Modelos aplicados a fenómenos de adsorción en sistemas líquido-sólido

ISOTERMA	UTILIDAD	LIMITACIONES
<p>Langmuir</p> <p>$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e}$</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Predicción de la monocapa de adsorción y la máxima capacidad de adsorción - Explica de manera efectiva la quimisorción de gases - Se aplica a procesos que involucra superficies homogéneas 	<ul style="list-style-type: none"> - El modelo no es válido para la mayoría de las isotermas experimentales en fase líquida - No es posible su aplicación en sólidos heterogéneos
<p>Freundlich</p> <p>$Q_e = K_f C_e^{1/n}$</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Se aplica a muchos sistemas en solución y superficies heterogéneas - Describe adecuadamente el comportamiento experimental en sistemas a bajas concentraciones 	<ul style="list-style-type: none"> - No describe monocapas en la superficie y máxima capacidad de adsorción - No es válido para sistemas multicomponentes y para evaluar adsorción competitiva - No es posible su empleo para evaluar comportamiento en equilibrios a altas concentraciones
<p>Sips</p> <p>$Q_e = \frac{Q_{mLF} (K_{LF} C_e)^{1/mLF}}{1 + (K_{LF} C_e)^{1/mLF}}$</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Se aplica a muchos sistemas en solución y superficies heterogéneas - Describe adecuadamente el comportamiento experimental en sistemas en un amplio rango de concentraciones. - Modelo adecuado para la interpretación de la adsorción en límites finitos a elevadas 	<ul style="list-style-type: none"> - No presenta Muchos autores consideran que es el mejor modelo de tres parámetros para la interpretación de resultados experimentales en fase líquida

Tomado de Curso Introducción a los fenómenos de Adsorción y sus Aplicaciones. Cátedra de Química Inorgánica. Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe. 2012.

1.13. Diagnóstico de la fertilidad fosfatada

La capacidad tampón o buffer del suelo o CP, corresponde a la resistencia de un suelo particular a elevar sus contenidos de P-disponible al incrementar la aplicación de fertilizante fosforado.

Es decir, es la cantidad de P-fertilizante que es necesario agregar para elevar el P-disponible en 1 mg/kg (ppm) de fosfato por kg de fósforo aplicado. La CP es una característica química del suelo, que se refiere a la relación entre el P-disponible en la solución del suelo por cada kg de fósforo agregado como fertilizante soluble al agua, tal como el Superfosfato Triple (Figura 10).

Este parámetro permite predecir cuánto fósforo (en kg por hectárea) es necesario aplicar a un suelo para subir el P-disponible desde un nivel de deficiencia a un nivel esperado sobre este valor.

Si la disponibilidad de fosfatos en suelo está en un rango normal, la dosis requeridas de aplicación debería corresponder a la cantidad de P extraída por la cosechas. Como una parte del fosfato disponible se vuelve no disponible, las dosis de aplicación deberían estar entre 10 y 50 % por encima de la cantidad de P absorbida por el cultivo.

Las dosis aplicadas generalmente oscilan entre 20 y 80 kg de P/ha según la especie cultivada y las condiciones del suelo.

Los cultivos con altas tasas de crecimiento y que producen grandes cantidades de material orgánico, tienen una mayor demanda. Además, todos los sistemas intensivos de cultivos de campo tienen una demanda relativamente alta de fosfatos.

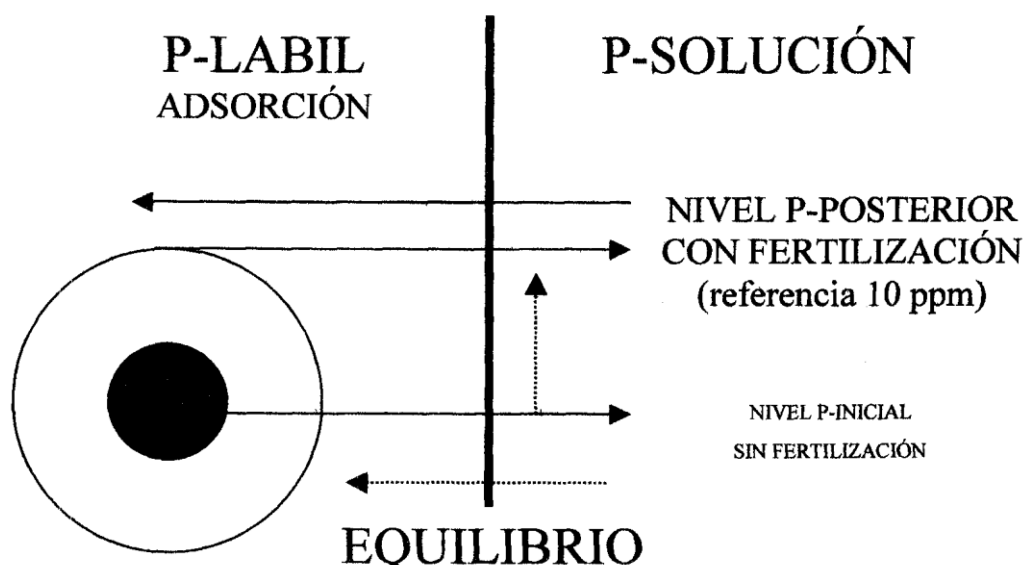


Figura 11: Relación entre el P lábil y en solución, luego de la aplicación de un fertilizante soluble. Fuente: Rojas, Carlos. Centro Regional de Investigación INIA La Platina.

Del punto de vista de un manejo estratégico de la fertilización fosforada, la manera más eficiente de levantar los contenidos de P- disponible en el suelo parece basarse en el empleo de rotaciones que incluyan dosis de fertilización que permitan la acumulación de un fósforo remanente en el suelo o el acopio de un fósforo lábil en el tiempo conocido como "efecto residual".

Para estimar este valor, debe considerarse la tasa de reducción en el largo plazo (paso de P lábil a no lábil) y la extracción individual de los cultivos en la rotación. De este modo, la cantidad de fósforo que permanece lábil en el suelo depende fundamentalmente de la cantidad de fósforo agregado, de la capacidad tampón de P del suelo y de la extracción efectuada por los cultivos.

Las recomendaciones de fertilización fosforada se basan en los umbrales críticos de disponibilidad de fósforo en el suelo determinados para cada cultivo.

Existen consistentes estimaciones de los umbrales críticos, a partir de los cuales los cultivos satisfacen sus requerimientos de P, pero es insuficiente la información disponible

para predecir la dosis necesaria en cada suelo particular para alcanzar los mismos. Para el caso de soja, los umbrales críticos oscilan entre 8 y 13 mg kg⁻¹. Si bien constituyen la base de la recomendación de fertilización, los umbrales críticos son insuficientes para determinar la dosis de fertilizante a aplicar.

La información debe ser complementada con modelos, que permitan predecir la dosis necesaria en cada suelo particular para alcanzar esos umbrales críticos.

La mayoría de los trabajos internacionales que trataron de construir modelos de este tipo, lo han hecho en base a suelos que presentaban una alta variabilidad en sus características físicas y químicas. Por lo tanto esa información no es tan útil para suelos agrícolas que presentan distintas condiciones fisicoquímicas y diferente historia de fertilización.

En la región sur de Santa Fe, sur de Córdoba y norte de Buenos Aires, las investigaciones realizadas en los últimos años han confirmado deficiencias y respuestas a la fertilización con N, P y S (Martínez y Cordone, 2005).

Varios autores consideran que, las respuestas a la fertilización se evalúan considerando los efectos directos para un ciclo de cultivo. Sin embargo, los efectos de las fertilizaciones no se circunscriben estrictamente al cultivo fertilizado sino que también se expresan en efectos residuales en cultivos subsiguientes, como ha sido observado para P o S en diversas experiencias en la región pampeana argentina y otras regiones (Berardo et al., 1997; Rasmussen et al., 1997; Buah et al., 2000; Fontanetto et al., 2002; Yin y Vyn, 2002; García et al., 2005; Salvagiotti et al., 2005; Lee et al., 2006; Karamanos et al., 2007; Takahashi, 2007).

La aplicación de P vía fertilizantes fosfatados o abonos, que exceden a la extracción de los cultivos, resulta en un incremento de los niveles de P extractable del suelo en el tiempo (Halvorson y Black, 1985; Berardo et al., 1997). Esto genera un efecto residual, que se explica a partir de las bajas pérdidas de P del suelo, por lixiviación o escorrentía.

El efecto residual en el nivel de P extractable depende de la dosis aplicada, de la remoción en productos de cosecha, del tipo de suelo por los efectos de precipitación y adsorción e inmovilización en la materia orgánica y pérdidas por lavado y erosión (Barrow, 1980). El nivel de P extractable que se alcanza en el primer año de aplicación tiende a disminuir en los siguientes si no se realizan nuevas aplicaciones (Berardo et al., 1997).

El conocimiento de la residualidad de las aplicaciones de P permite realizar un manejo más eficiente de la fertilización, especialmente en las situaciones en las que las recomendaciones se proponen de acuerdo al principio de construcción y mantenimiento del nivel de P del suelo, que implica llevar el nivel de P extractable a un umbral considerado adecuado para la producción de cultivos y, una vez alcanzado, mantenerlo (Allen y Mallarino, 2006; Mallarino y Prater, 2007).

Los suelos de la región pampeana argentina presentan una alta fertilidad natural con niveles de P extractable (P Bray-1) originales bajos (< 10 mg P kg⁻¹) hacia el sudeste de Buenos Aires y en la provincia de Entre Ríos, hallándose niveles medios (10-20 mg P kg⁻¹) a adecuados (> 20 mg P kg⁻¹) hacia el oeste de la región (García et al., 2005).

La continua remoción de P en los granos y forrajes y la baja reposición del nutriente vía fertilización, del orden del 40-50% del P extraído por los granos en la década del '90, ha resultado en la disminución de los niveles de P extractable.

En la actualidad, numerosos suelos del oeste pampeano presentan contenidos de P Bray-1 menores de 10 mg P kg⁻¹ en las provincias de Santa Fe, Córdoba, La Pampa y Buenos Aires (Vázquez et al., 1991; Montoya et al., 1999; Vázquez, 2002; García, 2003; Sainz Rozas y Echeverría, 2008).

En forma general, la cantidad de fertilizante requerido para incrementar un miligramo de P extractable por kilogramo de suelo, varía con el tipo de suelo (pH, materia orgánica, textura y presencia de Al, Fe y Ca), nivel inicial de P Bray-1 en suelo, método de análisis de suelo empleado para determinar el P extractable, tiempo de evaluación, extracción de los cultivos y dosis de fertilizante P aplicado al suelo (Zhou et al., 1997; Griffin et al., 2003; Pote et al., 2003; Sato et al., 2005; Haden et al., 2006).

El conocimiento de cómo cambia la disponibilidad de P del suelo ante el agregado de fertilizantes puede servir de base para la recomendación de fertilización, y para prever el impacto ambiental de excesos en las dosis de aplicación de fertilizantes (Webb et al., 1992; Gutiérrez Boem et al., 2002; Pote et al., 2003; Diaz et al., 2006; Rubio et al., 2007).

1.14. Umbrales críticos ambientales de fósforo del suelo.

Actualmente se han propuesto nuevos métodos que no estiman el P disponible para las plantas sino que miden el P que estimula el crecimiento de algas si fuera transportado hacia las aguas superficiales, es decir su efecto eutrófico. Se los denomina métodos ambientales y determinan el P extractable con una resina de intercambio aniónica o el P fácilmente desorbible con agua destilada o con papel impregnado en óxido de hierro.

En Estados Unidos algunas regiones han adoptado el índice de P como una herramienta para identificar campos de productores que son fuente potencial de contaminación con P de los cuerpos de agua, tanto superficiales como subterráneas.¶

Según (García et al., 2014), éste índice se calcula integrando la disponibilidad de fósforo con el potencial de escurrimiento superficial, lavado y erosión y la proximidad a una corriente de agua para determinar áreas con riesgo de pérdida de P bajo, medio, alto o muy alto. Este índice es usado en la planificación de manejo de nutrientes y también para la determinación de calidad de agua.

2. OBJETIVOS

Uno de los mayores incrementos en el P disponible para las plantas, se logra con el agregado de fertilizantes fosfatados. Después de la aplicación de éste, rápidamente se produce la fijación del fósforo soluble al suelo hasta que se alcanza el equilibrio entre el P fijado y los fosfatos solubles. De esta manera, cualquier aplicación posterior de fertilizantes origina mínimos cambios en el P disponible ya que el sistema llegó al equilibrio.

La reacción rápida ocurre en la superficie de los minerales arcillosos donde el proceso dominante es la adsorción. Posteriormente, se produce una reacción lenta de difusión de P hacia el interior de las partículas del suelo. Ésta última etapa determina la cantidad de P agregado que permanece en el pool lábil adsorbido a los sitios de fijación, constituyendo el P residual. A través del tiempo, particularmente al año de haber fertilizado, se produce una disminución del P residual que reduce su disponibilidad ya que se produce la difusión hacia la solución del suelo.

