

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS



PROYECTO DE TESIS

**ADSORCIÓN DE FÓSFORO EN SUELOS DEL ALTIPLANO NORTE PACEÑO POR
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN**

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTADO POR: Univ. DANIEL OSORIO MACÍAS

TUTOR: Dr. HERIBERTO CASTAÑETA

**TRIBUNALES: Lic. HANS SALM (†)
Dr. WALDO YAPU**

**LA PAZ – BOLIVIA
2011**



*El presente trabajo es dedicado a
Quien en vida fue un amigo y un gran ejemplo
a seguir Lic. Hans Salm O.*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar deseo agradecer a Dios y a la vida por permitirme realizar mis sueños, que abarcan desde la ciencia, pasando por el arte y la filosofía, hasta el concepto de la magia oculta.

Doy gracias a toda mi familia en Bolivia y fuera de ésta, sin su paciencia y apoyo no podría haber alcanzado esta meta.

Por otro lado, deseo agradecer enormemente a mi Tutor el Dr. Heriberto Castañeta, quien habiendo sido jefe de la carrera de Ciencias Químicas durante la ejecución de esta obra, siempre hizo un espacio y estuvo a mi disposición para que el trabajo pueda completarse convenientemente.

A mis tribunales, al Dr. Waldo Yapú y al Lic. Hans Salm (†), ya que sin su amistad, experiencia y conocimiento, esta investigación no hubiera sido la misma.

También debo agradecer a las siguientes personas, que en el momento me colaboraron de alguna forma en la realización de esta tesis: Lic. Boris Valdivia, Lic. Mauricio Ormachea, Dr. Mauricio Peñarrieta, Lic. Oswaldo Ramos y Lic. Rodrigo Villagomez.

Y por último debo agradecer a mi pareja, Daniela Franco, quien siempre estuvo a mi lado, tanto en la parte técnica como en la sentimental.

INDICE GENERAL

CAPITULO 1.....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO 2.....	2
2.1 Objetivo General.....	2
2.2 Objetivos Específicos	2
CAPITULO 3.....	3
MARCO TEÓRICO	3
3.1 Formas en las que está resente el Fosforo en los Suelos	3
3.1.1 Fósforo Labil.....	3
3.1.2 Fósforo no Labil.....	3
3.1.3 Fósforo Total del Suelo.....	3
3.1.4 Fósforo Inorgánico.....	4
3.1.5 Fósforo Orgánico	4
3.1.6 Fosfatos de Hierro y Aluminio	5
3.2 Distribución Geográfica de los Suelos con Alta Fijación de Fósforo	5
3.3 Procesos de Transformación del Fósforo	7
3.3.1 Ciclos Biogeoquímicos.....	7
3.3.2 Ciclo Global del Fósforo.....	7
3.3.3 Ciclo del Fósforo en Suelos	8
3.3.3.1 Revisión del Ciclo del Fósforo en el Suelo y sus Transformaciones.....	8
3.3.4 Movimiento y Movilidad de Fósforo en Suelos	10
3.4 Reacciones del Fósforo con los Minerales del Suelo	10
3.4.1 Reacciones de Intercambio Iónico.....	10
3.4.1.1 Intercambio Aniónico y Catiónico.....	11
3.4.1.2 Proceso de Intercambio Iónico	11
3.4.1.3 Selectividad del Intercambio Iónico	12
3.4.2 Adsorción.....	12
3.4.2.1 Adsorción de Aniones.....	12
3.4.2.2 Quimisorción de Aniones sobre Minerales con Carga Variable.....	12
3.4.2.3 Desorción de Aniones.....	15
3.4.2.4 Complejos Ternarios.....	16
3.5 Reacciones de Precipitación	17

3.5.1 Teoría de Precipitación	18
3.5.2 Precipitación del Fosfato	19
3.6 Absorción de Fósforo por las Plantas	21
3.7 Fijación del Fósforo.....	22
3.7.1 Mecanismo de la Fijación del Fósforo.....	22
3.7.1.1 Fijación del Fosfato en Suelos Ácidos.....	24
3.7.1.2 Fijación del Fosfato en Suelos Alcalinos.....	25
3.7.2 Factores que Afectan la Cantidad de Fósforo Fijado.....	26
3.7.2.1 Contenido de Arcilla.....	26
3.7.2.2 Mineralogía de las Arcillas	26
3.7.2.3 Aluminio Intercambiable	26
3.7.2.4 Materia Orgánica.....	27
3.7.2.4.1 Reacción del Fósforo con la Materia Orgánica.....	27
3.7.2.4.2 Factores Biológicos.....	27
3.7.2.5 Efecto del pH.....	28
CAPITULO 4.....	30
MÉTODOS PARA LA ESTIMACIÓN DE FIJACIÓN DE FÓSFORO POR ISOTÉRMAS DE ADSORCIÓN.....	30
4.1 Ecuaciones Utilizadas para el Caso de Elementos Fijados.....	31
4.1.1 Ecuación de Langmuir	32
4.1.2 Ecuación de Freundlich	33
4.1.3 Ecuación Combinada Langmuir-Freundlich.....	34
CAPITULO 5.....	35
DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN (MÉTODO FOX KAMPRATH)	35
CAPITULO 6.....	37
CINÉTICA QUÍMICA SOBRE LA ADSORCIÓN DE FÓSFORO EN SUELOS.....	37
6.1. Ecuación de Primer Orden.....	38
6.2. Ecuación de Segundo Orden.....	38
6.3. Ecuación de Elovich:	38
6.4. Ecuación de Freundlich Modificada:	39
CAPITULO 7.....	40
ÁREA DE ESTUDIO	40
7.1 Localización y Características de la Zona de Estudio	40

7.1.1 Ubicación y Extensión	40
7.1.2 Características Geológicas de la Zona. (Sedimentos Lacústricos Aluviales).....	42
7.1.2.1 Sistema Cuaternario.....	42
7.1.3 Fisiografía del Altiplano	43
7.1.3.1 Altiplano Norte	43
7.1.3.2 Altiplano Centro	43
7.1.3.3 Altiplano Sur.....	43
7.1.4 Hidrología	43
7.1.5 Clima.....	44
7.1.5.1 Influencia del Lago Titicaca sobre las Precipitaciones.....	44
7.1.6 Vegetacion	45
7.1.7 Suelos.....	45
CAPITULO 8.....	46
PARTE EXPERIMENTAL	46
8.1 Metodología de Muestreo	46
8.1.1 Descripción de la Zona de Muestreo	47
8.2 Época de Muestreo.....	47
8.3 Caracterización de Suelos.....	47
8.3.1 Textura	47
8.3.2 Determinación de pH.....	47
8.3.3 Determinación de Materia Orgánica.....	47
8.3.4 Determinación de Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ Y Mg ²⁺ Solubles e Intercambiables.....	48
8.3.5 Determinación de Fósforo Asimilable.....	48
8.3.6 Determinación de Hierro Total.....	48
8.4 Difracción de Rayos X.....	48
8.4.1 Tratamiento de las Muestras Orientadas.....	48
8.4.2 Fluorescencia de Rayos X.....	49
8.5 Determinación de Isotermas de Adsorción (Metodo Fox Kamprath).....	49
8.6 Cinética de Adsorción Química.....	49
8.7 Modelado Matemático para la Determinación de Isotermans de Adsorción y la Cinética de Adsorción.....	49
CAPITULO 9.....	50
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	50
9.1 Caracterización de Suelos.....	50

9.1.1 Textura.....	50
9.1.2 Determinación del pH.....	52
9.1.3 Cationes de Cambio, Materia Orgánica, Fosforo Asimilable y Hierro Total	53
9.1.3.1 CIC (Capacidad de Intercambio Catiónico).....	53
9.1.3.2 Aluminio e Hidrógeno Intercambiable	54
9.1.3.3 Bases Cambiables	55
9.1.3.4 Materia Orgánica	55
9.1.3.5 Fósforo Asimilable	56
9.1.3.6 Hierro Total.....	56
9.1.4 CIC y Arcillas Determindas por Difracción de Rayos X.....	56
9.2 Difracción de Rayos X.....	58
9.2.1 Muestra: Chua-Cocani	58
9.2.2 Muestra: Huarina	59
9.3 Fluorescencia de Rayos X.....	60
9.3.1 Muestra: Chua-Cocani	60
9.3.1.1 Elementos Detectados (Estimación de Contenidos).....	60
9.3.2 Muestra: Huarina	61
9.3.2.1 Elementos Detectados (Estimación de Contenidos).....	61
9.4 Muestras Tratadas	62
9.4.1 Muestra: Chua-Cocani	62
9.4.2 Muestra: Huarina	63
9.5 Isotermas de Adsorción	64
9.6 Cinética de Adsorción.....	77
CAPITULO 10.....	91
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	91
10.1 Conclusiones.....	91
10.2 Recomendaciones	92
11. BIBLIOGRAFIA	94
ANEXOS	98
ANEXO I. Fotografías de Muestreo.	
ANEXO II y IIB. Descripción de los Perfiles de los Suelos (Chua Cocani y Huarina).	
ANEXO III. Curvas de Adsorción de Fósforo en Función al Tiempo y Modelos Ajustados.	
ANEXO IV. Cálculos de Porcentaje de Fijación de Fósforo.	
ANEXO V. Tratamiento de Datos Analíticos y Análisis Estadístico.	
ANEXO VI. Datos Espectrofotométricos y Cálculos de Adsorción.	

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

Bolivia es un país cuyas demandas sociales hacen que el desarrollo económico sea un imperante que debe resolverse acuciosamente y bien sabemos que la agricultura es un contribuyente esencial para este cometido. Para un mejor desarrollo agrícola se requiere conocer la calidad de los suelos, realizando estudios y ensayos con la finalidad de elevar o mejorar la productividad de los mismos, tomando en cuenta la disponibilidad de los nutrientes y el manejo sostenible de este recurso que determinará a la vez, las limitaciones que estos posean y la manera de cómo debemos encarar la problemática.

El altiplano paceño, presenta algunas limitaciones en la producción agrícola por sus características climáticas y edáficas, ya que la mayoría de estos suelos presentan problemas de fertilidad. Los nutrientes de los suelos, tales como fósforo, N y K, se constituyen en los elementos más importantes en el desarrollo de los cultivos, por lo que resulta muy importante calcular los niveles de fijación fosfórica y evaluar los factores que afectan negativamente la disponibilidad del fósforo; en este sentido, la fijación del fósforo es entendida como la transformación de fosfatos solubles añadidos al suelo en formas insolubles, donde el fósforo inorgánico con carga negativa puede formar rápidamente compuestos no lábiles, no siendo asimilados por las plantas.

El presente trabajo de investigación, contribuye al conocimiento de los suelos de la región cercana al lago Titicaca, específicamente en los alrededores de la población de Huarina y Chua Cocani, con un estudio de fijación de fósforo mediante la obtención de isotermas de adsorción, determinando las características y propiedades que más influyen en los procesos de equilibrio adsorción – desorción, estableciendo la presencia de los principales minerales y realizando un estudio acerca de la cinética de adsorción del fósforo en ambos suelos.

Los resultados obtenidos permitirán apreciar los porcentajes de fijación de fósforo en dichos suelos, acompañado de datos de caracterización general y los minerales mayoritarios presentes. A partir de estos resultados se podrán tomar las decisiones correspondientes para el buen uso de los mismos. Además, las experiencias realizadas durante el desarrollo del proyecto, se podrán aplicar como referencia metodológica para el estudio de cualquier tipo de suelos que considere al elemento fósforo como un macronutriente esencial en el cálculo de la producción vegetal.