La disminución del P soluble en el suelo es un proceso continuo, debido no sólo a la remoción efectuada por las raíces de las plantas y los microorganismos sino también a los mecanismos de adsorción y precipitación en la superficie del suelo que originan fracciones de fósforo insoluble:

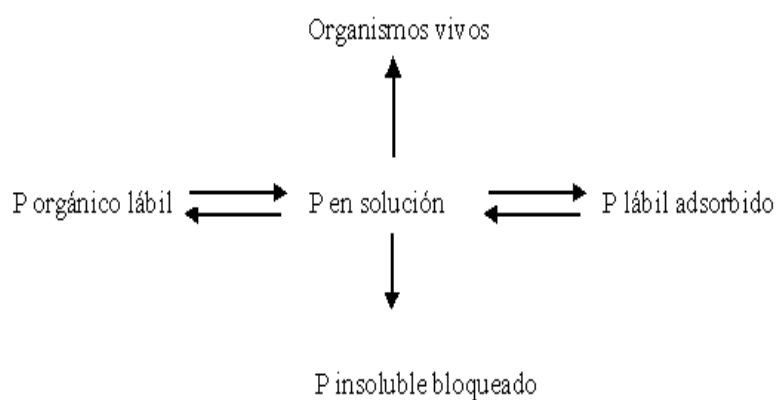


Figura 12: Remoción del P en solución.

Aplicaciones inadecuadas de fertilizantes si bien son beneficiosas a corto plazo pueden resultar perjudiciales en años futuros. Para que los nutrientes puedan ser eficientemente aprovechados por los cultivos, deben estar disponibles en el suelo en cantidades suficientes y relaciones equilibradas.

Para el logro y mantenimiento de esas condiciones de equilibrio son necesarias aplicaciones de prácticas agronómicas en forma racional.

La fertilización de los suelos resulta satisfactoria cuando son realizadas en base a los resultados de análisis del suelo. De esta manera, no sólo se logra disminuir costos de producción sino también mantener la capacidad productiva y sustentable de la tierra, siendo el suelo un recurso no renovable con fuerte protagonismo futuro para abastecer la demanda mundial de alimentos de una población estimada en 9000 millones de personas para el año 2050.

Es así como los objetivos planteados en éste trabajo son:

- Determinar las relaciones existentes entre la dosis de fertilizante fosforado agregado (en función de los umbrales críticos de respuesta de cada cultivo, según la bibliografía) a los suelos en procesos de fertilización, y la cantidad de fósforo biodisponible, teniendo en cuenta las variables físico-químicas que afectan los fenómenos de sorción-desorción de fósforo y las influencias que ejercen las características propias de cada suelo.

- Calcular la dosis óptima de fertilizante necesaria para el suelo en estudio según la biodisponibilidad hallada, a los efectos de evitar el uso abusivo de los mismos.

- Proponer estrategias agrícolas de producción que minimicen los posibles riesgos de fertilización abusiva de los cultivos con la consiguiente acumulación de fósforo en los suelos y sus impactos negativos en el ambiente.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se estudia la capacidad de adsorción de P, de muestras de suelos provenientes de campos de cultivo de soja (*Glycine max*), trigo y maíz de la provincia de Santa Fe y la formulación de propuestas de modelos de fertilización a partir de ensayos de adsorción fisicoquímicos mediante la realización de isothermas sólido-líquido y la utilización de los parámetros cinéticos obtenidos a través de los modelos de ajuste aplicados a las mismas.

El estudio se realizó siguiendo una metodología longitudinal desde al año 2009 al 2011 en tres etapas consecutivas.

Los muestreos del suelo correspondientes a las tres etapas se realizaron en la misma parcela experimental en campos destinados al cultivo de soja, maíz y trigo localizados en ruta 6, Km 30 de la ciudad de San Carlos Sur, provincia de Santa Fe.

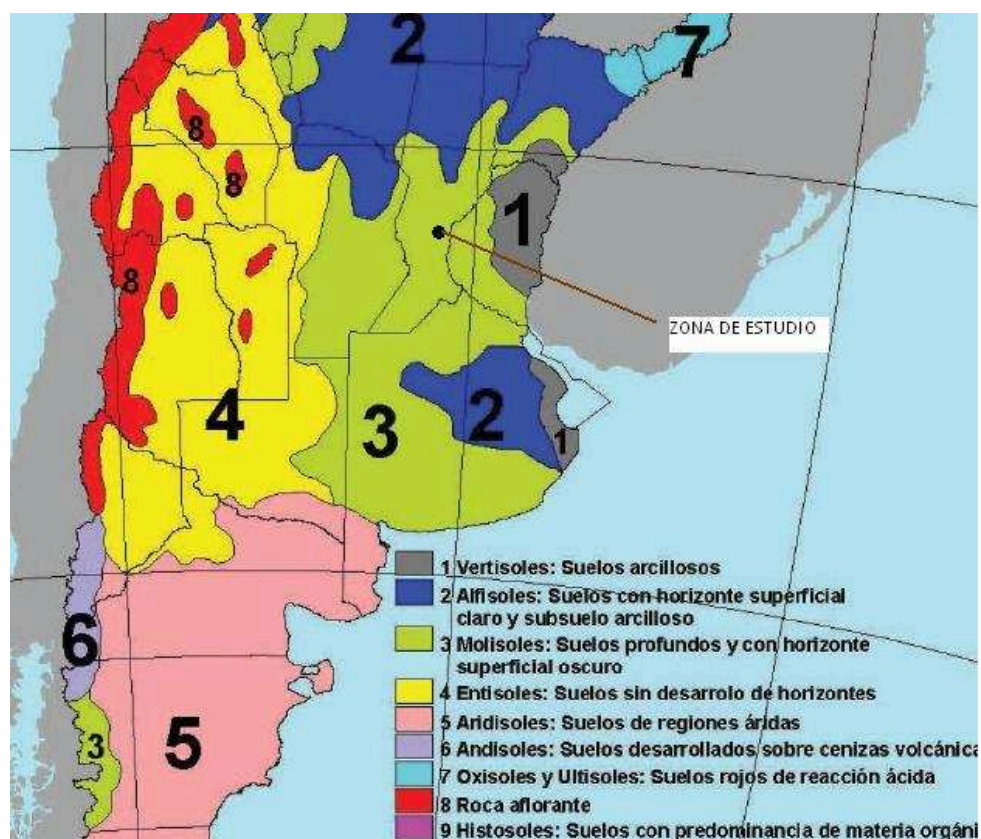


Figura 13: Ubicación geográfica del sitio de muestreo. Adaptado de Panigatti J. L., 2010

De acuerdo con la clasificación taxonómica proporcionada por INTA (figura 14), este tipo de suelo corresponde al tipo mollisol. Las características son: suelos de zonas de pradera en climas templados, horizonte superficial blando, rico en materia orgánica, espeso y oscuro.



Figura 14: Imagen de mollisol.

El sitio de muestreo correspondiente a las tres etapas se determinó aleatoriamente midiendo 25 metros hacia el interior del campo a partir del sexto poste de alambrado (al costado del camino), a 20 cm de profundidad con 2 metros de distancia entre ellas, y se identificaron con el rótulo W₁, W₂, W₃, W₄, W₅ y W₆. La muestra W₆ corresponde a la zona externa al alambrado considerada virgen.

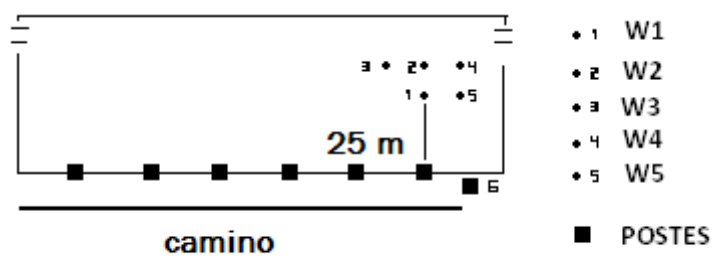


Figura 15: Sitios de muestreo: (III1a, III2a, III3a, III3d)

3.1. Primera etapa

3.1.1. Toma de muestras al inicio del estudio:

Este muestreo se realizó en abril del año 2009 según el esquema fijado que se observa en la figura 14.

3.1.2. Análisis de suelo y caracterización fisicoquímica del mismo.

Para la caracterización fisicoquímica del suelo se determinaron los siguientes parámetros:

- contenido de humedad
- pH (potenciometría directa con termopHmetro de mesa Marca. ALTRONIX)
- conductividad eléctrica (conductimetría; conductímetro portátil ALTRONIX modelo CT-II)
- densidad aparente (método del terrón parafinado)
- carbono orgánico y materia orgánica (método titrimétrico Walkley y Black, 1934)
- nitrógeno total y fracciones: nitratos, amonio (autoanalizador de suelos Marca HANNA HI 83225)
- fósforo extraíble (Bray y Kurtz, 1945) y automatizado (autoanalizador Mca HANNA HI 83225)

3.1.2.1. Humedad

El método se basa en la medición o determinación de la cantidad de agua expresada en gramos que contiene una muestra sólida. Esta masa de agua se referencia a la masa de suelo seco de la muestra.

La determinación de la masa de agua se realiza por la diferencia en peso entre la masa de suelo húmedo y la masa de suelo seco. Se considera como suelo seco aquél secado a la estufa a 105°C hasta obtener un peso constante (aproximadamente 24 horas).

3.1.2.2. Ph

La evaluación electrométrica del pH se basa en la determinación de la actividad del H^+ mediante el uso de un electrodo cuya membrana es sensible al mismo. Para el caso de muestras sólidas, el pH se mide potenciométricamente en la suspensión sobrenadante de una mezcla de relación muestra: agua 1:2,5. El pH es una de las mediciones más comunes e importantes en los análisis químicos rutinarios de suelo o fertilizantes, ya que controla reacciones químicas y biológicas en los mismos.

La determinación del pH es afectada por varios factores tales como: el tipo y cantidad de constituyentes orgánicos e inorgánicos que contribuyen a la acidez, la concentración de sales en la solución, la relación suelo: solución y la presión parcial de dióxido de carbono, entre otros.

3.1.2.3. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es una medida de la capacidad de un material para transportar la corriente eléctrica. La conductividad de una solución electrolítica depende de la concentración total de iones presentes en agua, de la movilidad de cada uno de los iones disueltos, su valencia y de la temperatura a la que se hace la determinación. La conductividad es una medida de la salinidad del suelo.

Interpretación de conductividad eléctrica

CE dS m-1 a 25°C	Efectos
< 1.0	Efectos despreciables de la salinidad
1.1 - 2.0	Muy ligeramente salino
2.1 - 4.0	Moderadamente salino
4.1 - 8.0 (*)	Suelo salino
8.1 - 16.0	Fuertemente salino
> 16.0	Muy fuertemente salino

CE dS m-1 decisiemens por metro (dS m-1).

* a partir de este valor se determina el contenido de aniones

3.1.2.4. Densidad aparente

La densidad aparente es una de las características del suelo que reviste mayor importancia. Se tiene en cuenta para conocer el espacio poroso y transformar la humedad gravimétrica; en fertilidad para calcular la masa de la capa arable y en riegos para calcular la lámina de agua. También, se utiliza como parámetro para clasificar los suelos orgánicos y derivados de cenizas volcánicas.

La densidad aparente es la relación entre la masa de suelo por unidad de volumen aparente de suelo seco.

El método del terrón consiste en separar cuidadosamente del suelo "in situ" terrones de 50 a 100 gramos y luego pesarlos; recubrirlos con parafina, volverlos a pesar y determinar el volumen por el desplazamiento que produce el terrón parafinado en el agua. El terrón debe tener una humedad cercana a la humedad de campo, ya que muchos suelos tienen la tendencia a contraerse, reduciendo su volumen a medida que se secan. Al parafinar el terrón, es necesario tener cuidado que la parafina no esté muy fría ya que forma burbujas entre esta y el terrón, y que no rellene los poros, al estar muy caliente; por esta razón se recomienda que la parafina, para cubrir el terrón, se encuentre a una temperatura de 60°C.

La determinación de volumen del terrón parafinado puede hacerse por diferencia de pesos en el aire y en el agua, o midiendo el volumen desalojado por el terrón cuando se sumerge en una probeta con agua.

3.1.2.5. Carbono orgánico y Materia orgánica

La determinación de materia orgánica del suelo se evalúa a través del contenido de carbono orgánico con el método de Walkley y Black. Este método se basa en la oxidación del carbono orgánico del suelo por medio de una disolución de dicromato de potasio y el calor de reacción que se genera al mezclarla con ácido sulfúrico concentrado.

Después de un cierto tiempo de espera la mezcla se diluye, se adiciona ácido fosfórico para evitar interferencias de Fe^{2+} y el dicromato de potasio residual es valorado con sulfato de hierro (II).

Con este procedimiento se detecta entre un 70 y 84% del carbón orgánico total por lo que es necesario introducir un factor de corrección (1,72).

3.1.2.6. Nitrógeno (Amoníaco)

Para la determinación se realizó la extracción de muestras de suelos mediante el siguiente procedimiento: a 15 g de suelo se adicionaron 45 ml de solución de KCl 1,0 M, luego se agitó constantemente durante 5 minutos y se filtró.

La medición de nitrógeno (como NH_4^+) se realizó de forma automatizada, utilizando el Fotómetro para Análisis de Nutrientes en Agricultura HI 83225.

Método: Adaptación del método Nessler.

Especificaciones medición de amoníaco (HI 83225):

Rango: 0 a 100 mg/l

Resolución: 1 mg/l

Precisión: ± 1 mg/l $\pm 4\%$ de lectura

Fuente de Luz: Lámpara de tungsteno con filtro de interferencias de banda estrecha a 420 nm.

3.1.2.7. Nitrógeno (Nitrato)

Para la determinación se realizó la extracción de muestras de suelos mediante el siguiente procedimiento: a 15 g de suelo se adicionaron 45 ml de solución de KCl 1,0 M, luego se agitó constantemente durante 5 minutos y se filtró.

La medición de nitrógeno (como NO_3^-) se realizó de forma automatizada, utilizando el Fotómetro para Análisis de Nutrientes en Agricultura HI 83225.

Método: Adaptación del método de Reducción por Cadmio.

Especificaciones medición de nitrato (HI 83225):

Rango: 0 a 300 mg/l

Resolución: 5 mg/l

Precisión: ± 10 mg/l $\pm 8\%$ de lectura

Fuente de Luz: Lámpara de tungsteno con filtro de interferencias de banda estrecha a 525 nm.

3.1.2.8. Nitrógeno Total (Método de Kjeldahl)

Previamente debe realizarse la digestión:

Se pesan 1 gramos de muestra seca, se lleva a un balón de digestión Kjeldhal de 250 ml, se agrega 5 ml de H₂SO₄ concentrado, 0,5 gramos de catalizador, se coloca en la placa de calefacción y se empieza la digestión, hasta que el digerido tome un color claro azul verdoso (el proceso de calentamiento debe ser gradual durante la primera hora. En aproximadamente dos horas más, la temperatura se puede mantener constante hasta los 360 °C). Luego se deja enfriar. Posteriormente se realiza la destilación:

Se añade 20 mL de agua destilada, gotas de fenolftaleína e NaOH al 40% hasta viraje del indicador (aproximadamente 15-18 ml), lo cual nos indicará exceso del mismo y liberación de todo el nitrógeno como amoníaco. Rápidamente se inicia la destilación y se termina cuando en el recipiente que contiene 10 ml de ácido bórico + 20 ul de hidróxido de sodio al 1% + 5 gotas del indicador mixto (color rojo vinoso), se ha recibido aproximadamente el mismo volumen que el inicial (viraje al verde del indicador), el cual se valora con H₂SO₄ N/14.

Cálculos:

$$\% \text{ Nitrógeno total} = \frac{V_{\text{g (mL) H}_2\text{SO}_4} \times N (1/14) \times 14 \cdot 10^{-3} \text{ gramos de N} \times 100}{\text{masa muestra (g)}}$$

3.1.2.9. Fósforo extraíble

La medición de fósforo total extraíble (como H_2PO_4^-) en el suelo se realizó previa extracción con solución de NH_4F 0,03 N en HCl 0,025 N.

La solución extractiva de fósforo, consiste en una combinación de HCl y NH_4F la cual remueve formas de fósforo ácido solubles como los fosfatos de calcio y una porción de fosfatos de aluminio y de hierro.

El NH_4F disuelve los fosfatos de aluminio y de hierro al formar un ión complejo con estos iones metálicos en solución ácida.

Finalmente, el fósforo es valorado colorimétricamente, mediante la reacción con el ácido molíbdico, para formar fosfomolibdato de color azul.

La medición de fósforo extraíble (como P elemental) se realizó de forma automatizada, utilizando un Fotómetro para Análisis de Nutrientes en Agricultura HI 83225. El fotómetro es capaz de analizar los nutrientes principales con los que se alimentan las plantas: Nitrógeno amoniacal, Nitratos, Fósforo, Potasio, Calcio, Magnesio y Sulfatos.

Especificaciones medición de P extraíble (HI 83225):

Método: Adaptación del método Aminoácido de Métodos Estándar para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales.

Rango 0 a 100 mg/l

Resolución 1 mg/l

Precisión ± 5 mg/l $\pm 4\%$ de lectura

Fuente de Luz: Lámpara de tungsteno con filtro de interferencias de banda estrecha a 525 nm.

3.1.3. Relación del contenido de P total y biodisponible en el suelo.

En ésta etapa se realizó el estudio de adsorción de P para hallar la relación entre el contenido de fósforo total del suelo y la cantidad de fósforo biodisponible. Para lo cual se realizaron determinaciones de fósforo total y P en equilibrio en la solución del suelo en 5 muestras por duplicado provenientes de las zonas del campo identificadas W₁, W₂, W₃, W₄ y W₅.

La medición de fósforo total extraíble en el suelo se realizó por técnica de Bray-Kurtz previa extracción con solución de NH₄F 0.03 M en HCl 0.025 M y posterior valoración colorimétrica por reacción con el ácido molíbdico empleando analizador Hanna HI 83225 (Anexo 2).

Las mediciones del fósforo en equilibrio se realizaron a través de la construcción de las isotermas de adsorción. Se prepararon 10 tubos para cada muestra de suelo. Cada muestra se realizó por duplicado.

Se incubaron las masas de suelo seco (aproximadamente 1 gramo), 24 hs bajo agitación constante a 303 °K, con las soluciones iniciales de KH₂PO₄ en un rango de concentraciones de 12,5 mg/l a 150 mg/l (ppm). Una vez alcanzado el equilibrio se realizó el dosaje de fósforo remanente en el sobrenadante. Por diferencia entre el fósforo inicial y el del equilibrio se determinó el fósforo adsorbido para cada masa de suelo empleada en la experiencia, (Anexo 1: Técnica para la realización de las Isotermas de adsorción de fósforo en suelos).

Las concentraciones iniciales de P y las de equilibrio de las isotermas se midieron por el método de Bray-Kurtz, utilizando la reacción con el ácido molíbdico para formar fosfomolibdato, y de forma automatizada mediante Fotómetro para Análisis de Nutrientes en Agricultura HI 83225.

Para el análisis de los datos experimentales de las isotermas, se utilizaron los ajustes matemáticos de Langmuir y Freundlich, empleando herramientas informáticas

estadísticas (programa Sigma Plot versión 11.0), a partir de los cuales se obtuvieron los correspondientes parámetros.

Es posible deducir a partir de los parámetros de ajustes, la capacidad de adsorción de fósforo en cada uno de los suelos (valores Q_M y b para Langmuir y Freundlich respectivamente).

3.2. Segunda etapa

3.2.1. Toma de muestra y análisis de suelo fertilizado con dosis estimada por el productor.

En setiembre del año 2010, antes de realizar la siembra, se tomaron 7 muestras de suelo de los mismos sitios de extracción previstos (figura 14), luego de la fertilización realizada por el productor siguiendo esquemas habituales. Se lleva a cabo la caracterización fisicoquímica de las mismas.

En el análisis se determinó contenido de humedad, porcentaje de carbono y materia orgánica, P extraíble por método de Bray Kurtz automatizado (expresado como P elemental, fosfato diácido y pentóxido de difósforo) y nitrógeno elemental. Estas muestras se identificaron como SF1.

3.2.2. Construcción de isotermas de adsorción en suelo tratado con fertilizante a base de superfosfato triple (SF1) por el productor y determinación del P biodisponible.

En estas muestras se realizó la determinación de P total y el estudio de adsorción con el trazado de las isotermas experimentales para determinar la cantidad de fósforo disponible. Se usó como modelo de ajuste el de Freundlich.

Estos suelos fertilizados por el productor se identificaron como (SF1). El fósforo total extraíble y las concentraciones iniciales y de equilibrio de las isotermas se midieron por el método automatizado de Bray-Kurtz, empleando analizador HANNA HI 83225.

3.3. Tercera etapa

3.3.1. Toma de muestra en suelo post-cosecha.

En febrero del año 2011 se realiza la toma de muestras del suelo en los mismos sitios de muestreo, (figura 14) pero luego de la cosecha de soja.

En el análisis de suelo correspondiente se determinan los mismos parámetros evaluados en la etapa anterior. Estas muestras se identificaron como SPC.

3.3.2. Construcción de isotermas de adsorción en suelo post-cosecha de soja (SPC).

Luego de realizada la cosecha de soja, en febrero del año 2011, se tomaron 7 muestras del mismo campo, sometido al mismo cultivo y en las mismas condiciones. Se determinó el contenido de P total y se construyeron las isotermas experimentales para cuantificar el fósforo disponible post-cosecha, (SPC). Éstas se ajustaron con el modelo de Freundlich.

El fósforo total extraíble y las concentraciones iniciales y de equilibrio de las isotermas se midieron por el método automatizado de Bray-Kurtz, empleando analizador HANNA HI 83225.

3.3.3. Cálculo y propuesta del modelo de fertilización para determinar la dosis de fertilizante necesaria para recuperar el suelo a niveles óptimos de P.

Teniendo en cuenta la capacidad de retención del suelo en estudio obtenido a través del modelo de adsorción realizado en muestras de suelo post-cosecha, se determinó la dosis de fertilizante fosfatado que debe agregarse al suelo, para incrementar el nivel del fósforo disponible valorado por el método de Bray-Kurtz a niveles óptimos acorde a los cultivos.

La dosis estimada de fertilizante a base de superfosfato triple (Kg/Ha), se dedujo a partir de la capacidad relativa de adsorción (K_F), la densidad aparente del suelo (1.0379 Kg/dm^3) y el volumen por hectárea (2.10^5 dm^3).

3.3.4. Toma de muestra y análisis de suelo fertilizado con la dosis estimada por nuestro modelo.

En marzo del año 2011 se realiza nuevamente la toma de muestra en los mismos sitios previstos luego de fertilizar el suelo con la dosis establecida por el modelo de fertilización y el análisis del suelo correspondiente. Se denominó SF2 a las muestras obtenidas en ésta instancia. Se lleva a cabo la caracterización fisicoquímica de las mismas.

3.3.5. Construcción de isotermas de adsorción en suelo con aplicación de fertilizante (SF2) según el modelo propuesto.

Luego de la fertilización realizada con superfosfato triple según el cálculo estimado en la etapa anterior, se determinó el P total y disponible en 7 muestras del mismo campo a través de la realización de las isotermas experimentales.

Para el análisis de los datos experimentales del estudio de adsorción, se propuso el modelo matemático de Freundlich.

3.4. Análisis Estadístico

Para el análisis estadístico de los resultados analíticos obtenidos se utilizó el programa Sigmaplot11.0. El ajuste se realizó mediante regresión no lineal.

Cuando se aplica el modelo de Freundlich se ajustan los datos según una función exponencial de dos parámetros: $f = a \cdot x^b$

Los coeficientes “a” y “b” derivados del análisis corresponden a k_f (relacionada a la capacidad relativa de retención de fósforo) y al exponente $1/n$ (factor de afinidad entre el fósforo y el suelo) respectivamente.

El modelo de Langmuir ajusta los datos según la función matemática hipérbola modificada tipo I:

$$f = a \cdot x / (1 + b \cdot x).$$

A partir del parámetro “a” del ajuste es posible deducir la capacidad máxima de adsorción de fósforo mientras que el parámetro “b” representa la k_1 relacionada a la energía de retención

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Primera etapa

4.1.1. Caracterización fisicoquímica del suelo.

Los parámetros fisicoquímicos analizados fueron los siguientes:

Tabla 2: Caracterización fisicoquímica del suelo en estudio.

DETERMINACION	METODO	W1	W2	W3	W4	W5	W6
Humedad (%)	Gravimétrico a 105°C	19,11	18,74	17,88	17,44	18,11	18,9
Materia Orgánica (%)	Walkley y Black	3,19	4,52	4,52	3,86	4,84	4,9
pH	Potenciométrico	5,5	5,47	5,3	5,26	5,41	5,33
Densidad aparente g/cm ³	Terrón parafinado	0,9593	0,9882	0,9506	0,9492	0,9557	0,9792
Conductividad eléctrica	Conductimetría	0,9	0,9	0,8	0,9	1	0,9
Fósforo extrable (mg/Kg)	Bray Kurtz automatizado adaptado del método Aminoácido	10.05	11.1	11.46	9.96	9.97	21.78
Fósforo (como H ₂ PO ₄)		31.44	34.73	35.85	31.16	31.19	68.15
Pentóxido de Difósforo		23.01	25.41	26.24	22.8	22.83	49.87
Amonio intercambiable (mg/Kg)							
Nitrógeno elemental	Automatizado adaptado del método Nessler.	13,8	10,5	10,5	10,8	11,1	19,8
Amoníaco		16,8	12,7	12,7	10,8	13,43	23,95
Amonio		17,7	13,5	13,5	13,82	14,2	25,34
Nitrato intercambiable (mg/Kg)							
Nitrógeno elemental	Automatizado adaptado del método de reducción por cadmio.	9	9,5	10,5	9,8	11	21
Nitrato		39,78	41,99	46,5	43,31	48,62	92,82

La tabla muestra homogeneidad en los valores fisicoquímicos analizados. Los contenidos de humedad y materia orgánica del suelo son adecuados para la siembra.