CAPITULO 2

2.1 OBJETIVO GENERAL

- Realizar un estudio de adsorción de fósforo mediante isothermas de adsorción en muestras de suelos de dos regiones circundantes al lago Titicaca ubicadas en el altiplano Norte del Departamento de La Paz.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar una caracterización general de los suelos determinando las propiedades que más influyen en los procesos de equilibrio adsorción – desorción, como el pH, textura, materia orgánica, capacidad de intercambio y principales cationes.
- Comparar los valores de caracterización de suelos en ambas regiones de muestreo e interpretar resultados.
- Realizar una determinación estructural de los principales minerales presentes en los suelos mediante la técnica de difracción de Rayos X.
- Realizar la cinética de adsorción del fósforo por parte de los suelos estudiados.

CAPITULO 3

MARCO TEÓRICO

3.1 FORMAS EN LAS QUE ESTÁ PRESENTE EL FOSFORO EN LOS SUELOS

Las formas en que se encuentra el fósforo en los suelos se pueden clasificar en dos grandes grupos: orgánicos e inorgánicos¹. Los compuestos orgánicos del fósforo dan origen a enlaces estéricos y el resto puede ser reemplazado por cationes. (fosfolípidos, ácidos nucleicos, fosfatos metabólicos, fosfoproteínas, fosfatos del ácido inositohexafórico ó inositol). En los inorgánicos, los iones hidrogeno del fósforo total se reemplazan por cationes formando sales en el suelo (fosfatos de hierro y aluminio, fosfatos de calcio apatítico y no apatítico, fósforo fácilmente reemplazable, fósforo inerte).

Se definen algunos términos de las formas en que se encuentra el fósforo (P) en suelos²:

3.1.1 FÓSFORO LABIL

Son iones del ortofosfato (H_2PO_4^- y HPO_4^{2-}) adsorbidos en las superficies minerales de los suelos. Estos iones al presentar altos niveles de disociación se constituyen en un fragmento del fósforo total que rápidamente puede ser absorbido por las plantas.

3.1.2 FÓSFORO NO LABIL

Es la porción de fósforo que queda adsorbido y que no se libera prontamente, además de no estar disponible para las plantas (no biodisponible).

3.1.3 FÓSFORO TOTAL DEL SUELO

Cuando nos referimos al fósforo total, se puede afirmar que éste proviene de la disgregación de la roca madre (roca fosfórica) y que se encuentra bajo una forma mineral y orgánica en cantidades que varían según la naturaleza de las rocas, fauna y flora microbiana de los suelos³.

La concentración del fósforo total de la superficie de los suelos varia aproximadamente entre 0.02% y 0.10% en la mayoría de los mismos, del cual 50 a 75% del P es inorgánico, aunque el porcentaje real puede variar extensamente³.

El fósforo total tiene un interés relativo dado que en su mayor parte es insoluble y las plantas no pueden utilizarlo directamente. No obstante proporcionan una indicación sobre las reservas potenciales.

Se determinó que la concentración de fósforo total y la altitud de la zona se relacionan en forma directa debido a la actividad microbiana, clima y grado de meteorización⁴.

También existen muchos factores que inciden en el contenido de fósforo total en los suelos entre los cuales podemos citar⁵:

- (1). Material parental del suelo del cual se deriva.
- (2). Grado de intemperización del suelo.
- (3). Condiciones climáticas y en adición fertilización, erosión y cosecha.

3.1.4 FÓSFORO INORGÁNICO

Dentro las formas de fósforo inorgánicas se tiene formas químicas bien definidas como fosfatos cálcicos: monocálcico $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, dicálcico CaHPO_4 , sus formas hidratadas: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, y apatitas hidroxidadas y fluoradas: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$; fosfatos aluminicos y variscita ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), fosfatos férricos o ferrosos, vivianita $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, y estingita $\text{FePO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ y algunos otros fosfatos complejos de menor importancia. Por otro lado, se deben considerar formas químicas no bien definidas, cristalinas o amorfas, como los fosfatos adsorbidos o partículas de arcilla, hidróxidos, materia orgánica y los ocluidos en hidróxidos de Al y Fe a través de su proceso de cristalización y crecimiento.

La fuente original de todo el fósforo (complejos de hierro, fosfatos de aluminio, fósforo adsorbido en las partículas de arcilla, etc.) es la apatita.⁵ Y la solubilidad de todas éstas formas de fósforo así como de las formas orgánicas, son extremadamente bajas y sólo pequeñas fracciones de fósforo del suelo están en solución en cualquier momento.

Analizando los fosfatos inorgánicos por el método Chang y Jackson, se ha podido establecer que la distribución de los mismos depende del grado de meteorización de los suelos. En suelos no desarrollados predominan los fosfatos cálcicos, en los medianamente desarrollados se presentan proporciones balanceadas de sus diferentes formas y en los suelos maduros predominan los fosfatos de hierro o fluorados.⁶

El fósforo inorgánico de los suelos se presenta principalmente bajo las formas de hidroxapatita, cloro-apatita y flúor-apatita, encontrándose también bajo las formas de ortofosfato de hierro y aluminio como la varicita y la estingita formados durante la génesis del suelo³.

3.1.5 FÓSFORO ORGÁNICO

El porcentaje de fracción orgánica del fósforo total del suelo es variable y está representado por estructuras extremadamente complicadas y poco conocidas, su importancia estriba en el hecho de constituir una importante fuente de reserva de fósforo para las plantas.

Todo el carbono, nitrógeno y parte del azufre del suelo en formas orgánicas proceden de fuentes atmosféricas, en cambio el fósforo orgánico proviene casi en su totalidad del fósforo inorgánico del suelo y del suministro de los fertilizantes.⁷ Además no se tiene conocimiento de que las plantas absorban compuestos orgánicos de la reserva natural del suelo. Puede considerarse que el paulatino aumento del fósforo orgánico es una consecuencia del aumento de la materia orgánica.

El fósforo orgánico puede variar entre 2.6% y 75% del fósforo total. Otros autores aumentan el límite superior a 80%.⁸ Y la contribución de éste mismo puede llegar hasta el 86% del fósforo total, especialmente en suelos tropicales.⁹

Los datos obtenidos en el Amazonas confirman que el fósforo orgánico representa la mayor reserva, hasta un 78% en el perfil de la selva⁹. Por otro lado, se sabe que en algunos suelos volcánicos Almirales de Costa Rica, el fósforo orgánico constituye el 77% del fosforo total⁸. Posiblemente, una de las causas principales de esta acumulación sea la acidez de los suelos que interfieren con la mineralización del fósforo.

Se encontró que en el valle central de Cochabamba el fósforo orgánico es mucho menor que el fósforo inorgánico³. Asimismo, la concentración de fósforo orgánico en suelos del Chaco (Abapó-Izozog), es bajo en relación a la de fósforo inorgánico. La poca concentración de los fosfatos orgánicos en estos suelos es atribuible al contenido de materia orgánica, al régimen de temperatura que impera en la zona y a la textura del suelo¹⁰.

3.1.6 FOSFATOS DE HIERRO Y ALUMINIO

Chang y Jackson, Alban y otros citados por Fassbender¹¹, indican el predominio de las formas de hierro y aluminio en suelos tropicales húmedos. Manifiestan además que el proceso de la acidificación, que es una consecuencia de la meteorización, favorece la transformación de los fosfatos cálcicos en los de aluminio y hierro; también indica que a pH bajos aumentan la solubilidad y la velocidad de disociación de los fosfatos cálcicos, la lixiviación del calcio, la actividad de cationes de hierro y aluminio. Otros procesos pedogenéticos, como la cristalización y el crecimiento de los hidróxidos a partir de sus formas amorfas, determinan que a grados más avanzados de meteorización aumenta la predominancia de fosfatos de hierro y aluminio.

En algunos análisis realizados en la ciudad de Cochabamba se determinó correlaciones negativas para el fosfato de hierro y aluminio, es decir que a medida que el pH aumenta, disminuye estas cantidades de fósforo³. También se encontró en los suelos del valle central de Cochabamba que a pH menores de 6.5 los fosfatos de hierro y aluminio fueron mayores que los de calcio³.

Los fosfatos de aluminio predominan sobre los fosfatos de hierro en los pisos montano bajo a montano, o a lo sumo, se presenta un equilibrio entre las dos formas. Al pasar al piso subtropical, el fosfato de hierro predomina sobre el fosfato de aluminio y en los suelos de piso subtropical ésta preponderancia se acentúa⁴. Ésta situación implica que conforme se incrementan los agentes de meteorización aumenta la importancia de los fosfatos de hierro, disminuyendo la de los aluminicos.

3.2 DISTRIBUCIÓN GEOGRÁFICA DE LOS SUELOS CON ALTA FIJACIÓN DE FÓSFORO

Los suelos ácidos fijan grandes cantidades de fósforo en el suelo, de textura media a fina en cuyos casos se presentan grandes cantidades de óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio¹²; aunque la fijación de fósforo no es un criterio para la clasificación taxonómica de los suelos, existe un amplio grupo de suelos que tienen alta capacidad de fijación: Entre ellos,

los órdenes de oxisoles y ultisoles, el suborden Andepts y ciertamente los alfisoles e inceptisoles que tienen oxidación.

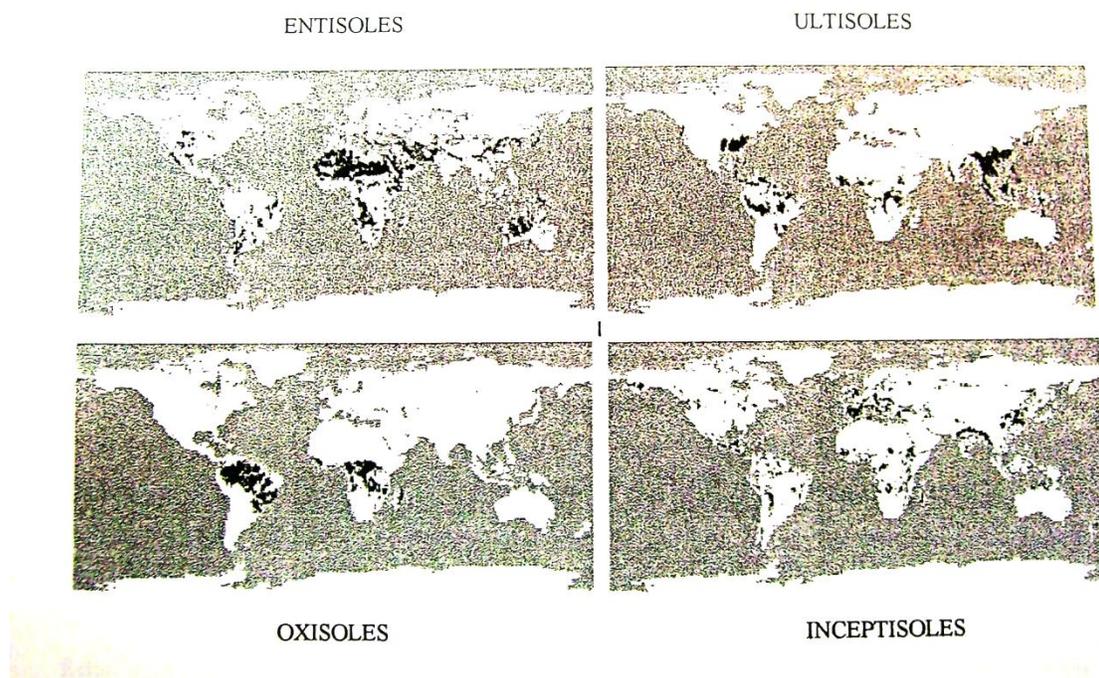


Fig. 1 Distribución mundial de suelos¹².