La conductividad eléctrica que permite cuantificar la salinidad del suelo se encuentra en valores inferiores a 1, es decir prácticamente despreciable. Con éstos valores no es necesario identificar y dosar aniones.

En el caso de la muestra w₆ correspondiente a la zona virgen del alambrado se observan niveles de P, de materia orgánica y nitrógeno considerablemente más elevados que para las restantes muestras.

Los valores de P hallados oscilan en un valor promedio de 10.5 ppm, excepto para la muestra w₆ que presenta un valor notablemente más alto ya que pertenece a un área no sembrada. Los valores de P óptimo para cultivo de soja deben ser superiores a 25 ppm.

4.1.2. Relación entre el P total del suelo y el P biodisponible.

Las cinco muestras de suelo ensayadas en esta etapa corresponden a los mismos sitios de muestreos en los cuales se realizó el análisis inicial del suelo. Sin embargo debemos destacar que desde ese tiempo los suelos no permanecieron estáticos sino que fueron fertilizados y preparados para la siembra por el productor. Por ésta razón los valores de P total en ésta instancia de muestreo son notablemente superiores a los hallados inicialmente en la caracterización fisicoquímica.

Los resultados del P total extraíble fueron los siguientes:

Tabla 3: Fósforo total extraíble. Bray-Kurtz. (mg H₂PO₄⁻ /Kg suelo).

	suelo W1	suelo W2	suelo W3	suelo W4	suelo W5
mg H ₂ PO ₄ ⁻ /Kg suelo	80.36	76.76	70.86	67.8	125.11
mg P /kg suelo	25.67	24.52	22.64	21.66	39.97

Se realizaron las isotermas de adsorción y los valores de P adsorbido (Pads) y en equilibrio (Peq) obtenidos se detallan a continuación: (ver tabla 4)

Tabla 4: Concentraciones de P adsorbido y P en equilibrio 1° etapa

m1		m2		m3		m4		m5	
Peq	Pads	Peq	Pads	Peq	Pads	Peq	Pads	Peq	Pads
2,7887	0,1288	2,7887	0,0603	3,7887	0,1024	0,6435	0,0814	2,0950	0,1040
9,2241	0,1925	9,2241	0,1495	2,7887	0,2140	11,3693	0,1281	9,9498	0,1030
46,3853	0,4291	9,2241	0,2613	15,6596	0,1941	15,6596	0,1943	17,8047	0,1493
24,2401	0,3009	22,0950	0,2820	22,0950	0,2829	24,2401	0,2636	30,6756	0,2319
30,6756	0,3861	24,9658	0,4072	32,8207	0,3282	37,1110	0,2876	39,5464	0,2938
54,2721	0,4729	37,1110	0,4435	41,4013	0,3992	45,6916	0,3552	45,6916	0,3427
66,7236	0,5724	47,8367	0,5061	52,1270	0,4668	54,2721	0,4462	64,2721	0,4015
75,7236	0,5994	62,8527	0,5234	67,1430	0,4822	64,9979	0,4640	80,7076	0,4137
84,3042	0,6000	69,2882	0,6452	88,5945	0,5559	82,1590	0,5189	88,5945	0,4688
101,4653	0,6203	92,8847	0,6970	101,4653	0,6103	101,4653	0,5445	103,6105	0,5145

Valores de Pads (mg H₂PO₄⁻ por gramo de suelo seco) y Peq (mg de H₂PO₄⁻/L) de 5 muestras promedio.

Luego de graficar las concentraciones de Pads versus Peq que se observan en la tabla precedente se aplicaron los modelos de ajuste estadístico de Freundlich y Langmuir, y se obtuvieron los correspondientes parámetros de ajuste. (Figuras 16 y 17).

4.1.3. Ajuste Freundlich P adsorbidos y en equilibrio 1° etapa:

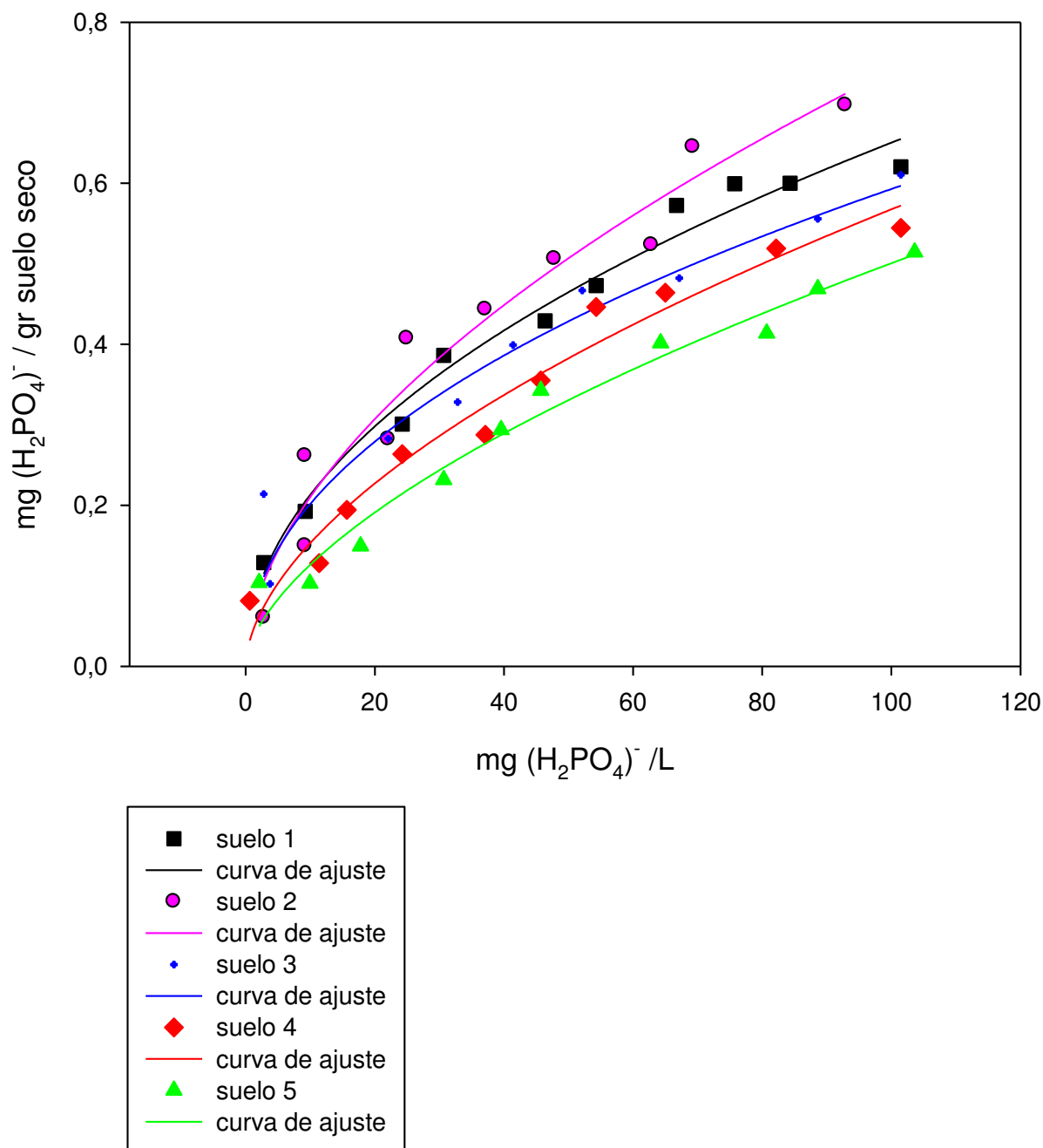


Figura 16: Isotermas de adsorción y ajuste de Freundlich.

Los parámetros obtenidos a partir de este ajuste se observan en la siguiente tabla:

Tabla 5: Coeficientes derivados del ajuste de Freundlich.

Suelo/Coef.	a	b	R ²	R ² Ajust	P Coef a	P Coef b
1	0,0697	0,4850	0,9805	0,9780	< 0.0001	< 0.0001
2	0,0597	0,5468	0,9527	0,9468	0,0023	0,0001
3	0,0686	0,4682	0,9356	0,9276	0,0023	< 0.0001
4	0,0413	0,5691	0,9645	0,9601	0,0020	< 0.0001
5	0,0318	0,5984	0,9683	0,9643	0,0021	< 0.0001

Se trabajó con un intervalo de confianza del 95%. Los valores de R² obtenidos nos indican que el modelo ajusta perfectamente la relación entre las variables.

4.1.4. Ajuste Langmuir P adsorbidos y en equilibrio 1° etapa:

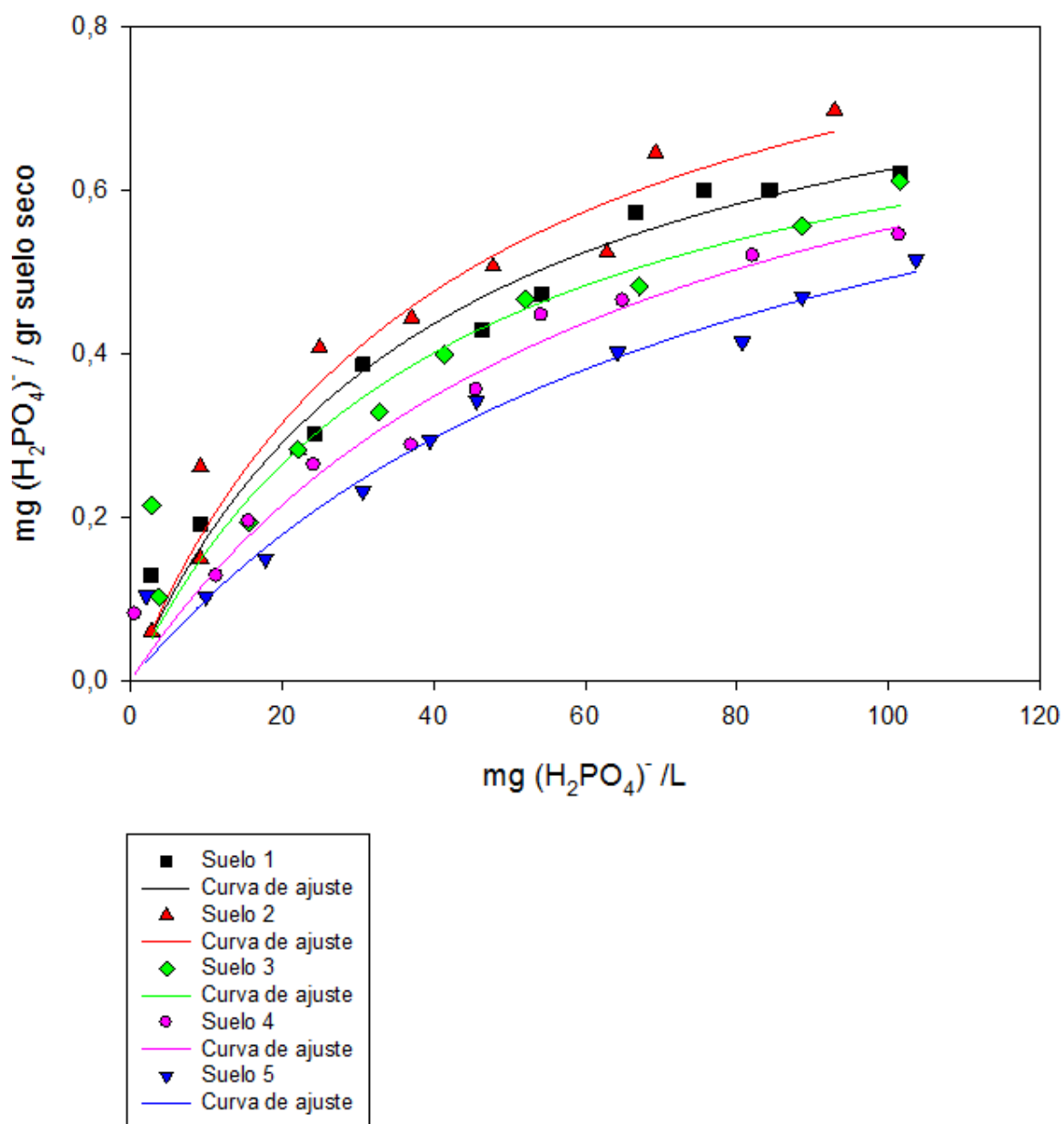


Figura 17: Isothermas de adsorción y ajuste de Langmuir.

Los parámetros obtenidos a partir de este ajuste se observan en la siguiente tabla:

Tabla 6: Coeficientes derivados del ajuste de Langmuir.