Los suelos de orden oxisol fijan altas cantidades de fósforo debido a su gran cantidad de sesquióxidos generalmente en suelos de textura media a fina, estos suelos también son conocidos en el sistema de clasificación del Brasil como Latosoles: los óxisoles ocupan grandes superficies de suelos geomórficos como la Guayana y el Brasil, así como la parte de África Central. Estos son los clásicos suelos tropicales con altas cantidades de óxidos cristalinos amorfos de Hierro y Aluminio¹³.

El fósforo puede ser fijado como fosfatos de hierro y aluminio dependiendo del contenido relativo de estos elementos y del pH del suelo; en los ultisoles también se produce alta fijación de fósforo al ser ricos en sesquióxidos arcillosos conocidos como suelos padzólicos rojo amarillentos, acrisoles y districo nitosoles; estos son caracterizados por la presencia de un horizonte arcilloso con baja saturación de bases¹³.

Hay muchos ultisoles con capa superficial arenosa que no fijan grandes cantidades de fósforo, pero muchos de ellos han sufrido efectos erosivos, exponiendo así el horizonte arcilloso rico en sesquióxidos que presenta gran capacidad de fijación de fósforo. Los ultisoles ocupan grandes áreas del sur de los Estados Unidos, México, América Central, Bolivia, Paraguay y Brasil. Como el caso de los óxisoles existen áreas extensas de los ultisoles en los trópicos de bosque cubierto y sabana, donde la fijación de fósforo es la mayor limitante para la producción óptima en suelos con textura media a fina.

3.3 PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DEL FÓSFORO

3.3.1 CICLOS BIOGEOQUÍMICOS

La biogeoquímica es el estudio del control biológico sobre la química del ambiente y la regulación geoquímica de los sistemas ecológicos y sus funciones¹⁴. Los ciclos biogeoquímicos son procesos naturales cerrados, debido a los átomos de C, H, O, N, S, Fe, y otros metales traza de origen inorgánico que se incorporan a los organismos. Estos mismos átomos son aportados por los organismos vivos para formar parte de la materia inorgánica.

Por otro lado, los ciclos biogeoquímicos envuelven intercambios continuos de químicos entre la biota y su ambiente físico dentro del ecosistema, elementos que cambian de orgánico a inorgánico. La escala espacial es generalmente pequeña, envuelve la capacitación de la planta y el retorno de nutrientes a la misma área.

3.3.2 CICLO GLOBAL DEL FÓSFORO

El ciclo global del fósforo es único entre los mayores ciclos biogeoquímicos de elementos, debido a que no presenta compuestos gaseosos significantes¹⁵. (Ver Figura 2).

El potencial redox de la mayoría de los suelos es muy alto como para permitir la producción de gas fosfina (PH_3). Excepto bajo condiciones locales muy específicas. El flujo global del fósforo en fosfina es probablemente menor a $<0.04 \times 10^{12}$ g P/año. El flujo de P a través de la atmósfera del polvo del suelo y el rocío del mar es 1×10^{12} g P/año, siendo también mucho más pequeño que otras transferencias en el ciclo global del P. Aún cuando se sabe que una contribución significativa al suministro de P disponible está depositado en algunos bosques tropicales y en el mar abierto.

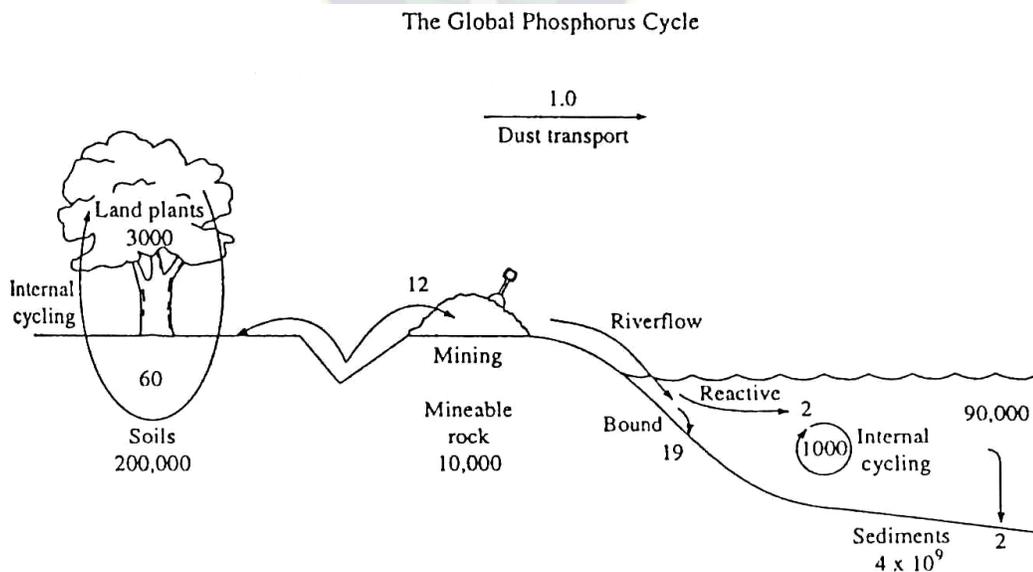


Fig.2 Ciclo global del fósforo. Cada flujo está mostrado en unidades de 10^{12} g P/año¹⁵.

La mayor fuente de P reactivo en el ciclo global del P no es producida por reacciones microbianas, siendo distinta a las transformaciones en el ciclo global del nitrógeno. Aproximadamente todo el P en ecosistemas terrestres es originalmente derivado de la meteorización de minerales de fosfatos de calcio, especialmente la apatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{OH}]$. La transpiración de raíces y las microrizas pueden incrementar la velocidad de la meteorización de la roca sobre la tierra, pero no hay proceso equivalente a la fijación de nitrógeno, que pueda producir drásticos incrementos en la disponibilidad de P para las plantas en hábitats deficientes en P.

El contenido de P en la mayoría de las rocas no es alto, y en la mayoría de los suelos solo una pequeña fracción del P total está disponible a la biota. Por ambos, tierra y mar, la biota persiste como resultado de un buen resultado de reciclación en formas orgánicas. El flujo de mayor importancia de P en su ciclo ácido global es llevado por los ríos, los cuales transportan 21×10^{12} g P/año al mar. Solo acerca del 10% de este flujo es potencialmente disponible para la vida marina; el resto está fuertemente ligado a las partículas del suelo que son rápidamente sedimentadas sobre la roca continental subyacente. El producto de solubilidad de la apatita está aproximadamente alrededor de 10^{-58} , así que a un pH del agua marina igual a 8 (pH=8) la concentración del fósforo en equilibrio con la apatita podría ser de 10^{-8} M. Por tanto, formas orgánicas y coloidales de P mantienen su concentración en exceso pero en equilibrio con respecto a la apatita, así la cantidad de P contenido en lo profundo de los océanos es bajo, pero el amplio volumen de mar da mérito a un substancial cúmulo de P, y el tiempo total de residencia para el P reactivo en el océano es de aproximadamente 25.000 años.

El continuo movimiento de depósitos de P orgánico en la superficie de los océanos se da en un pequeño periodo de tiempo específico, aproximadamente el 90% del fósforo es tomado por la biota marina y regenerada en la superficie de los océanos, mientras que la mayoría del resto es mineralizada en las profundidades del mar, por ello el fósforo es depositado en los sedimentos de los océanos, los cuales contienen grandes cúmulos de fósforo cerca de la superficie de la tierra. Acerca de 2×10^{12} g P/año están adheridos a sedimentos del mar abierto, aproximadamente equivalente al P reactivo liberado al océano por los ríos. Sobre una escala de tiempo de cientos de millones de años, esos sedimentos son levantados y expuestos a la meteorización de la roca, completando el ciclo global. Hoy en día la mayoría del P en los ríos es derivado de la meteorización de rocas sedimentarias, y esto representa al P que ha hecho al menos un viaje completo a través del ciclo global.

En muchas áreas humanas se tiene que aumentar la disponibilidad de P utilizando roca fosfórica, mineral que puede ser usado como fertilizante. Muchos de los depósitos económicos de fosfato son encontrados en rocas sedimentarias de origen marino, es así que la actividad minera directamente aumenta el movimiento del ciclo global del fósforo.

3.3.3 CICLO DEL FÓSFORO EN SUELOS

3.3.3.1 REVISIÓN DEL CICLO DEL FÓSFORO EN EL SUELO Y SUS TRANSFORMACIONES

Las concentraciones de P en las soluciones del suelo están ampliamente controladas por la mineralización e inmovilización de fósforo orgánico, adsorción - desorción y precipitación y/o disolución del fósforo inorgánico. Mineralización es cuando se libera fósforo orgánico

a la solución, e inmovilización es la conversión de fósforo orgánico a fósforo inorgánico en la solución. Los microbios del suelo requieren fósforo para su actividad y crecimiento, si los materiales orgánicos que ellos oxidan para generar energía contienen menos fósforo del requerido, los microbios inmovilizarán al fósforo de la solución. En cambio si los materiales orgánicos contienen más que el fósforo necesario, los microbios mineralizan el fósforo de la solución. Los factores que influyen la mineralización del fósforo y la inmovilización incluyen la cantidad de fósforo orgánico, las relaciones Carbono/Fósforo (C:P) y Nitrógeno/Fósforo (N:P) de materiales orgánicos, la temperatura, humedad, aireación, pH, intensidad de cultivo, y fertilización de P¹⁶.

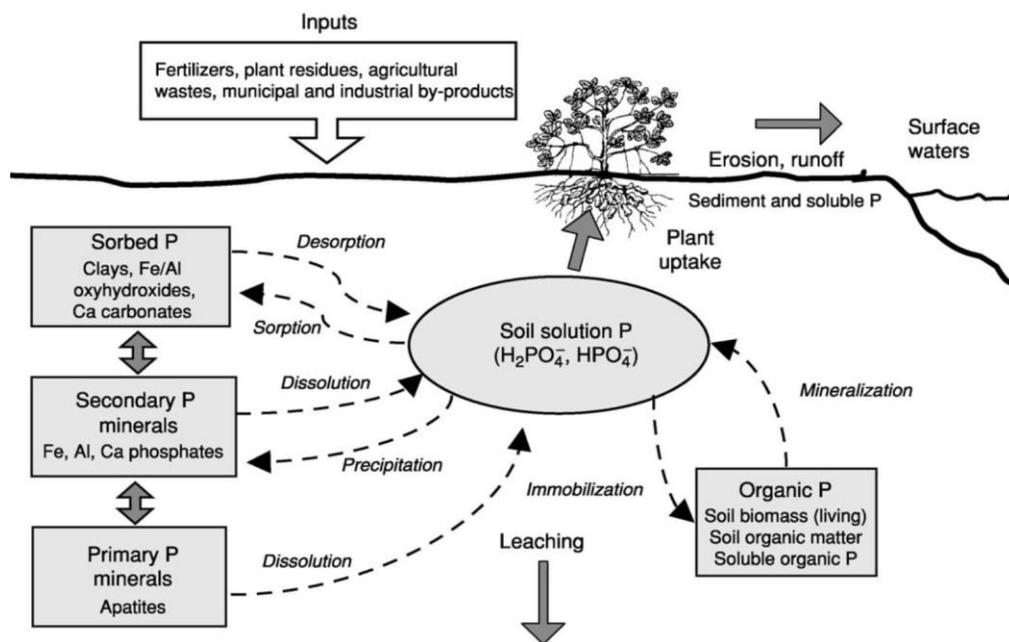


Fig.3 Ciclo del fósforo en el suelo¹⁶.

Cabe recordar que la adsorción es el enlazamiento químico del fósforo a las superficies de los minerales, y que la desorción es la liberación de fósforo de esas superficies. Superficies cargadas positivamente de arcillas, y minerales de Fe, Al, y Ca atraen iones de ortofosfato (H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻) de la solución, los cuales son adsorbidos a la superficie por intercambio con grupos OH₂ y OH. Cuando el fósforo está enlazado a través de un enlace P-O-metal es considerado lábil y puede ser rápidamente desorbido de la superficie a la solución. Con dos enlaces P-O-metal, se forma un anillo estable de seis miembros, siendo la desorción más difícil y el fósforo es considerado no lábil¹⁶.

Las reacciones de disolución y precipitación son controladas por la solubilidad de los minerales secundarios, siendo las más comunes Al-P, Fe-P, y Ca-P. La solubilidad del mineral representa la concentración de sus iones minerales que pueden ser mantenidos en equilibrio en la solución. Cuando la concentración del fósforo en solución es mucho más grande que la soportable por la solubilidad de los minerales químicos, la solución de fósforo precipitará con metales catiónicos (Al, Ca, Fe), y formaran minerales de fósforo.

Cuando la concentración de fósforo en solución es menor que la solubilidad de los químicos minerales, los minerales de fósforo se disuelven en la solución. Las propiedades físicas y químicas que influyen la adsorción - desorción de fósforo y las reacciones de disolución y/o precipitación incluyen la naturaleza y la cantidad de minerales en el suelo, el pH del suelo, los efectos de los cationes y aniones, la cantidad de fósforo saturable del suelo, materia orgánica, reacciones de tiempo y temperatura, estado de oxidación-reducción del suelo, y prácticas de fertilización de fósforo.

3.3.4 MOVIMIENTO Y MOVILIDAD DE FÓSFORO EN SUELOS

El fósforo del suelo puede moverse de tres maneras: (i) por transporte de las plantas a través de sus raíces y de la biota del suelo, (ii) por flujo de masa con el movimiento del agua, y (iii) por difusión descendente a un gradiente de concentración. De los tres mecanismos, el transporte por organismos vivos, especialmente las raíces de las plantas son los que tienen mayor influencia en la redistribución del P en suelos. Mientras que la actividad de la biota del suelo mayormente inicia una distribución al azar, el crecimiento de la vegetación trae consigo un movimiento unidireccional agotando el P del suelo a través de la toma de las raíces en una zona de 20 a 60 cm bajo la superficie. Si bien el movimiento del P por flujo de masa forma solo una pequeña fracción del P tomado por las raíces de las plantas, la lixiviación puede explicar al rededor de la mitad de la pérdida del agotamiento de P en esa zona de suelo. Se cree que ambas formas de P inorgánicas y orgánicas son lixiviadas debido a la infiltración de aguas ¹⁷.

3.4 REACCIONES DEL FÓSFORO CON LOS MINERALES DEL SUELO

Brevemente se puede decir que el suelo y aún sus minerales en forma aislada poseen en sus superficies grupos de naturaleza muy heterogénea que son capaces de sorber iones fosfato con mayor o menor energía. A la concentración que se encuentra el fósforo en el suelo la naturaleza de porción es fundamentalmente química. El problema resulta extremadamente intrincado ya que en la solución del suelo no solo existen iones del ácido ortofosfórico sino también iones complejos diversos que yacen en la superficie. Por otra parte, existe la competencia de otros iones en solución por estos grupos de superficie. De este modo, el equilibrio entre el fósforo en solución y el ligado a la matriz del suelo, que es de fundamental importancia en la absorción de este elemento por los vegetales, está gobernado por factores poco conocidos. ¹⁸

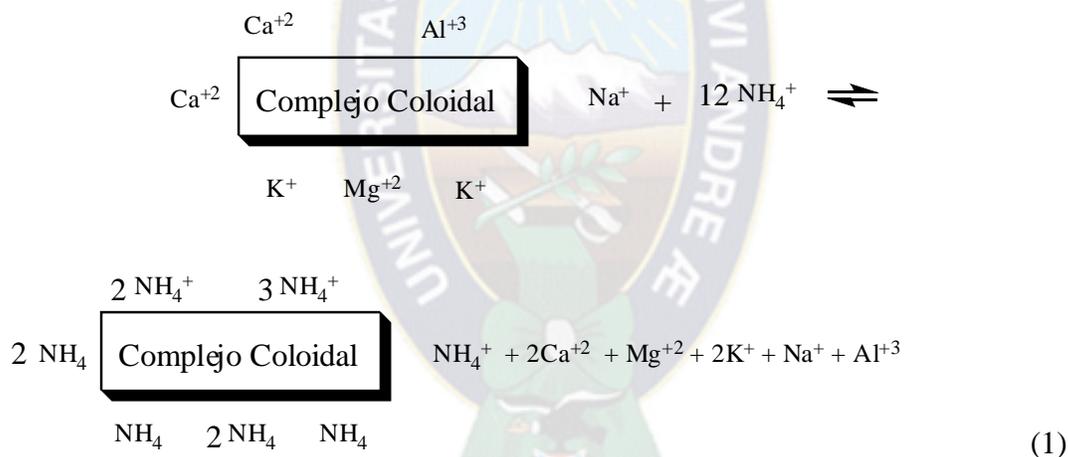
3.4.1 REACCIONES DE INTERCAMBIO IÓNICO

Los coloides del suelo tienen dos propiedades básicas que los hacen químicamente activos: una amplia área de superficie y una carga eléctrica en dicha superficie. Debido al requisito de electroneutralidad, esta carga eléctrica superficial debe ser balanceada por una igual cantidad de carga opuesta. En términos generales el intercambio iónico se refiere a un intercambio balanceado entre iones de carga opuesta en la superficie de los coloides de suelos y los iones dentro la solución ¹⁹.

3.4.1.1 INTERCAMBIO ANIÓNICO Y CATIONICO

La carga sobre superficies de óxidos minerales y bordes de arcillas minerales puede tener carga negativa y positiva, generando una capacidad de intercambio catiónico (CIC), o una capacidad de intercambio aniónica (CIA) respectivamente y dependiendo del pH ²⁰. La capacidad de intercambio aniónico se da a pH bajos, donde la adsorción de iones H⁺ resulta en una carga positiva sobre la superficie de los minerales. La carga positiva debe ser balanceada por una cantidad igual de aniones como Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, etc. Como resultado, suelos donde predominan este tipo de superficies retendrán aniones a bajo pH y potencialmente alterarán su comportamiento en términos de lixiviación y disponibilidad para la toma de nutrientes por las plantas. En contraste, suelos en donde predominan las cargas negativas no retendrán aniones, y por tanto ellos están rápidamente disponibles para la lixiviación y el uso de las plantas.

A altos pH, las superficies de los óxidos estarán negativamente cargadas debido a la adsorción de OH⁻ (o disociación del H⁺) presentando capacidad de intercambio catiónico CEC que debe ser balanceada por cationes como K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺. Se puede escribir a continuación la naturaleza de la reacción de intercambio catiónico donde existe una desadsorción de los cationes cambiables debido a la adición de NH₄ACO:



3.4.1.2 PROCESO DE INTERCAMBIO IÓNICO

El intercambio iónico se refiere a un balance de intercambio electrostático entre iones opuestos sobre las cargas superficiales de las partículas de los suelos y otros iones de la solución del suelo, los cuales deben seguir las siguientes características ²¹:

- Un proceso reversible.
- Un proceso de difusión controlado por la etapa determinante de la velocidad de reacción de un ión opuesto contrario a otro.
- Un proceso estequiométrico.
- En la mayoría de los casos existe alguna selectividad o preferencia por un ión sobre otro por la superficie.

3.4.1.3 SELECTIVIDAD DEL INTERCAMBIO IÓNICO

La preferencia de un ión sobre otro ha sido motivo de un amplio estudio por varios años.²² Si los iones fueran tratados como cargas puntuales entonces no existiría preferencia de iones de igual valencia, por lo tanto, sabemos que los iones poseen diferencias significativas en sus dimensiones hidratadas y cristalinas. Desde que las fuerzas electrostáticas están envueltas en la retención de iones opuestos (contrarios), éstas pueden ser predichas por la ley de Coulomb²⁰ que predice que el ión que tiene radio efectivo más pequeño y la mayor valencia será preferido. Esto ha sido frecuentemente demostrado, ahí donde existe una relación entre el tamaño del ión y la selectividad del mismo^{23, 24}.

3.4.2 ADSORCIÓN

Se define el proceso de adsorción como la atracción de sustancias acuosas a la superficie de un sólido²⁵. La adsorción es uno de los procesos que no se pueden impedir en un sistema suelo-agua, y el principio fundamental de esta atracción resulta en alguna medida del enlazamiento entre las sustancias en solución y los sitios receptores en los sólidos de adsorción. La magnitud de la adsorción resultante dependerá de las características del adsorbato y sustrato.

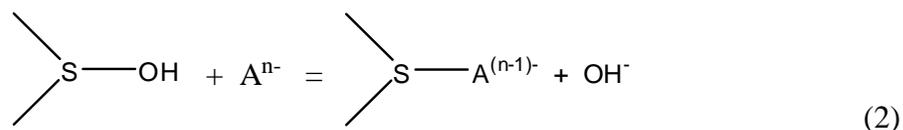
3.4.2.1 ADSORCIÓN DE ANIONES

Los aniones son conocidos por atacar a los óxidos y la fracción mineral de los suelos. Por tanto ciertos aniones son capaces de enlazarse a la materia orgánica del suelo, donde los grupos orgánicos involucrados pueden ser grupos alifáticos o aromáticos. Algunos aniones pueden enlazarse directamente a grupos orgánicos a través de un puente de un ión metálico como el Al^{3+} o Fe^{3+} . A pesar de eso, existen muchos aniones que se adsorben muy poco en el humus del suelo, pero es seguro que ocurren muchas retenciones de aniones en suelos debido a enlaces de aniones con las superficies de los minerales.

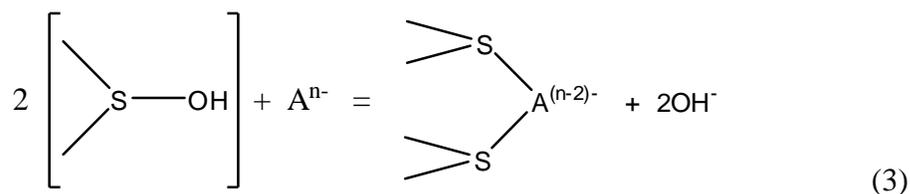
3.4.2.2 QUIMIOSORCIÓN DE ANIONES SOBRE MINERALES CON CARGA VARIABLE

Así como en los cationes metálicos, la quimiosorción de aniones ocurre sobre suelos minerales que poseen grupos hidroxilo (OH) superficiales. Siendo los minerales más importantes en esta observación los aluminosilicatos no cristalinos (alofanos), óxidos e hidróxidos de Fe, Al y Mn y capas de arcillas silícicas (solo sitios de borde). Es decir que el H_2O o la valencia insatisfecha del OH⁻ enlaza al ligando del ión superficial del metal (usualmente Fe, Al y Mn) que está en los sitios de quimiosorción.