Suelo/Coef.	a	b	Qm	R ²	R ² Ajust	P Coef a	P Coef b
1	0,0217	0,0248	0,8750	0,9612	0,9564	0,0001	0,0029
2	0,0232	0,0238	0,9750	0,9508	0,9447	0,0002	0,0069
3	0,0195	0,0238	0,8190	0,8758	0,8602	0,0033	0,0039
4	0,0141	0,0155	0,9100	0,9606	0,9557	< 0.0001	0,006
5	0,0112	0,0128	0,8750	0,9577	0,9524	0,0001	0,0105

Los resultados de los parámetros de ajuste obtenidos con los modelos aplicados fueron:

Tabla 7: Parámetros de ajuste de Langmuir (QM) y Freundlich (K_F)

SUELO	Qm (Langmuir)	K _F (Freundlich)
	mg de fósforo/g de suelo	
1	0,875	0,0697
2	0,975	0,0597
3	0,820	0,0686
4	0,910	0,0413
5	0,875	0,0318

Comparando los valores de P total de los cinco suelos (tabla 3), con los parámetros obtenidos a través de los modelos aplicados (tabla 7); se observa, para el ajuste de Langmuir, que se alcanza una capacidad máxima de adsorción similar, independiente de la cantidad de fósforo total de cada muestra.

El suelo 1 que posee un índice de P total de 25.67 ppm presenta una capacidad máxima de adsorción (0.875), igual al suelo 5 que contiene 39.97 ppm de P total.

Para el ajuste de Freundlich, la menor capacidad de adsorción, que corresponde a la muestra de suelo 5, se observa en el suelo con el valor de P total más elevado (el valor de k_F puede ser considerado como un índice del fósforo adsorbido e indica la capacidad relativa de adsorción de fósforo en el suelo).

El análisis de los datos proporcionado por los dos ajustes pone de manifiesto que el mayor nivel de fósforo en el suelo no se relaciona directamente con la capacidad de adsorción del mismo ni con su disponibilidad para los cultivos.

4.2. Segunda etapa

4.2.1. Caracterización fisicoquímica de los suelos SF1 fertilizados por el productor:

Los resultados del análisis del suelo luego de la fertilización efectuada por el productor según dosis estimada con cálculos propios se muestran en la tabla 8.

4.2.2. Construcción de isotermas de adsorción en suelo tratado con fertilizante (SF1) por el productor.

Luego de la fertilización realizada por el productor siguiendo un esquema de fertilización propio se halló un valor de P total de 44.75 ppm, que se observa en tabla 9.

Los resultados del estudio de adsorción y construcción de las isotermas se muestran en tabla 10.

4.3. Tercera etapa

4.3.1. Caracterización fisicoquímica de los suelos SPC

Los resultados del análisis del suelo post-cosecha se muestran en la tabla 8.

4.3.2 Construcción de isothermas de adsorción en suelo post-cosecha de soja (SPC).

En febrero del año 2011 luego de la cosecha de soja se realizó el estudio de adsorción sobre las mismas 7 muestras. Estos suelos se identificaron como SPC. Se determinó un contenido de P total de 13,38 ppm. Se observó una notable disminución del P total debido a la remoción efectuada por los granos.

En términos generales, podemos decir que valores de fósforo disponible Bray-Kurtz por debajo de 5 ppm son muy bajos, entre 5 y 10 ppm bajos, entre 10 y 20 ppm medios y por encima de 20 ppm adecuados para realizar la siembra.

Los valores obtenidos correspondientes al P adsorbido y el P disponible se observan en tabla 10.

4.3.3. Cálculo de la dosis de fertilizante a utilizar para recuperar el suelo a valores óptimos.

Según el ajuste de Freundlich aplicado a los valores obtenidos en el **SPC** se obtuvieron los siguientes datos:

- a 0.0648
- b 0.6177

Teniendo en cuenta el parámetro de ajuste **a** asociado con la capacidad relativa de retención de fósforo del suelo, se determinó la dosis necesaria para incrementar el fósforo disponible Bray-Kurtz.

Según el coeficiente $a = 0.0648$ mg P/g suelo y los datos del volumen de suelo y densidad aparente:

Densidad aparente del suelo: $1,0379 \text{ Kg/dm}^3$

Volumen de suelo/ha: $2 \cdot 10^6 \text{ dm}^3$ (profundidad toma de muestra de 0,20 m.)

Podemos realizar el siguiente cálculo:

$$\text{densidad} \times \text{Vol} = 1,0379 \text{ Kg/dm}^3 \times 2 \cdot 10^6 \text{ dm}^3 / \text{ha} = 2,075 \cdot 10^6 \text{ kg suelo/ ha}$$

Entonces:

$$2,075 \cdot 10^6 \text{ kg suelo} \times 64,8 \text{ mg P/ kg suelo} = 1,34 \cdot 10^8 \text{ mg P/ ha}$$

equivalentes a: 134 kg P /ha

Aplicando el fertilizante bajo la forma de superfosfato triple.

4.3.4. Construcción de isotermas de adsorción en suelo fertilizado según dosis obtenida por nuestro modelo.

En marzo del año 2011 el productor fertilizó el suelo con la dosis de P sugerida por nuestro modelo (134 kg P /hectárea como superfosfato triple) para recuperar el suelo a valores óptimos para los cultivos, según los datos obtenidos a partir del estudio de adsorción realizado en SPC.

El contenido de P total del suelo luego de esta fertilización fue de 31.92 ppm. Realizamos nuevamente la construcción de las isotermas sobre el suelo fertilizado que denominamos (SF2). Los valores obtenidos correspondientes al P adsorbido y el P disponible se observan en tabla 10.

4.4. Análisis de las tres instancias ensayadas.

La caracterización fisicoquímica y el estudio de adsorción del suelo se realizaron sobre muestras que habían recibido diferentes tratamientos:

SF1 muestra de suelo fertilizado con la dosis establecida por el productor.

SPC muestra de suelo post cosecha

SF2 muestra de suelo fertilizado con la dosis estimada por nuestro modelo.

4.4.1. Caracterización fisicoquímica

El análisis fisicoquímico de las muestras de suelos, y los niveles de fósforo total como Superfosfato triple, correspondiente a los tres momentos definidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 8: Análisis fisicoquímicos de los suelos SF1, SF2 y SPC.

ANALISIS	METODO	SF1	SF2	SPC
Humedad (%)	Gravimétrico a 105°C	20,58	19	18,86
Carbono orgánico (%)	Walkley y Black	2,26	1,53	1,4
Materia Orgánica (%)	Walkley y Black	3,88	2,64	2,4
Fósforo extraíble (mg/Kg)	Bray Kurtz automatizado adaptado del método Aminoácido			
	Fósforo elemental	44,75	31,92	13,38
	Fósforo	137,24	96,56	40,92
	Pentóxido de Difósforo	102,54	72,62	30,7
	Nitrógeno elemental	13,8	10,5	9

El análisis de los datos obtenidos en la caracterización fisicoquímica de los suelos en los tres momentos previstos permitió observar diferencias significativas en los niveles

de P en el SPC comparado con SF1; disminuyendo de 44.75 ppm de P en el SF1 a 13,38 ppm en SPC; debido a la remoción del nutriente efectuada por el grano.

Los valores del fósforo total extraíble para los tres momentos fijados fueron:

Tabla 9: Fósforo total extraíble- Bray-Kurtz- (mg P/Kg suelo)

SF1	SPC	SF2
44,75	13,38	31,92

Estos datos corresponden a valores promedios correspondientes a cinco muestras de cada momento previsto en el que fue realizado el estudio. Se observa que el P total del suelo alcanzado con la dosis de fertilizante sugerida por nuestro modelo permitió recuperar el suelo a un valor de 31.92 ppm, siendo ésta una concentración adecuada para realizar la siembra.

4.4.2. Estudio de Adsorción.

Tabla 10: Isoterma de P en Solución acuosa sobre SF1, SPC y SF2

SF1		SPC		SF2	
Peq mg/L	Pads mg/g suelo	Peq mg/L	Pads mg/g suelo	Peq mg/L	Pads mg/g suelo
7,74	0,0474	1,50	0,1096	3,87	0,0860
12,90	0,1202	5,25	0,1962	9,03	0,1586
27,09	0,2285	15,88	0,3404	20,64	0,2928
37,41	0,3724	25,50	0,4904	27,09	0,4546
52,89	0,4682	40,00	0,5964	36,12	0,5349
67,08	0,5788	52,00	0,7295	49,02	0,6593
79,98	0,6746	61,00	0,8574	63,34	0,7734

Valores de P en equilibrio en solución de suelo (mg H_2PO_4^- /L) y P adsorbido (mg H_2PO_4^- por gramo de suelo seco).

Se graficaron las isotermas obtenidas de los tres momentos fijados y se aplicó el ajuste de Freundlich.

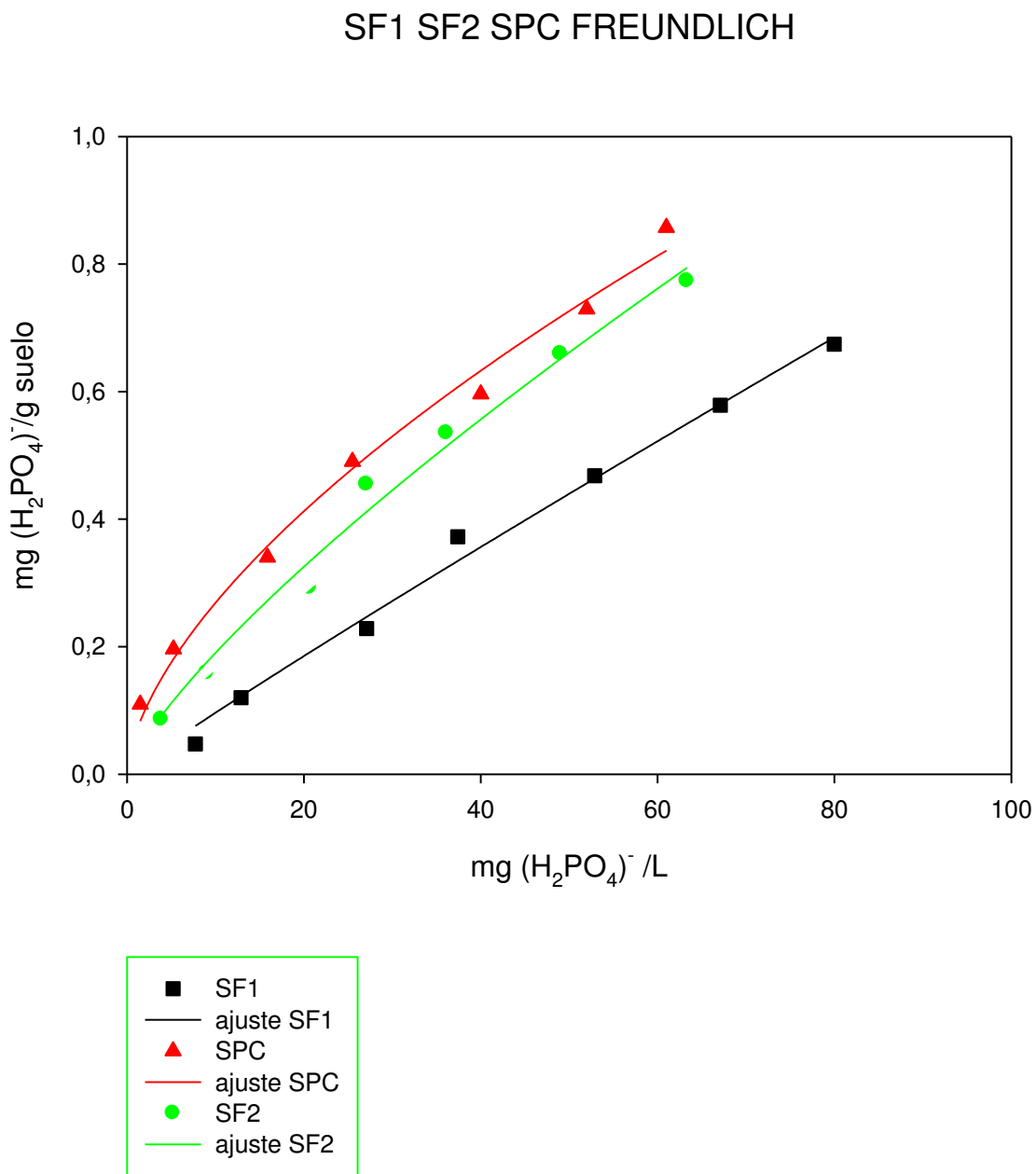


Figura 18: Estudio de adsorción en SF1, SPC y SF2.

Tabla 11: Análisis estadístico. Ajuste de Freundlich SF1, SPC y SF2.

Suelo/Coef.	a	b	R ²	R ² Ajust	P Coef a	P Coef b
SF1	0,0110	0,9432	0,9918	0,9902	0,0077	< 0.0001
SPC	0,0648	0,6177	0,9907	0,9889	0,0012	< 0.0001
SF2	0,0320	0,7742	0,9879	0,9855	0,0045	< 0.0001

El modelo de ajuste aplicado al estudio de adsorción en los tres momentos previstos arrojó los siguientes resultados:

Tabla 12: Parámetros del modelo de adsorción para SF1, SPC y SF2.