En términos generales la reacción puede ser escrita de la siguiente manera:



O para una reacción binuclear:



Donde A^{n-} es un anión de carga $-n$, y >S-OH es un metal reactivo de grupo hidroxilo ¹⁹.

Estas reacciones son llamadas reacciones de intercambio de ligando debido a que el anión desplaza al OH^- o al H_2O desde posiciones de coordinación de un ión metálico en la superficie.

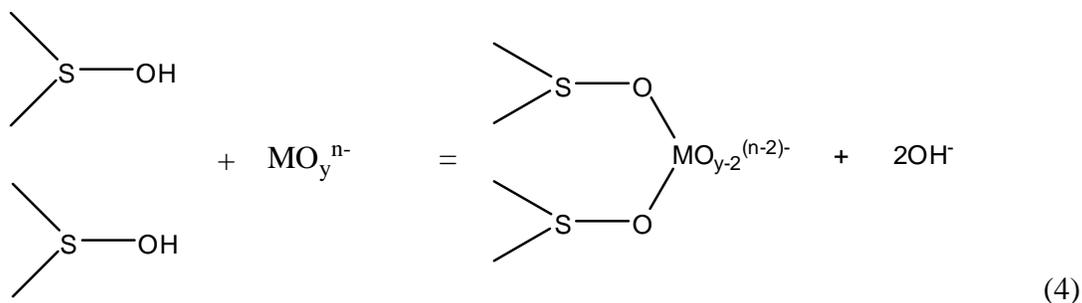
Los aniones podrían adsorberse sobre superficies minerales cargadas positivamente por intercambio aniónico, como bien se sabe es un proceso que envuelve fuerzas electrostáticas no específicas, por tanto, el intercambio de ligando se diferencia del intercambio aniónico en las siguientes características ¹⁹.

1. Liberación de OH^- dentro la solución.
2. Un alto grado de especificidad mostrado hacia diferentes aniones.
3. Una tendencia a la no reversibilidad, o al menos una tendencia a la desorción mucha más lenta que la adsorción.
4. Un cambio en la carga superficial a un valor más negativo.

Muchos de los elementos importantes del medio ambiente, existen como oxoaniones en los suelos y algunos se adsorben más fuerte que otros sobre óxidos y minerales de carga variable. Las características químicas de aniones importantes en química de suelos se ilustran en la Tabla 1. La tabla muestra un orden de acuerdo a la medida de la carga positiva que el oxoanión del átomo central comparte formalmente con cada átomo de oxígeno enlazado. Todos los aniones de alto “ranking” en la tabla son quimioadsorbidos por intercambio de ligando sobre minerales de suelos, mientras aniones de bajo “ranking” tienden a adsorberse por intercambios aniónicos no específicos.

Aniones de alto “ranking” rápidamente desplazan a esos de bajo “ranking” por procesos competitivos de intercambio de ligando, a menos que los sitios de adsorción estén en excesiva disponibilidad. Por ejemplo, el fosfato desplaza al arsenato de sitios de enlace en suelos, y el sulfato detiene la adsorción del cromato en suelos minerales ¹⁹.

Se sabe que varios de los oxoaniones incluyendo el fosfato, arsenato, y seleniato se quimioadsorben sobre suelos por un mecanismo de puente binuclear ¹⁹.



Debido a la energía de dicha asociación, se observa en ambos casos un comportamiento de no reversibilidad de la adsorción - desorción. La asociación está adicionalmente estabilizada por entropía, desde que la desorción requiere el evento improbable que dos enlaces simultáneamente sean rotos. Estos complejos binucleares superficie-anión pueden formarse lentamente y descomponerse también a baja velocidad ¹⁹.

Tabla 1. Características químicas de aniones importantes en química de suelos.

Oxoanión	Formula	“Carga Compartida”	Electronegatividad
Borato	B(OH) ₄ ⁻	3/4 = 0.75	2.04
Silicato	SiO ₄ ⁴⁻	4/4 = 1.0	1.90
Oxidrilo	OH ⁻	1/1 = 1.0	2.20
Fosfato	PO ₄ ³⁻	5/4 = 1.25	2.19
Arsenato	AsO ₄ ³⁻	5/4 = 1.25	-
Selenito	SeO ₃ ²⁺	4/3 = 1.33	-
Carbonato	CO ₃ ²⁻	4/3 = 1.33	2.55
Molibdato	MoO ₄ ²⁻	6/4 = 1.50	2.35
Cromato	CrO ₄ ²⁻	6/4 = 1.50	-
Sulfato	SO ₄ ²⁻	6/4 = 1.50	2.58
Nitrato	NO ₃ ⁻	5/3 = 1.67	3.04
Perclorato	ClO ₄ ⁻	7/4 = 1.75	3.16
Haluros			
Fluoruro	F ⁻	-	3.98
Cloruro	Cl ⁻	-	3.16
Bromuro	Br ⁻	-	2.96
Yoduro	I ⁻	-	2.66

La carga compartida y la electronegatividad (Pauling) son propiedades del átomo de Oxígeno (Base de Lewis) y del átomo central del oxoanión respectivamente. Para los aniones de haluros, la carga compartida no tiene significado conceptual.²¹

3.4.2.3 DESORCIÓN DE ANIONES

La desorción de aniones comparada con la desorción de cationes sobre minerales parece ser más reversible. Por ejemplo, el borato y la selenita se adsorben reversiblemente sobre suelos minerales reactivos ¹⁹.

En el proceso de sorción del fosfato una fracción es rápidamente adsorbida por los suelos y convertida a una forma no lábil, por lo que la desorción del fosfato es lenta. Así también la fracción lábil sobrante es capaz de un rápido intercambio con el fosfato disuelto. En el caso del fosfato pueden ocurrir ambas reacciones de quimiosorción y precipitación, en esta última reacción talvez pueda explicar mucho la fracción no lábil.

En resumen, parece que los aniones quimioadsorbidos siempre retienen una labilidad más elevada que los cationes quimioadsorbidos, quizás debido a que la adsorción de aniones expresado por las reacciones (2) y (3) involucran una cierta cantidad de energía de reacción. El intercambio de ligando del OH^- sobre un mineral por un oxoanión es después de todo meramente el reemplazo de un ligando oxigenado por otro en el sitio de coordinación del metal. Como es sugerido en la tabla 1 de "ranking" de aniones, el OH^- debiera ser un fuerte competidor con los oxoaniones por un metal en el sitio de coordinación. La pequeña energía de reacción resultante produce la situación mostrada en la figura 4a, donde la reacción de desorción (reversa) tiene una baja energía de activación y es por tanto cinéticamente favorable. Estando así en contraste a las reacciones en donde un enlace débil es roto y uno fuerte es formado, creando entonces una situación de menor reversibilidad como lo muestra la figura 4b.

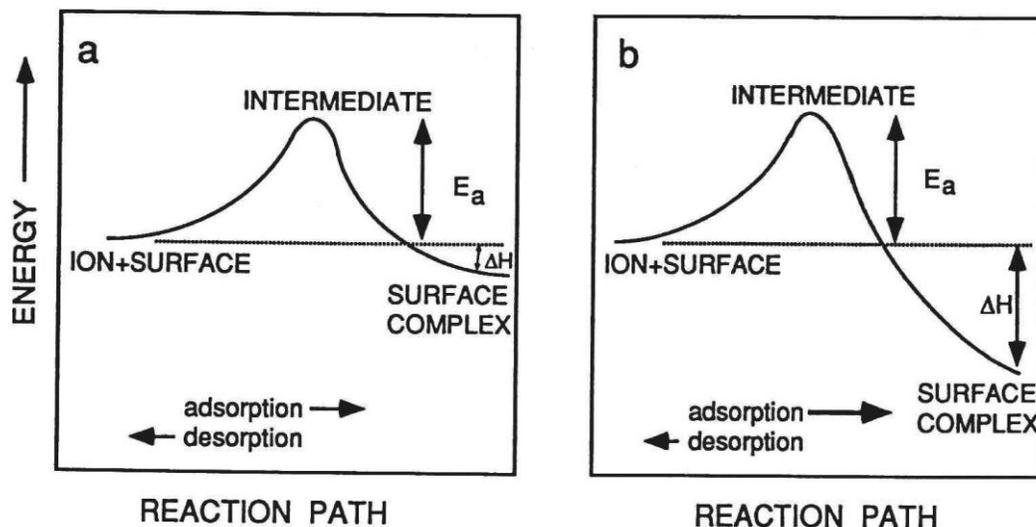
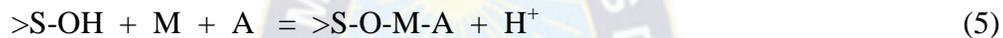


Fig. 4 Diagramas de energías que incluyen: adsorciones (a) más reversibles y menos reversibles (b) comparables con la energía de activación (E_a), mostrando el efecto que incluye toda la energía de reacción (ΔH) sobre la reversibilidad ¹⁹.

3.4.2.4 COMPLEJOS TERNARIOS

Previamente se explicó que la adsorción (quimiosorción) de cationes y aniones es un proceso completamente separado. En realidad, la solución del suelo contiene *simultáneamente* numerosos aniones y cationes metálicos, donde cada cual puede ser capaz de quimioadsorberse sobre superficies minerales de carga variable. Debido a que el mismo grupo de tipo hidroxilo puede ser responsable para ambas adsorciones de cationes y aniones sobre éstas superficies de carga variable, pueden ocurrir competencias por los sitios de adsorción entre y en medio de cationes y aniones. Lo que a veces sucede, es por tanto, una mejor adsorción de un ión metálico por la presencia de un anión y viceversa. Pareciendo un proceso sinérgico en el cual la adsorción de aniones y la adsorción de cationes no son competitivas, y a veces son una gran combinación más que separadas. La explicación de este sinergismo está basado sobre el concepto de la formación de *complejos ternarios* sobre superficies minerales de carga variable.

Pudiendo ser descrita de la siguiente manera ¹⁹:



La reacción (5) forma complejos ternarios de tipo A, en la cual el ión metálico M^{x+} enlaza a la superficie del anión A^{n-} . La reacción (6) forma complejos ternarios de tipo B, en el cual el anión forma un puente entre el ión metálico y la superficie. Los complejos del tipo A son más comunes que los del tipo B.

Ejemplos observados de complejos ternarios incluyen al Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , y Zn^{+2} con PO_4^{3-} sobre superficies de hierro e hidróxido de aluminio, en donde la presencia de fosfato en solución provoca la adsorción de metales traza y disminuye la solubilidad del metal. En suelos, la presencia de fosfato de calcio baja la solubilidad del fosfato, talvez porque se forman complejos ternarios sobre minerales. Asimismo, muchos complejos del tipo A de metales traza quelados con ligandos orgánicos son conocidos, un ejemplo de esta clase es la glicina $Cu-Al(OH)_3$, mostrado en la figura 5. Se sabe que también se forman complejos ternarios sobre la materia orgánica, como cationes multivalentes tal que el Al^{+3} y Fe^{+3} enlazan simultáneamente a los grupos funcionales del humus y a los aniones como el fosfato. Esto produce un modo para que la materia orgánica del suelo adsorba ciertos aniones, aunque si bien en un grado limitado.