Año	Suelo	K_F	1/n_F	n_F	R2
Set 2010	SF1	0.0110	0.9432	1.06	0.99
Feb 2011	SPC	0.0648	0.6177	1.62	0.99
Marzo 2011	SF2	0.0320	0.7742	1.29	0.99

Al comenzar con el estudio de adsorción, el contenido inicial de fósforo del suelo fertilizado (SF1) es mayor que el del suelo sin fertilizar luego de la siembra de soja (SPC) (tabla 9), por lo que adsorbe siempre menor cantidad de fósforo a cualquier concentración en solución (Figura 18). Por ello, la capacidad relativa de adsorción (K_F) de Freundlich presenta valores significativamente inferiores en el suelo fertilizado SF1 y SF2 respecto al suelo postcultivo (SPC) (tabla 12) y con una tendencia a disminuir la afinidad (n_F) indicando una mayor disponibilidad de fósforo para las plantas ($1/n_F$).

En el suelo que ha recibido la fertilización con la dosis recomendada según el estudio de adsorción (SF2), se observa no solo un nuevo aumento en el fósforo extraíble total sino también una nueva caída en la adsorción del mismo, similar al comportamiento inicial (SF1).

5. CONCLUSIONES

El empleo de los parámetros derivados de las ecuaciones de adsorción, brindan una valiosa información sobre las cantidades adsorbidas y disponibles de fósforo en el suelo. Estos índices pueden ser utilizados como estimadores de los requerimientos de las plantas con algunas ventajas respecto a los clásicos métodos de extracción de fósforo; teniendo en cuenta que los parámetros capacidad y afinidad están relacionados a la dinámica del fósforo en el suelo, mientras que los métodos extractivos brindan información del pool o contenido total de fósforo, el cual no guarda relación con el P disponible. Tampoco tienen en cuenta que el P agregado sufre reacciones químicas y transformaciones en el suelo que determinan que el P biodisponible sea difícil de acotar.

Parte del contenido de P total se encuentra inmovilizado formado compuestos insolubles y no disponibles para la nutrición vegetal.

La biodisponibilidad de P puede estimarse en forma más precisa para cada suelo en particular, considerando otras variables que afectan al proceso de adsorción-desorción.

Los resultados obtenidos nos permiten proponer un modelo de fertilización calculado según la biodisponibilidad de P de cada suelo en particular, proporcionando una herramienta de análisis sencilla que nos arroja parámetros confiables.

La dosis de fertilizante hallada con el modelo propuesto determinó una dosis a aplicar menor a la utilizada por el productor y se logró una cantidad suficiente de P biodisponible en el suelo.

En las condiciones evaluadas podemos concluir que al agregar un fertilizante fosfatado cuanto mayor sea la cantidad adsorbida en el suelo, menor va a ser la energía con la cual será retenido, por lo cual podrá ser liberado de nuevo a la solución para poder ser absorbido por las plantas.

Por lo tanto surgen la cantidad de P adsorbido y la energía de retención como indicadores confiables y sensibles de las variaciones en disponibilidad del P agregado, que tienen en cuenta la cinética de los procesos químicos involucrados en cada suelo en particular.

Conocer y determinar los cambios en la disponibilidad de P del suelo ante el agregado de fertilizantes puede ayudar en el cálculo de fertilización, evitando excesos en las dosis de aplicación de nutrientes y disminuyendo el impacto ambiental generado por ellos.

Cabe destacar que debe considerarse también la continuidad de los procesos de fertilización a lo largo de los años y determinar los cambios que se van produciendo en el pool de P.

Estudios realizados por distintos autores en suelos del sur de Santa Fe, informan que en promedio, se requiere superar un balance positivo entre 147 y 180 kg P. ha⁻¹ para incrementar el P Bray en 1 mg. kg⁻¹, dependiendo del tipo de suelo. Este elevado requerimiento resulta de la baja sensibilidad del extractante para evaluar cambios en la disponibilidad.

Aun cuando las concentraciones de P extractable con el método Bray y Kurtz, no varían 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 la fertilización fosfatada afecta la energía de retención de P 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 fisicoquímicas del suelo y de los cultivos implantados.

Luego de varios años de fertilización fosfatada con balance fuertemente positivo, entre el aporte por fertilización y lo exportado con el grano, el P residual sufre transformaciones, pasando de pools lábiles a no lábiles, dependiendo de las propiedades físico-químicas de los suelos.

En suelos arenosos predominan los pools lábiles, de esta manera el P queda disponible para los cultivos. En otros tipos de suelos con altas capacidades de adsorción, predominan los pools no lábiles, que limitan el abastecimiento de P a los cultivos.

La aplicación de cantidades excesivas de fertilizantes, además de impactar negativamente en la rentabilidad de las empresas agropecuarias, trae implícitos riesgos ambientales, ya que de producirse en forma reiterada puede llevar a la contaminación de napas de agua, ríos y arroyos. Por otro lado, el uso insuficiente de estos insumos, disminuye los rendimientos y provoca el deterioro progresivo de la fertilidad química de los suelos.

En la actualidad los fertilizantes explican el 50 % de la producción de alimentos a nivel mundial. Para lograr una producción aún mayor y en forma sustentable, es importante trabajar con mejores prácticas de manejo en cuanto a la nutrición de los suelos. Esto implica precisar dosis, momento, forma y abastecimientos correctos de nutrientes. Para ello, el análisis del suelo es clave en el inicio del proceso.

Los suelos de la región pampeana se fueron degradando paulatinamente a partir del momento de su incorporación a la actividad agrícola, debido a la falta de reposición de los nutrientes exportados mediante las cosechas y los procesos de erosión típicos de los sistemas convencionales de laboreo. Este deterioro se aceleró notoriamente en las últimas décadas, con la intensificación de los procesos productivos asociado a la expansión del cultivo de soja. La soja presenta una respuesta poco consistente a la fertilización fosforada, a pesar de sus elevados requerimientos, contribuyendo al agotamiento del P del suelo.

Precisamente, el empobrecimiento en nutrientes de los suelos es una de las consecuencias más visibles de la intensificación agrícola y una de las causas de la disminución de la capacidad productiva del agro-sistema.

El conocimiento de la capacidad de adsorción de P de los suelos incorporado en los sistemas productivos de altos rendimientos y sustentables a largo plazo, y la evolución de P extractable, puede ser de utilidad práctica a la producción agropecuaria. Su empleo permitirá ajustar las dosis de fertilizantes fosforados aplicados, maximizar la eficiencia de

utilización y disminuir los riesgos de perjuicio ambiental, con el fin de lograr formas de producir eficientes y sustentables en nuestros suelos.

6. RESUMEN

Es un motivo de preocupación actual, intensificar la producción agrícola a los efectos de abastecer una creciente demanda de alimentos de la población mundial, que se calcula estará en 9000 millones de personas para el año 2050. Esta intensificación no es viable incrementando las tierras cultivables avanzando sobre bosques y zonas de nuestro planeta que sirven para mantener el equilibrio ecológico ambiental.

La intensificación agrícola sustentable puede lograrse aplicando mejores prácticas de manejo en materia de nutrición vegetal, obteniendo más rendimiento por unidad de superficie y mayor número de cultivos por hectárea por año.

El fósforo (P), es luego del nitrógeno (N), el nutriente que con mayor frecuencia afecta la producción de las plantas. Aun cuando los requerimientos de P de los cultivos no son elevados, las cantidades directamente disponibles para los cultivos suelen ser reducidas. Un considerable aumento del P-disponible se logra con la adición de nutrientes fosfatados.

Si bien el uso de fertilizantes en forma adecuada es necesario para recuperar el estado nutricional óptimo del suelo, el uso abusivo sin tener en cuenta los movimientos químicos internos que en él se originan, puede resultar en una degradación de la calidad y rendimiento futuro de las tierras.

Este trabajo presenta un modelo de fertilización que puede calcularse para cada suelo en particular, teniendo en cuenta las características físico-químicas propias del mismo. Debe tenerse en cuenta que las técnicas extractivas usadas habitualmente para determinar el contenido de fósforo de los suelos evalúan el fósforo total y no el disponible para las plantas.

El fósforo biodisponible se encuentra en equilibrio con el fósforo adsorbido y es afectado por numerosos factores físicos y químicos, del suelo y de la planta.

Inicialmente se realiza un análisis de suelo para conocer las características físicas y químicas del mismo.

Luego se determina la relación entre el contenido de fósforo total del suelo y el fósforo biodisponible, no hallando vinculación entre los mismos.

Finalmente, el trabajo propone el uso de herramientas sencillas, como son la realización de las isotermas de adsorción para calcular la dosis óptima de fertilizante fosforado que debe agregarse al suelo para lograr niveles de fósforo adecuado a los cultivos.

Las isotermas experimentales pueden ajustarse con modelos estadísticos que permiten obtener parámetros matemáticos que tienen relación con los procesos cinéticos que ocurren en los suelos y que nos permiten calcular la dosis de fertilizante en forma más precisa y específica, para cada suelo en cuestión.

Los resultados nos muestran buena correlación entre las dosis calculadas con el modelo y los niveles de fósforo biodisponibles alcanzados en la solución del suelo luego de la fertilización. La dosis de fertilizante calculada con el modelo, es menor que la propuesta por otros sistemas de cálculo para el suelo en cuestión, permitiendo disminuir los costos de producción y proteger al medio ambiente, específicamente al suelo que es un recurso no renovable, de importante protagonismo futuro para alimentar a la población mundial.

SUMMARY

Is a reason of current concern, intensifying agricultural production to supply a growing demand of food of the world population, which is estimated to be 9000 million people by 2050. This intensification is not viable to increase arable land advancing forests and areas of our planet that serve to maintain the environmental ecological balance.

Sustainable agricultural intensification can be achieved by applying best management practices in plant nutrition, getting more yield per unit area and greater number of crops per hectare per year.

Phosphorus (P) is after nitrogen (N), the nutrient that most often affects the production of plants. Even when requirements of P of crops are not high, the quantities directly available for crops are generally reduced. A significant increase of P-available can be achieved with the addition of phosphate nutrients.

While properly use of fertilizers is necessary to recover the optimal nutritional state of the soil, the misuse regardless of the internal chemical movements that therein originate, can result in a degradation of the quality and future performance lands.

This paper presents a model of fertilization that can be calculated for each particular soil, considering the physical-chemical characteristic of it. It should be noted that extractive techniques commonly used to determine the phosphorus content of the soil total phosphorus and not plant-available. The bioavailable phosphorus is in equilibrium with the adsorbed phosphorus and is affected by many physical and chemical factors, of soil and plant.

Initially, a soil analysis is realised to meet the physical and chemical characteristics.

The relationship between the content of total phosphorus soil and bioavailable phosphorus is then determined, finding no link between them.

Finally, the paper proposes the use of simple tools, such as the realization of the adsorption isotherms to calculate the optimal dose of phosphorus fertilizer to be added to soil to achieve adequate levels of phosphorus to crops.

The experimental isotherms can be adjusted with statistical models to obtain mathematical parameters that are related to the kinetic processes occurring in soils and that allow us to calculate the dose of fertilizer more precisely and specifically, for each floor in question.

The results show good correlation between the calculated dose pattern and levels of bioavailable phosphorus achieved in the soil solution after fertilization. The fertilizer rate calculated by the model is lower than that proposed by other computing systems for the land in question, enabling decrease production costs and protecting the environment,

specifically the soil, which is a nonrenewable resource, an important role to feed the future world population.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Agbenin, J.O. y 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. y Sparks, D. (1991). Kinetics of soil chemical reactions. A theoretical treatment. In rates of soil chemical processes. *SSSA Special Publications N° 27*: 1-18.

Allen, B.L. y Mallarino, A.P. (2006). Relationships between extractable soil phosphorus and phosphorus saturation after long-term fertilizer or manure application. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70: 454-463.

Andrés Abellán, M. y García Morote, F. (2006). Impactos ambientales de la agricultura intensiva. Capítulo 21. Pag 418. *La Evaluación del impacto ambiental de proyectos y actividades agroforestales*. Edits: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Castilla-La Mancha. España.
<http://books.google.com.ar/books?id=uYkQp1MGSH0C&pg=PA420&lpg=PA420&dq#=onepage&q&f=false>. 16 de mayo de 2013.

Armstrong, D. L.; Griffin, K. P. (1999) Better Phosphorus for Agriculture. *Better Crops* 83(1): 16-19.

Barber, S. (1962). A diffusion and mass-flow concept of soil nutrient availability. *Soil Sci.* 93: 39-49.

Barber, S. (1995). *Soil Nutrient Bioavailability: A Mechanistic Approach*. Editor: J. Wiley and Sons. Editorial: Wiley Interscience publication. Lugar Edición: New York. págs: 414.
http://books.google.com.ar/books?id=UKXj6Xpc2PIC&hl=es&source=gbs_navlinks. 10 de setiembre de 2013

Barrow N. (1980). The Role of Phosphorus in Agriculture. Evaluation and utilization of residual phosphorus in soils. (Khasawneh, F., E. Sample y E. Kamprath eds.). *ASA-CSSA-SSSA*. Madison, Wisconsin. p. 333-355.