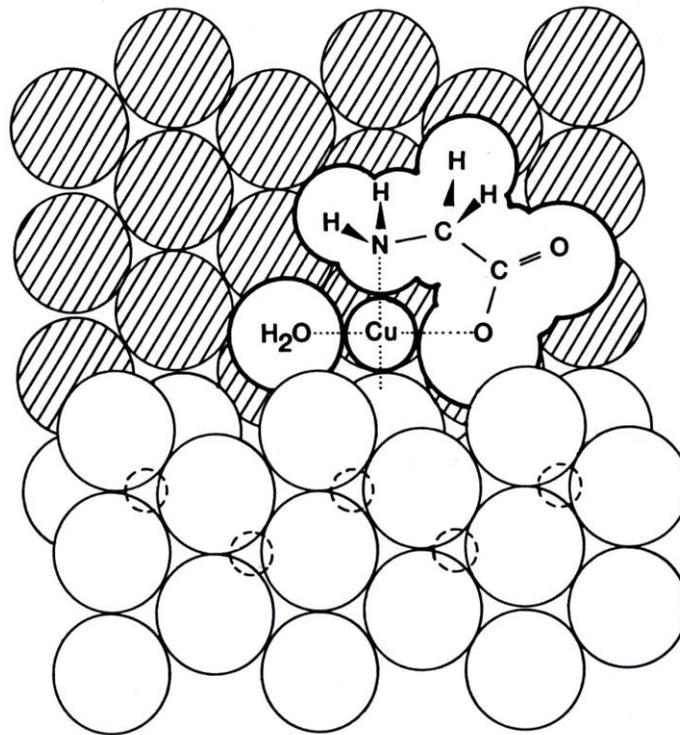


Fig.5 Representación común de la estructura del complejo ternario glicina- Cu^{+2} - $\text{Al}(\text{OH})_3$, éste es un complejo ternario de tipo A, donde el ión metálico se enlaza simultáneamente con el ligando orgánico y los oxígenos superficiales localizados dentro y al filo de los cristales de la gibsitita: Círculos largos abiertos y sombreados representan grupos estructurales OH^- , mientras que los círculos pequeños entrecortados representan iones estructurales de Al^{+3} .¹⁹

Comúnmente la directa consecuencia de la formación de complejos ternarios en suelos es que la solubilidad de diversos aniones y cationes metálicos traza, está disminuida bajo suposiciones de precipitación y quimiosorción.

3.5 REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

Las reacciones de quimiosorción en suelos son procesos de superficie bidimensionales, que raramente pueden ser separadas experimentalmente de reacciones de precipitación y de nucleación tridimensional. Esto puede ser mejor visto como el movimiento de iones adsorbidos, generalmente llamada sorción, como un proceso continuo que se extiende desde la quimiosorción hasta la precipitación. Al menos que una nueva fase sólida pueda ser detectada, el comienzo de la precipitación y el final de la quimiosorción no será fácil de reconocer experimentalmente durante la sorción¹⁹.

3.5.1 TEORÍA DE PRECIPITACIÓN

La teoría de precipitación nos dice que a medida que la concentración de un ión en solución aumenta, la precipitación de la fase de un nuevo sólido no ocurrirá hasta que el producto solubilidad de esa fase haya sido excedido.¹⁹ Esto significa, que algún grado de supersaturación es requerido ya que el núcleo cristalino puede ser formado solamente después de que la energía de barrera haya sido superada. Viendo de otra forma, la solubilidad del núcleo cristalino, inicialmente formado en soluciones homogéneas, es más alta que la solubilidad de cristales largos que crecen desde ese núcleo. La diferencia de solubilidad de la misma fase sólida surge desde el hecho que minúsculos núcleos tienen mayor energía de superficie que los cristales largos.

En las soluciones del suelo, el término de *nucleación heterogénea* se refiere a la formación del núcleo del cristal en las superficies de diferentes sólidos que están presentes antes de la iniciación de la precipitación. Esta nucleación heterogénea es más común que la nucleación homogénea debido a que existen superficies orgánicas y minerales que pueden catalizar el paso de nucleación de cristalización. La energía de barrera de nucleación es reducida o removida por esas superficies, especialmente en los casos donde hay similitudes cristalográficas entre la superficie y la fase de precipitación, esto reduce la cantidad de supersaturación necesaria para que la precipitación sea iniciada.

No obstante, las reacciones de precipitación son a menudo mucho más lentas que las reacciones de quimiosorción, así que la sorción de metales y otros iones característicos que precipitan en suelos son dependientes del tiempo. En muchos sistemas de suelos, la adsorción de aniones muestra un comportamiento que implica una capacidad de sorción que se incrementa con el tiempo. Como un fenómeno dependiente del tiempo puede ocurrir la consecuencia de una lenta reacción de precipitación, sobreimpuesta de una rápida reacción de quimiosorción como muestra la figura 6.

Se observa inicialmente, que la sorción total del anión como el fosfato puede ser muy apropiada para la quimiosorción, pero a medida que el tiempo progresa, la sorción se incrementará desde la precipitación.

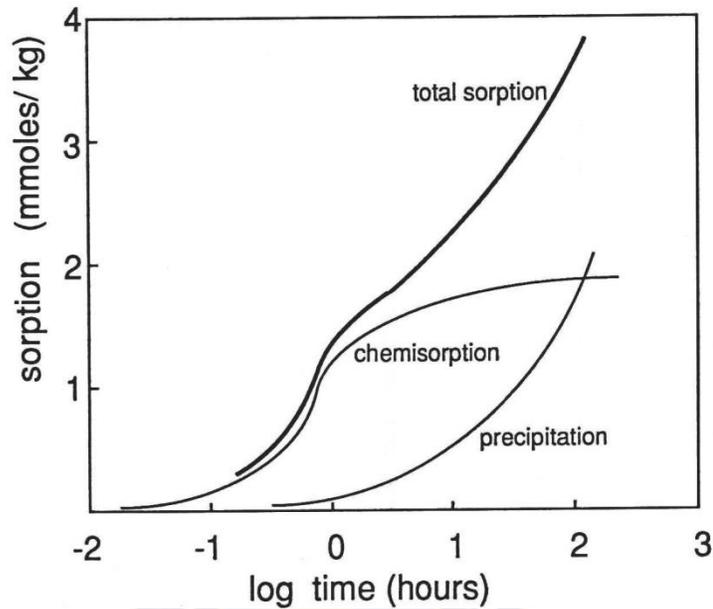


Fig. 6 Adsorción de fosfato en suelos y óxidos dependiente del tiempo, atribuida a la diferencia cinética de quimiosorción y precipitación. La adsorción total es tomada por la suma de la quimiosorción y precipitación.²⁷

3.5.2 PRECIPITACIÓN DEL FOSFATO

Consideraremos el caso de la precipitación de la variscita $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en suelos como nuestro sistema modelo. Se tiene mucho interés en este modelo ya que el potencial del aluminio Al^{+3} es el que controla la solubilidad de las fertilizaciones fosfatadas en los suelos minerales ácidos, conjuntamente con la observación de que la solubilidad del fosfato en estos suelos tiende a estar limitada por la solubilidad de la variscita¹⁹.

La reacción en solución de la variscita es:



Siendo su expresión de solubilidad:

$$K_{\text{so}} = (\text{Al}^{3+})(\text{H}_2\text{PO}_4^-)(\text{OH}^-)^2 = 10^{-10.35} \quad (9)$$

Válida para cualquier pH. Si consideramos un suelo mineral bien tamponado a $\text{pH} = 5$, con baja fuerza iónica en la solución del suelo, entonces las actividades de la solución pueden ser reemplazadas por concentraciones en la ecuación (9) sin introducir mucho error, y la concentración del H_2PO_4^- en solución puede ser igualada al fósforo total $[\text{P}_T]$, la concentración total de fosfato soluble. Estas aproximaciones dan la siguiente ecuación:

$$[\text{Al}^{3+}][\text{P}_T] = 10^{-30.50} / 10^{-18} = 10^{-12.50} \quad (10)$$

La cual está dibujada en la Figura 7, mostrando áreas de insaturación y supersaturación definida por esta reacción de precipitación. Generalmente entonces si el fosfato soluble es adherido al suelo a un pH constante de 5 la solubilidad del aluminio podría disminuir y viceversa.

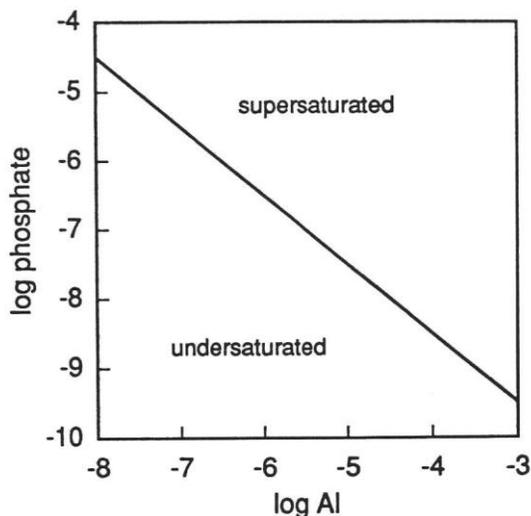


Fig. 7 Línea de solubilidad para variscita $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a pH 5. ¹⁹

La ecuación (9) sugiere que en suelos muy ácidos $\text{pH} < 5$, el incremento de la actividad del Al^{3+} , por las disoluciones de las arcillas minerales, el incremento de la actividad del OH^- , y por el cambio de pH, pudiera generar cambios altos o bajos en la solubilidad del fosfato. Porque es común asumir que la actividad del Al^{3+} está controlada en suelos ácidos por la precipitación de $\text{Al}(\text{OH})_3$, que tiene por producto solubilidad:

$$K_{SO} = (\text{Al}^{3+})(\text{OH}^-)^3 = 10^{-33.5} \quad (11)$$

Entonces la ecuación (2) toma la forma:

$$(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 10^{-10.5} / (\text{H}^+) \quad (12)$$

Donde la solubilidad del fosfato estaría prevista a decrecer a medida que el pH es reducido. En parte se sabe que el encalado de suelos muy ácidos y la baja actividad del Al^{3+} puede mejorar la disponibilidad de fosfato a las plantas basándose en estos argumentos de solubilidad.

Por otro lado se sabe actualmente que los suelos que contienen suficiente cantidad de cargas arcillosas (ej. esmectita, vermiculita) o humus no suelen confirmar esta expectativa debido a la insuficiencia del $\text{Al}(\text{OH})_3$ en el modelo de solubilidad del aluminio. Por tanto la solubilidad del fosfato en esos suelos podría *incrementarse* con la acidificación; este comportamiento es atribuible a la rápida adsorción del Al^{+3} (puesto en libertad por disoluciones minerales), por coloides orgánicos y arcillosos.

A menudo en el caso de suelos no ácidos la precipitación de fosfato de Calcio controla la solubilidad del fosfato; el fosfato de calcio es menos soluble que los fosfatos de aluminio si el suelo presenta un pH mayor a 6. Asimismo, cuando el pH aumenta en los suelos el Ca^{+2} llega a ser un ión soluble e intercambiable aún más dominante que el Al^{+3} . Sin embargo, ésta dependencia de pH no se extiende a suelos alcalinos que contienen alto Na^+ intercambiable y que contienen elevadas concentraciones de carbonato y bicarbonato soluble. En estos suelos de elevado pH, la solubilidad del fosfato es más alta que en suelos ricos en calcio por al menos dos razones. No solo el elevado Na^+ supera la precipitación de Ca (el fosfato de sodio es una sal doble), sino también los aniones alcalinos (HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^-) desplazan al fosfato de sitios de quimioadsorción sobre minerales de carga variable.

Finalmente, el aumento de solubilidad del fosfato en algunos tipos de suelos, con bajos y altos niveles de pH, deja la observación que la solubilidad del fósforo es la más baja cerca de pH neutro, contrario con el modelo de solubilidad basado sobre precipitaciones simultáneas de Hidroxido de Al, Fosfato de Al y Fosfato de Ca. Este último modelo basado en precipitaciones simultáneas, muestra al fósforo ser más soluble entre un pH 6 y 7. La precipitación en suelos muy ácidos y ricos en mineral calcio es sin duda clave en el proceso para determinar la solubilidad del fosfato. Pero otros modelos simplificados de precipitación para este ión, como para otros, pueden llevar a engañosas generalizaciones acerca de la solubilidad en materias complejas como es el suelo.

3.6 ABSORCIÓN DE FÓSFORO POR LAS PLANTAS

En el caso de la plantas, la asimilación del fósforo por las raíces es un fenómeno complejo y poco conocido debido a un gran número de factores que participan y las sinergias que suceden entre los mismos. Entre los factores condicionantes están: el tipo de uniones con que se encuentra este elemento asociado a la matriz del suelo, el equilibrio que se establece con el P presente en la solución, la velocidad con que tiende a establecerse dicho equilibrio y los fenómenos de difusión y flujo que determinan la llegada de los iones fosfato a las raíces.

La absorción del fósforo por la planta es disminuida por la baja temperatura del suelo y la pobre aireación de la tierra. Sin embargo el valor de P requerido en el suelo para el normal desarrollo de la planta puede variar debido a la humedad del mismo, por lo que es importante la concentración de fosfato en la solución del suelo, ya que ésta debe contener suficiente fósforo para proveer el gradiente de concentración necesaria para el flujo hacia la raíz.²⁶

3.7 FIJACIÓN DEL FÓSFORO

Cuando los fertilizantes fosfatados son aplicados al suelo y son disueltos por el agua del mismo (y si no lo estaban al momento de la aplicación) comienzan a ocurrir reacciones entre el fosfato y los componentes del suelo. De manera que hay una disminución del contenido de fósforo en la solución del suelo, volviendo al fósforo menos soluble. Este fenómeno, conocido como “fijación o retención del fósforo” se conoce desde hace por lo menos un siglo, y ha sido estudiado, probablemente, más que cualquier otro fenómeno de interacción entre suelos, fertilizantes y plantas.²⁹

Se encontró que en la fijación de fósforo juegan un rol importante los contenidos de: Al, Fe, y Ca, basándose en esto se propuso que el proceso básico de retención era la precipitación de dichos iones como fosfatos en la superficie de la fase sólida del suelo. Sin embargo, hoy se sabe que los procesos por los cuales el fósforo es retenido o fijado por el suelo incluyen adsorción física, adsorción química, intercambio aniónico, precipitación en la superficie de los sólidos, y precipitación como una nueva fase^{30, 31, 32}.

Los suelos ácidos con alta cantidad de sesquióxidos (finamente divididos) presentan frecuentemente problemas de fijación fosfórica. Este problema es menos frecuente en suelos calcáreos y menos aún en suelos altamente libres de sesquióxidos y/o calcáreos¹³. En suelos de similar mineralogía arcillosa, la fijación de fósforo incrementa con el contenido de arcilla, indicando que la textura superficial del suelo es un parámetro importante de fijación fosfórica. Además, la fijación fosfórica está positivamente correlacionada con el contenido de coloides amorfos medidos en rayos X y con el área superficial¹³.

3.7.1 MECANISMO DE LA FIJACIÓN DEL FÓSFORO

Cuando se aplica al suelo un fertilizante fosforado soluble, éste se torna en formas menos solubles de fósforo en el suelo. Cuando aplicamos fósforo a la tierra, esperamos aumentar el suministro temporal adecuado para reducir las deficiencias del cultivo incrementando así el rendimiento. Sin embargo, el fósforo disponible disminuye con el tiempo y finalmente se vuelve en formas de fósforo no disponibles³³.

El grado de fijación es regulado por el pH. En consecuencia la disponibilidad del fósforo es pequeña cuando el pH del suelo es alto o bajo. A un pH por encima de 7.2 a 8.5, la fijación ocurre como fosfatos de calcio insolubles; a un pH bajo aproximadamente de 6.0 la disponibilidad del fósforo es reducida por la presencia de hierro y fosfatos de aluminio. La disponibilidad de fósforo es más grande a un pH que fluctúa entre 6.5 y 7.0.³⁴

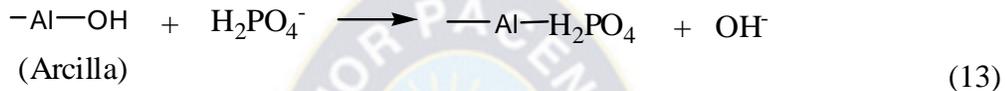
Se puede hacer cuatro prácticas para reducir la fijación del fósforo e incrementar la disponibilidad del mismo a las plantas³⁴.

- Se puede encalar regulando el pH del suelo entre 6.5 y 7.0.
- Se puede aplicar periódicamente pequeñas cantidades de fertilizante fosforado en lugar de aplicarlo en grandes cantidades de una sola vez.
- Se puede tratar de reducir el contacto del fertilizante con el suelo.

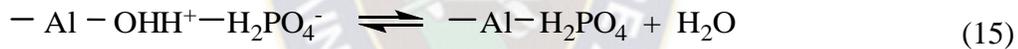
- Se debe tratar de poner fertilizantes de fósforo en áreas del suelo donde las raíces son más activas.

A continuación, se expone un mecanismo para explicar la fijación del fósforo, en el sentido que se trata de la reacción de los fosfatos con las arcillas que contienen silicatos. Las arcillas de los suelos se componen de capas de sílice-alúmina. Los dos tipos principales de material arcilloso son 2:1 y 1:1. Se ha sugerido que los iones fosfato pueden combinarse directamente con las arcillas de dos maneras ¹⁸:

(1) *Reemplazando un grupo hidroxilo de un átomo de aluminio.*



Otros autores proponen que la retención del fosfato también puede ocurrir por minerales arcillosos que poseen grupos oxi-hidroxi, aluminol, ferrol, y superficies de silanol donde la protonación de los grupos OH expuestos pueden desarrollar cargas positivas. La reacción tiende a proceder en dos pasos como sigue ³⁵:



La reacción (14) muestra que el paso inicial es una atracción electrostática de los iones fosfato debido a una protonación de los grupos OH expuestos, siendo una reacción de adsorción de fosfato no específica. Con el paso del tiempo es seguida por la penetración del fosfato en la estructura cristalina, la cual está de acuerdo con la reacción (15).

Se asume que el paso inicial es una reacción rápida que envuelve una combinación de adsorción no específica e intercambio de ligando ³⁶, mientras que la reacción (15) es una reacción muy lenta que puede continuar por semanas o más aún.

La reacción (15) que ilustra la retención del fosfato es una adaptación de la reacción reportada por Hingston ³⁷, quien hace la hipótesis que el OH⁻ estructural desplazado reacciona con el H⁺ para formar agua, mientras que la ionización del ión fosfato adsorbido puede crear una carga negativa. La carga negativa del mineral arcilloso se cree que crece de acuerdo a la valencia del ión fosfato adsorbido en la dirección H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, a PO₄³⁻. ³⁸

(2) *Formando una unión arcilla-calcio-fosfato*



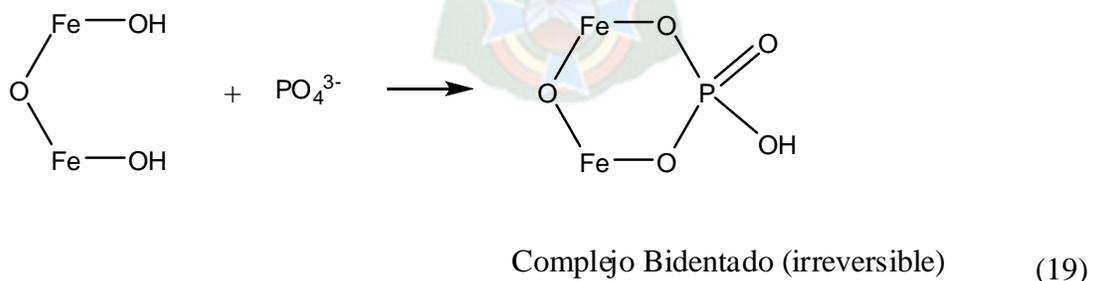
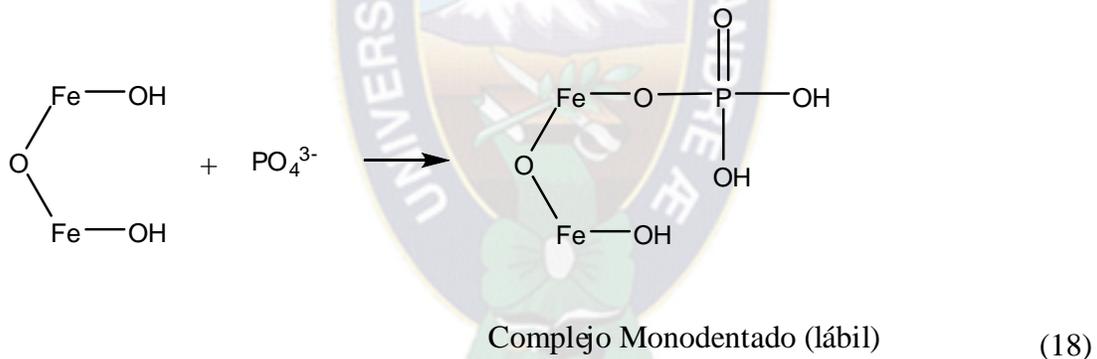
3.7.1.1 FIJACIÓN DEL FOSFATO EN SUELOS ÁCIDOS

Las reacciones de fijación pueden ocurrir entre el fosfato e iones de Fe o Al, hidróxidos y óxidos de Fe y Al, o entre el fosfato y silicatos minerales. Muchos suelos ácidos contienen gran cantidad de Fe y Al, libres, además de arcillas con sesquióxidos que reaccionan rápidamente con el fosfato, la reacción de los metales libres pueden ser ilustrados de la siguiente manera:



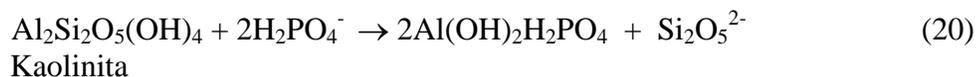
El producto formado difícilmente se solubiliza en agua y se precipita en la solución. Con el paso del tiempo el precipitado de aluminio, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3\downarrow$ llega a ser menos soluble y menos disponible para el crecimiento de las plantas. El bajo pH del suelo y la alta concentración de metales solubles libres de Al, Fe y Mn generan la consecuente cantidad de fosfato fijado.