Barrow, N.J. (1983). A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. *J. Soil Sci.* 34: 733-750.

Berardo, A.; Grattone, F.; Rizzalli, R. y García, F. (1997). Long-term effects of phosphorus fertilization in wheat yields, efficiency and soil test levels. *Better Crops International*. Vol. 12 No. 2, 18-20.

Bowman, R.A. y Halvorson, A.D. (1997). Crop rotation and tillage effects on phosphorus distribution in the central Great Plains. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61: 1418-1422.

Bray, R.H. y Kurtz, L.T. (1945). Determination of Total, Organic, and Available Forms of Phosphorus in Soils. *Soil Sci.* 59(1): 39-46.

Buah, S.S.J.; Polito, T.A. y Killorn, R. (2000). No-tillage soybean response to banded and broadcast and direct and residual fertilizer phosphorus and potassium applications. *Agron. J.* 92: 657-662.

Chater, M. y Mattingly, G.E.G. (1980). Changes in organic phosphorus contents of soil from long-continued experiments at Rothamsted and Saxmundham. *Journal: Rothamsted Experiment Station Report 1980*. N° 2. 41-61.

Chen, Y.S.R.; Butler, J.N. y Stermm, W. (1993). Kinetics study of phosphate reaction with aluminum oxide and kaolinite, *Envir. Sci. Technol.* 7: 327-332.

Ciampitti, E. (2005). 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.

Cole, C.V.; Immis, G.S. y Stewart, J.W.B. (1977). Simulation of phosphorus cycling in semiarid grasslands. *Ecology.* 58(1): 1-15.

Diaz, O.A.; Daroub, S.H.; Stuck, J.D.; Clark, M.W.; Lang, T.A. y Reddy, K.R. (2006). Sediment Inventory and P Fractions for Water Conservation Area Canals in the Everglades. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70: 863-871.

Dormaar, J.F. (1972). Seasonal pattern of soil organic phosphorus. *Can. J. of Soil Sci.* 52: 107-112.

Doula, M. y Dimirkou, A. (1996). Thermodynamics of phosphate adsorption-desorption by Alfisols, Entisols, Vertisols and Inceptisols. *Soil Sci. Plant. Anal.* 27(5-8): 1749-1764.

Fernández López, C. y Ferraris, G. (2007). Fósforo en Suelos Bajo Producción Agrícola: Factores que Determinan Cambios en su Disponibilidad. Una Aplicación a Suelos del Litoral y de la Región Pampeana Argentina. *Inform. Téc. de Trigo y otros Cultivos de Invierno*, Public. Miscelánea N° 107. INTA - Estación Experim. Agropec. Rafaela.

Fernández López, C. y Ferraris, G. (2007). Fósforo en suelos bajo producción agrícola: factores que determinan cambios en su disponibilidad, una aplicación a suelos del litoral y de la región pampeana Argentina. Resultados de Unidades demostrativas del Proyecto Regional Agrícola. Desarrollo Rural INTA PERGAMINO. http://www.scirus.com/srsapp/sciruslink?src=web&url=http/3A/2F/2Fwww.inta.gov.ar/2Fpergamino/2Finfo/2Fdocumentos/2Fext07/2FFosforo_Bray_en_suelos_productivos.pdf (SECYT). 18 de marzo de 2014.

Fernández López, C. y Ferraris, G. (2007). Fósforo en Suelos Bajo Producción Agrícola: Factores que Determinan Cambios en su Disponibilidad. Una Aplicación a Suelos del Litoral y de la Región Pampeana Argentina. *Inform. Téc. de Trigo y otros Cultivos de Invierno*, Public. Miscelánea N° 107. INTA - Estación Experim. Agropec. Rafaela.

Fontanetto, H.; Keller, O.; Borsarelli, J. y Romera, J. (2002). Residualidad de la Fertilización en Soja de segunda sobre Trigo en siembra directa en la región Pampeana Norte de Argentina. II Congreso Brasileiro de Soja. Mercosoja. Congresso Brasileiro de Soja e Mercosoja 2002. Foz do Iguazú. PR. Brasil. 3 al 6 de junio de 2002. pp. 230.

García, F.; Picone, L. y Berardo, A. (2005). Fertilidad Suelos y Fertilización Cultivos. Fósforo. (Eds.: Echeverría, H. y García, F.). Ediciones INTA. Buenos Aires. Argentina. pp. 99-121.

García, F.; Picone, L. y Ciampiti, I. (2014). Fertilidad Suelos y Fertilización Cultivos. Fósforo. (Eds.: Echeverría, H. y García, F.). Ediciones INTA. Buenos Aires. Argentina. pp. 229-264.

García, F.O. (2003). Balance de nutrientes en la rotación: Impacto en rendimientos y calidad de suelo. 2do Simposio de Fertilidad y Fertilización en Siembra Directa. XI Congreso Nacional de AAPRESID. Rosario, Santa Fe, Argentina. 26 al 29 de agosto de 2003. Rosario. Santa Fé. <http://www.profertilnutrientes.com.ar/images/archivos/520.pdf>

García, I. y Dorronsoro, C. (2005). Contaminación del Suelo. Capítulo 11. Contaminación del suelo e impacto ambiental. Capítulo 14 Contaminación por fertilizantes... Eds.: Universidad de Granada. Departamento de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Granada. España. <http://edafologia.ugr.es/conta/tema11/introd.htm>. 10 de agosto de 2011.

Griffin, T.S.; Honeycutt, C.W. y He, Z. (2003). Changes in soil phosphorous from manure application. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67: 645-653.

Gutierrez Boem, F.H.; Scheiner, J.S.; Moyano, J.y Lavado, R.S. (2002). Cambio en la disponibilidad de P del suelo por el agregado de fertilizante. Actas XVIII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Puerto Madryn. Chubut. Abril de 2002. Versión CD.

Haden, V.R.; Ketterings, Q.M. y Kahabka, J.E. (2006). Factors affecting change in soil test phosphorous following manure and fertilizer application. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 71: 1225-1232.

Halvorson, A. y Black, A. (1985). Long-term dryland crop responses to residual phosphorus fertilizer. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 928-933.

Hartikainen, H. (1991). Potencial mobility of accumulated phosphorus in soils as estimated by índices of Q/I plots and by extractant. *Soil Sci.* 152: 204-209.

Hedley, M.J.; Stewart, J.W. y Chahuan, B.S. (1982). Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 970-976.

Higueras, P. y Oyarzun, R. (2001a). Minería y suelo (II). La contaminación del suelo. Capítulo 5. Curso de Minería y Medio Ambiente. Almadén, España.
www.uclm.es/users/higueras/mam/MMAM5.htm. 22 de agosto de 2011

Higueras, P. y Oyarzun, R. (2001b). Contaminantes en el suelo. Mineralogía y Procesos de contaminación de suelos. Capítulo 3. Mineralogía y geoquímica ambiental: Introducción al curso. Eds.: Universidad de Castilla-La Mancha. Almadén, España.
http://www.uclm.es/users/higueras/MGA/Tema03/Tema_03_Suelos_4.htm. 12 de setiembre de 2009.

Holford, I.C.R. (1997). Soil Phosphorus: its measurement, and its uptake by plants. *Aus. J. Soil Res.* 35(2): 227-240.

Holford, I.C.R. y Mattingly, G.E.C. (1976). A model for the behavior of labile phosphate in soil. *Plant and soil.* 44: 219-29.

<http://www.publish.csiro.au/paper/S96047.htm>. 12 de setiembre de 2009.

Karamanos, R.E.; Harapiak, J.T. y Kruger, G.A. (2007). Long-Term P Fertilization Effects on Crop Yields and Soil Phosphorus. *Better Crops* 91 (2): 25-27.

Kuo, S. (1991). Phosphate buffering and availability in soils. *Trends in Soil Sci.* 1: 203-213.

Larsen, S. (1967). Soil phosphorus, *Adv. Agron.* 19: 151-210.

Lee, C.H.; Park, C.Y.; Park, K.D.; Jeon, W.T. y Kim, P.J. (2006). Long-term effects of fertilization on the forms and availability of soil phosphorus in rice paddy. *Chemosphere.* 56(3): 299-304.

Macías Vazquez, F. (1993). Contaminación de suelos: algunos hechos y perspectivas. *Problemática Geoambiental y desarrollo.* Tomo I, pp. 53-74. (Eds.: Sociedad Española de Geología Ambiental y Ordenación del Territorio). Madrid, España.

Mallarino, A.P. y Prater J. (2007). Corn and soybean grain yield, P removal, and soil-test responses to long-term phosphorus fertilization strategies. *Proceedings 19th*

Annual Integrated Crop Management Conference, Ames, Iowa State University. 29-30 de Noviembre de 2007.

Marschner, H. (1995). Mineral nutrition of higher plants. 2nd edition. Academic Press. London. pp. 889.

Martinez, F. y Cordone, G. (2005). Avances en el manejo de la fertilización de cultivos y fertilidad de suelos en el Sur de Santa Fe. Simposio "Fertilidad 2005". IPNI Cono Sur-Fertilizar AC. Rosario, Argentina. 27-28 de Abril. pp. 3-11.

Montoya, J.; Bono, A.; Suarez, A.; Darwich, N. y Babinec, F. (1999). Cambios en el contenido de fósforo asimilable en los suelos del este de la provincia de La Pampa, Argentina. *Ccia. del Suelo*. 17(1): 45-48.

Ozanne, P.G. (1980). Phosphate nutrition of plants. A general treatise. The role of phosphorus in agriculture. (Eds.: Kasawneh, F.E.; Sample, E.C., Kamprath, E.J.). American Society of Agronomy. Madison, Wisconsin. pp. 559-589.

Panigatti, Jose Luis, 2010. Argentina 200 años 200 suelos. Ed. INTA Buenos Aires 345 pp. <http://inta.gob.ar/documentos/argentina-200-anos-200-suelos/>. 25 de noviembre de 2014.

Pote, D.; Lory, J. y Zhang, H. (2003). Does initial P level affect water extractable P response to applied P? *Adv. Envir. Res.* 7: 503-509.

Rasmussen, P.A.; Rickman, R.W. y Klepper, B.L. (1997). Residue and fertility effects on yield of no-till wheat. *Agron. J.* 89: 563-567.

Rojas, C. (2006). Interpretación de la disponibilidad de fósforo en los suelos de Chile. Centro Reg. de Invest. INIA La Platina. <http://www2.inia.cl/medios/biblioteca/serieactas/NR33852.pdf>. 8 de octubre de 2013.

Rubio, G.; Gutierrez Boem, F.H. y Cabello, M.J. (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 Reg. Pampeana. *Infor. Agron.* 35: 5-8.

Sainz Rozas, H. y Echeverria, H.E. (2008). Relevamiento de la concentración de fosforo asimilable en suelos agrícolas de la región pampeana y extra pampeana. XXI Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo “Semiárido: Un desafío para la Ciencia del Suelo”. Potrero de los Funes, San Luis, Argentina. 13-16 de Mayo de 2008.

Salvagiotti, F.; Gerster, G.; Bacigaluppo, S.; Castellarin, J.; Galarza, C.; Gonzalez, N.; Gudelj, V.; Novello, O.; Pedrol, H. y Vallote, P. (2005). Efectos residuales y directos de fósforo y azufre en el rendimiento de soja de segunda. *Ccia del Suelo*. 22(2): 92-101.

Sanyal, S. y De Datta, S. (1991). Chemistry of phosphorus transformations in soil. *Sci. Adv. in Soil*. 16: 1-120.

Sato, S.; Solomon, D.; Hyland, C.; Ketterings, Q.M. y Lehmann, J. (2005). Phosphorous speciation in manure and manure-amended soils using XANES spectroscopy. *Envir. Sci. of Tech*. 39: 7485-7491.

Sharpley, A. (2000). Handbook of Soil Science. Phosphorus availability. (Sumner). CRC Press. Boca Raton, EE.UU. D18-D38.

Six, J.; Paustian, K.; Elliott, E. y Combrink C. (2000). Soil structure and organic matter: I. Distribution of aggregate-size classes and aggregate associated carbon. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64: 681-689.

Smeck, N.E. (1985). Phosphorus dynamics in soils and landscapes. *Geoderma* 36(3-4): 185-199.

Spósito, G. (1994). Chemical equilibria and kinetics in soils. Oxford university press, New York, 268 pp.

Stevenson, F.J.; Cole, M. A. (1986). Cycles of Soil: Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur and Micronutrients. (John Wiley & Sons). ISBN-13: 978-1860941467. New York. pp. 279-333.

Stewart, J. y Sharpley, A. (1987). Soil fertility and organic matter as critical components of production systems. Controls on dynamics of soil and fertilizer phosphorus

and sulfur. (Eds.: Follet, R.; Stewart, J. y Cole, C). SSSA. Spec. Pub. No. 19. SSSA-ASA. Madison, Wisconsin, EE.UU. Cap: 6. 99-119.

Stewart, J. y Sharpley, A. (1987). Soil fertility and organic matter as critical components of production systems. Controls on dynamics of soil and fertilizer phosphorus and sulfur. (Follet, R.; Stewart, J. y Cole, C). SSSA. Spec. Pub. No. 19. SSSA-ASA. Madison, Wisconsin, EE.UU. Cap: 6. 99-119.

Takahashi, S. (2007). Residual Effect of P Fertilizer in a Low-Humic Andosol with Low Extractable P. *Soil Sci. Plant. Anal.* 38(11-12): 1479-1485.

Tate, K.R. (1984). The biological transformation of phosphorus in soil. *Plant and soil.* 76, 245-256.

Tiessen, H. y Moir, J.O. (1993). Soil sampling and methods of analysis. Characterization of available P by sequential extraction. (Carter, M.R). *Canad. Soc. of Soil Sci.* Lewis Publishers. Boca Raton, Florida. pp. 75-86.

Tiessen, H.; Stewart, J.W.B y Cole, C.V. (1984). Pathways of phosphorus transformations in soils of differing pedogenesis. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 853-858

Tisdale, S.L.; Nelson, W. y Beaton, J. (1985). Soil fertility and fertilizers. Macmillan/McGraw-Hill School Publishing Co. 4° ed. New York. Chapter 6, pp. 189-248.

Vazquez, M.; Noellemeyer, E. y Coremberg, P.(1991). The dynamics of different organic and inorganic phosphorus fractions in soils from the south of Santa Fe province, Argentine. *Soil Sci. Plant. Anal.* 22(11-12): 1151-1163.

Vazquez, M.E. (2002). Balance y fertilidad fosforada en suelos productivos de la región pampeana. IPNI Cono Sur. Acassuso, Bs. As., Argentina. *Inform. Agron.* 16: 3-7.

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.

Walkley, A.; Black, T. (1934). An Examination of the Degtjareff Method for Determining Soil Organic Matter, and A Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. *Soil Sci.* 37(1): 29-38.

Webb, J.R.; Mallarino, A.P. y Blackmer, A.M. (1992). Effects of Residual and Annually applied phosphorus on soil test values and yields of corn and soybean. *J. Prod. Agric.* 5: 148-152.

Yin, X. y Vyn, T.J. (2002). Residual Effects of K Placement and Tillage Systems for Corn on Subsequent No-Till Soybean. *Agron. J.* 94: 1112-1119.

Zamuner, E. y Culot, J. (1999). Efecto de la Fertilización en la Capacidad de Sorción de Fósforo. *Invest. Agr.: Prod. Prot. Veg.* 14(1-2): 107-116.

Zhou, M.; Rhue, R.D. y Harris, W.G. (1997). Phosphorous sorption characteristics of Bh and Bt horizons from sandy Coastal Plain Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61: 1364-1369.

ANEXO 1

PASOS PARA LA REALIZACIÓN DE LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE FÓSFORO EN SUELOS.

1. Preparación de la solución madre de KH_2PO_4 para la realización de la isoterma

Solución 600 ppm (SM): pesar 0.3 gramos de KH_2PO_4 en un volumen final de 500 mL.

2. Soluciones de trabajo (ST) para la realización de la isoterma de adsorción de fosfatos en suelo

Para la realización de las ST se procederá a diluir un volumen determinado de la SM (Vi) con una solución de KCl 0,1 M

A. Preparación del electrolito soporte KCl 0,1 M: pesar 22.37 gramos de KCl y llevar a 3000 mL con agua destilada.

B. Preparación de ST en KCl 0,1 M

Punto	ppm de SM	Vi (mL)	Vf (mL)	Dilución	ppm de ST
1	600	5,2	250	1/48	12,5
2	600	10,4	250	1/24	25,0
3	600	15,6	250	1/16	37,5
4	600	20,8	250	1/12	50,0
5	600	26,0	250	1/9,6	62,5
6	600	31,3	250	1/8	75,0
7	600	36,4	250	1/6,9	87,5
8	600	33,3	200	1/6	100,0
9	600	37,7	200	1/5,3	112,5
10	600	41,7	200	1/4,8	125,0
11	600	45,9	200	1/4,4	137,5
12	600	50,0	200	1/4	150,0

3. Preparación del suelo para isoterma de adsorción de fosfatos

Morterear el suelo secado a 105 °C y tamizar para obtener un tamaño de partículas aproximadamente de 2mm. Pesar en 12 tubos secos una masa de 1,000 g.

4. Ajuste de pH de las soluciones iniciales:

Se llevara a pH (con pH-metro) un volumen de ST de acuerdo al número de puntos que tendrá la isoterma. Se estudiara la variación del pH en valores de 4,00; 5,00 (este valor fue el estudiado en la validación del ensayo de adsorción) y 6,00.

Para llevar a pH se utilizaran las siguientes soluciones:

Solución de HCl 1 M: 90 mL de solución comercial y llevar a 1000 mL con agua Destilada

Solución de hidróxido de sodio 1M: pesar 4,000 g de hidróxido de sodio y llevar a 100 mL con agua destilada.

5. Realización de la isoterma de adsorción

Se agregará un volumen de 10,00 mL con volpipeta de cada solución inicial al pH correspondiente, a cada uno de los tubos conteniendo 1,000 g. de suelo, y un tubo rotulado "0" que solo contiene agua destilada con la cual se prepararon las soluciones (blanco de adsorción). Se incuba a temperatura de 303 K, agitando tres a cuatro veces durante 24 hs. Luego se procederá a extraer la fase acuosa para registrar la lectura espectrofotométrica correspondiente previa reacción de Bray-Kurtz conocer la concentración de fosfatos en el equilibrio de adsorción por comparación con una curva de calibrado.

6. Preparación del reactivo de color

A. Solución H_2SO_4 5 N: tomar 28 mL del ácido comercial y llevar a 200 mL con agua destilada.

B. Solución de Molibdato de amonio al 4%: pesar 2 gramos de molibdato de amonio y llevar a 50 mL con agua destilada (como es de difícil disolución en agua, conviene pesar la masa necesaria según el número de muestras, y agregar al volumen correspondiente de H_2SO_4 5 N)

C. Solución de ácido ascórbico al 2%: pesar 2 g de ácido ascórbico y llevar a 100 mL con agua destilada

D. Solución de tartrato doble de potasio y antimonio 0,27%: pesar 0,135 g de tartrato doble de potasio y antimonio y llevar a 50 mL con agua destilada.

A los fines prácticos, se muestra el esquema de preparación de los reactivos, en el orden de agregado de izquierda a derecha, según el número de muestras. El reactivo de color debe tener un ligero color amarillo persistente. En caso de quedar verde DESECHAR.

N° de muestras	H_2SO_4 5 N	Molibdato de amonio al 4%	Ácido ascórbico al 2%	Tartrato doble de potasio y antimonio 0,27%
20	16,68 mL	5 mL	10 mL	1,6 mL
40	33,36 mL	10 mL	20 mL	3,2 mL
80	66,72 mL	20 mL	40 mL	6,4 mL
100	83,40 mL	25 mL	50 mL	8,0 mL

7. Realización de la curva de calibrado de KH_2PO_4 .

	Blanco	T1 (0,1 ppm)	T2 (0,2 ppm)	T3 (0,4 ppm)	T4 (0,8 ppm)
Sol 1 ppm (mL)	-	1	2	4	8
Rvo. Color (mL)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
H ₂ O dest. (mL)	8,4	7,4	6,4	4,4	0,4
Vol. Final (10 mL)	10	10	10	10	10

Preparación de solución madre de KH_2PO_4 1000 ppm: pesar 0,25 gramos de KH_2PO_4 y llevar a 250 mL con agua destilada.

Preparación de solución hija de KH_2PO_4 1 ppm: tomar 50 uL de solución madre de 1000 ppm y llevar a 50 mL con agua destilada..Rango de linealidad de 0-1 ppm

8. Reacción de color para las soluciones iniciales de la isoterma de adsorción

Punto	Rvo. Color (mL)	Vol. ST (uL)	H ₂ O dest (mL)
1	1,6	50	8,4
2	1,6	50	8,4
3	1,6	50	8,4
4	1,6	50	8,4
5	1,6	50	8,4
6	1,6	50	8,4
7	1,6	50	8,4
8	1,6	50	8,4
9	1,6	50	8,4
10	1,6	50	8,4
11	1,6	50	8,4
12	1,6	50	8,4


9. Reacción de color para las soluciones de equilibrio de la isoterma de adsorción

Punto	Rvo. Color (mL)	Vol. ST (uL)	H ₂ O dest (mL)
0	1,6	(*)	8,4
1	1,6	50	8,4
2	1,6	50	8,4
3	1,6	50	8,4
4	1,6	50	8,4
5	1,6	50	8,4
6	1,6	50	8,4
7	1,6	50	8,4
8	1,6	50	8,4
9	1,6	50	8,4
10	1,6	50	8,4
11	1,6	50	8,4
12	1,6	50	8,4

(*) 50 uL del contenido de la fase de equilibrio del punto 0.

10. Lectura espectrofotométrica

La curva de calibrado, las soluciones iniciales y de equilibrio se leen en espectrofotómetro



ANEXO 2

DETERMINACIÓN DE FÓSFORO EXTRAÍBLE: MÉTODO DE BRAY KURTZ.

Principio y aplicación

El fósforo determinado con este procedimiento ha mostrado una estrecha relación con la respuesta de los cultivos. La solución extractiva de fósforo, consiste de una combinación de HCl y NH_4F la cual remueve formas de fósforo ácido solubles como los fosfatos de calcio y una porción de fosfatos de aluminio y de hierro. El NH_4F disuelve los fosfatos de aluminio y de hierro al formar un ión complejo con estos iones metálicos en solución ácida. Finalmente, el fósforo es valorado colorimétricamente, mediante la reacción con el ácido molíbdico, para formar fosfomolibdato de color azul.

Reactivos

1. Solución extractiva (NH_4F 0,03 N en HCl 0,025). En un matraz aforado de 1000 mL se colocan 100 mL de agua destilada y 5 mL de HCl 5N. Separadamente se pesan 1,11 gramos de NH_4F que se disuelven en 100 mL de agua destilada. Se agrega al matraz de 1000 mL y se lleva a volumen con agua destilada.
2. Reactivo de color: preparar en función del número de muestras:

Nº	H_2SO_4 (5 N)	$[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (4 %)	ácido ascórbico	$\text{K}(\text{SbO}) \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (0,27 %)
10	8,34 mL	2,5 mL	0,1 g/5mL	0,4 mL
20	16,68 mL	5 mL	0,2g/10 mL	0,8 mL

3. Solución madre de 1000 ppm de P. Disolver 1,00 g de fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4), en agua y diluirla a un litro. Esta solución contiene y debe guardarse refrigerada en frasco de plástico o de vidrio blando (no Pyrex) para evitar contaminación con arsénico.

Algunos autores recomiendan agregar antes de enrasar 25 ml de H_2SO_4 7 N, lo cual ayudará a su conservación indefinida.

4 Solución de trabajo de 1 ppm de P. Diluir 50 uL de la solución madre de P, y enrasar hasta 50mL con agua destilada en matraz aforado.

Material y equipo

1. Tubos de ensayo.
2. Papel Whatman No. 42.
3. Balanza analítica.
4. Matraces erlenmeyer
5. Espectrofotómetro para hacer lecturas en rango visible.
6. Pipetas volumétricas de 10 ml.
7. Matraces volumétricos de 50 ml.

Procedimiento

1. Pesar 2,5 g de muestra, y colocarla en un matraz erlenmeyer de 125 ml.
2. Adicionar 20 ml de la solución extractora y taponarlo.
3. Agitar la suspensión por 5 min.
4. El extracto se filtra a través de papel Whatman No. 42 u otro de calidad similar. Debe recordarse que algunos papeles filtro pueden contener cantidades altas de fósforo
5. Tomar una alícuota de 2 a 40 ml del extracto, dependiendo de la concentración de P en solución y realizar reacción de color junto con la curva de calibrado

	T1	T2	T3	T4	Muestra
mL de solución de fósforo 1 ppm	1	2	3	4	-
mL de muestra	-	-	-	-	2 (*)
mL Reactivo color	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
mL Agua destilada	7,4	6,4	5,4	4,4	6,4
Volumen final (mL)	10	10	10	10	10
Concentración final (ppm)	0,1	0,2	0,3	0,4	-

(*) Si se sospecha de muestra con alto contenido en fosfatos, tomar alícuota menor.

Lectura $\lambda = 670$ nm, llevando a A=0 con agua destilada.

Cálculo del contenido de fósforo en mg/Kg de suelo seco

ppm P (mg/mL) x 1/d x 20 mL x 10^{-3} L/mL x 1000 g/g de muestra seca

Interpretación de resultados de Fósforo Bray y Kurtz

Los resultados de los análisis de suelos pueden ser interpretados de manera aproximada con el siguiente cuadro.

Clase	mg.Kg⁻¹ de P
Bajo	< 15
Medio	15 - 30
Alto	> 30