La fijación del fosfato por hidróxidos de Al o Fe, óxidos y arcillas toma lugar sobre las superficies del ferrol o aluminol dando formación a una reacción de complejación o quelación. En este caso los grupos hidroxidos superficiales no son desplazados pero contribuyen a la formación de complejos o quelatos como se ilustran en las dos reacciones siguientes:³⁵



Los complejos bidentados por definición son quelatos. Los fosfatos retenidos en la forma de quelatos se mantienen más fuertemente que los fijados como complejos monodentados.³⁵

Otro tipo de fijación del fosfato es la reacción que éste presenta junto a las arcillas silíceas. Los silicatos arcillosos poseen grupos Al-OH, como los grupos kaoliniticos que tienen fuerte afinidad por los iones fosfato. Estos últimos reaccionan rápidamente con el Al octahedral, dando lugar a la siguiente reacción: ³⁶

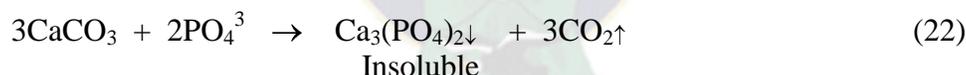
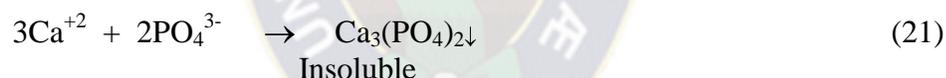


La liberación de la sílica muestra la descomposición o disolución de la kaolinita resultado de la fijación del fosfato.

Este tipo de fijación de fosfato también prevalece en condiciones ácidas. Generalmente arcillas con baja razón SiO₂/R₂O₃ (silica/sesquioxido) tienen más alta capacidad de fijación de fosfato que las arcillas que tienen razón SiO₂/R₂O₃ alta. En otras palabras suelos con alto contenido de Al o Fe y bajo contenido de sílica favorecen la fijación de fosfato.

3.7.1.2 FIJACIÓN DEL FOSFATO EN SUELOS ALCALINOS

La fijación del fósforo no solo ocurre en suelos ácidos, sino también puede ocurrir en suelos básicos. Muchos suelos alcalinos contienen altas cantidades de iones Ca⁺² solubles e intercambiables, y frecuentemente presentan también carbonato de calcio CaCO₃. El fosfato puede reaccionar con ambas formas del Ca, iónico o carbonato, presentando las siguientes reacciones: ³⁵



El fosfato tricalcico formado es insoluble y precipita fuera de la solución. Otras formas de fosfato de calcio insolubles también son formadas por este tipo de reacciones entre calcio y fosfato como la fluoroapatita de calcio [Ca₅(PO₄)₃F], cloroapatita de calcio [Ca₅(PO₄)₃Cl], hidroxiapatita de calcio [Ca₅(PO₄)₃(OH)]. De estos tres tipos de mineral de apatita, la fluoroapatita de calcio está reportada como la más común, mientras que las otras dos son raras. ³⁹

La fijación del fosfato no puede ser totalmente impedida, pero puede ser reducida por la adición de iones que compitan los sitios de fijación. Aniones orgánicos provenientes de abonos estables y silicatos son muy usados en la reducción de la fijación del P.

3.7.2 FACTORES QUE AFECTAN LA CANTIDAD DE FÓSFORO FIJADO

Los principales factores que afectan la fijación de fósforo en suelos son: El contenido de arcilla, la mineralogía de arcillas, el contenido de coloides amorfos, el aluminio intercambiable, la materia orgánica, la fijación biológica y el pH.¹³

3.7.2.1 CONTENIDO DE ARCILLA

Las partículas del suelo tienen una relación directa con la concentración de los fosfatos, debido a que estos exponen diferente capacidad de retención del ión fosfato y de los compuestos orgánicos del suelo. Las partículas arcillosas tienen mayor capacidad de fijación de los fosfatos orgánicos e inorgánicos que las partículas arenosas, arena fina y limosa, ya que éstas últimas tienen poca cantidad de absorción de moléculas orgánicas y porque éstas fracciones presentan menor cantidad de reacción de superficie.

A la vez, la presencia de hidróxidos de Al y Fe contribuyen considerablemente a la retención del fósforo añadido. Estos compuestos, se hallan en suelos que contienen grandes cantidades de arcillas, pudiendo fijar el fósforo más que en aquellos lugares que contienen pocas cantidades de las mismas, en otras palabras, a mayor área de superficie expuesta con un tipo dado de arcilla, tiene lugar mayor cantidad de fijación.

Por otro lado cuanto mayor sea el tiempo de contacto entre el suelo y el fósforo añadido, mayor será la cantidad de fijación. En algunos suelos con elevada capacidad de fijación, este periodo puede ser corto, mientras que en otros suelos el periodo de fijación puede durar meses o incluso años.⁴⁰

3.7.2.2 MINERALOGÍA DE LAS ARCILLAS

Las partículas de arcilla tienden a retener o fijar fósforo en los suelos, por consiguiente suelos de textura fina tienen mayor cantidad de fijación de fósforo que suelos de texturas arenosas.⁵ Arcillas del tipo 1:1 (caolinita) tienen una mayor capacidad de fijación fosfórica que las del tipo 2:1 (montmorillonita, vermiculita, illita). Suelos formados bajo altas precipitaciones y altas temperaturas contienen grandes cantidades de arcillas del tipo caolinítico y por eso tienen más capacidad de fijación de fósforo que los suelos que contienen el tipo de arcilla 2:1. Temperaturas altas y precipitaciones altas también aumentan la cantidad de óxidos de hierro y aluminio en el suelo, lo que contribuye grandemente a la fijación de fósforo añadido a estos suelos.

Se observaron estudios sobre la influencia de la mineralogía de las arcillas y se encontraron que los mollisoles no fijan fósforo en cantidades importantes debido a su poca cantidad de sesquioxidos libres y debido a la preponderancia de la montmorillonita y caolinita; en cambio los oxisoles que consisten principalmente de sesquióxidos cristalizados, gibsitita, geotita y hematina fijaron cerca de 900 ppm de fósforo.⁵

3.7.2.3 ALUMINIO INTERCAMBIABLE

Pueden existir correlaciones entre la fijación del fósforo y el aluminio intercambiables, pero no siempre son satisfactorias ya que puede suceder una hidrólisis incompleta en la etapa de

saturación, debido a que los sitios de intercambio puedan no estar completamente saturados con del catión índice. Esto suele darse a causa de que otros iones en la solución saturante puedan competir por los sitios de adsorción o también por que el poder “reemplazante” del catión índice puede ser insuficiente como para reemplazar los cationes más fuertemente adsorbidos.⁴¹ (Pueden aparecer otros cationes en la solución a causa de la disolución de calcitas, yeso, etc).

Se reportan datos en los que 1 meq de aluminio intercambiable por 100g de suelo cuando se hidroliza puede llegar a fijar por encima de 102 ppm de fósforo y que la neutralización de pH por medio del encalado, en consecuencia, puede disminuir la fijación de fósforo.⁴²

3.7.2.4 MATERIA ORGÁNICA

Los suelos con alto volumen de materia orgánica contienen cantidades considerables de fósforo orgánico, (que es mineralizado similar al nitrógeno orgánico) que proveen fósforo disponible para el crecimiento de las plantas. Además de suministrar fósforo, la materia orgánica también actúa como agente quelante y se combina con el hierro generando la formación de fosfatos férricos insolubles. Aplicaciones pesadas de materiales orgánicos como estiércol, residuos vegetales, o abonos verdes a suelos con valores de pH altos no sólo suministra fósforo, sino que en descomposición proveen compuestos ácidos que incrementan la disponibilidad de formas minerales de fósforo en el suelo.⁴³

Por otro lado los microbios de la tierra requieren fósforo como una parte de su dieta; como resultado, éstos compiten con el cultivo por el fósforo del suelo, esto es cierto sobre todo si se ha aplicado al suelo un residuo con una proporción alta del carbono-fósforo, en este caso los microbios requerirán fósforo extra para descomponer el residuo orgánico. Durante su descomposición el fósforo no está disponible para el cultivo, este proceso se llama inmovilización del fósforo; cuando su descomposición se acerca a su fin el fósforo vuelve a estar disponible para la planta.⁴³

3.7.2.4.1 REACCIÓN DEL FÓSFORO CON LA MATERIA ORGÁNICA

En suelos con alto contenido de sesquióxidos, los residuos orgánicos de las raíces pueden bloquear los oxhidrilos expuestos en la superficies de óxidos de Fe y Al, y en consecuencia reducir la capacidad de fijación de fósforo; ésta es la razón por la cual las capas superficiales de los oxisoles y andepts, con textura y mineralogía arcillosa similar a sus respectivos subsuelos, fijan considerablemente menos fósforo que las capas del subsuelo¹³.

Existe una correlación directa entre la materia orgánica del suelo y la fijación del fósforo, pero esta correlación no refleja necesariamente una relación causa-efecto¹⁸.

3.7.2.4.2 FACTORES BIOLÓGICOS

La fijación biológica del fosfato es generalmente un proceso importante en suelos. Esta fijación toma lugar en (1) la inmovilización de fosfato disponible por microorganismos dentro sus materiales celulares y (2) en la interacción o quelación del fosfato por sustancias orgánicas secretadas por las raíces, o por productos de la descomposición de la materia orgánica del suelo, como la materia húmica⁴⁴.

La fijación biológica del fosfato es considerada biológicamente estable, siendo menos insoluble que los fosfatos de aluminio y hierro. El fosfato fijado biológicamente puede ser liberado más fácilmente que los fosfatos fijados inorgánicamente, debido a que la materia orgánica siempre está sujeta a procesos de mineralización y descomposición.

3.7.2.5 EFECTO DEL pH

Los efectos del pH sobre la adsorción son muy diversos, de manera que puede ocurrir un aumento de adsorción con el aumento de pH, seguido de una disminución, como en el caso del ión sulfato, o una disminución continua, con cambios en la pendiente en la representación de la variación de la cantidad adsorbida con el pH, como es el caso de la adsorción de fosfato. Para entender estos fenómenos, es necesario considerar tanto el desarrollo y cambio de cargas en los suelos, como las especies a adsorber.

Los suelos tienen cargas eléctricas netas sobre su superficie; estas cargas netas son el resultado de contribuciones positivas y negativas, que se generan a partir de 4 procesos: a) sustitución isomórfica de iones metálicos de la red; b) ionización de grupos funcionales sobre la superficie; c) enlaces rotos en bordes y escalones del sólido; y d) adsorción preferencial en la superficie del suelo. De estos cuatro procesos, a) y b) son los más importantes. El primero de ellos forma cargas que son independientes del pH, mientras que como resultado del segundo proceso se formarán cargas dependientes del pH.

Se define como punto o potencial de carga cero (pzc) al pH de una suspensión de suelo al cual la carga superficial sea igual a cero⁴⁵. Si el pH del medio es mayor al pzc, la superficie estará negativamente cargada, mientras que si el pH es menor que el pzc ocurriría el fenómeno inverso. Los componentes del suelo tienen un amplio rango de pzc (2,0 para algunas arcillas hasta más de 12 para óxidos de metales alcalino térreos), pero en general, los suelos tienen pzc bajos, por lo que a los pH donde habitualmente se realizan las experiencias de adsorción, tienen una carga superficial neta negativa. De ésta forma, a menor pzc del suelo y a mayor pH del medio, mayor será la repulsión del sólido por los aniones. Sin embargo, el cambio en la carga de la superficie no es suficiente para explicar la variación de adsorción de los aniones en los suelos: para ciertas especies aparece un aumento en la adsorción a medida que aumenta el pH, y luego aparece una disminución con un mayor aumento de pH. Tal como se indica en la Figura 8, la especie predominante del P dependerá del pH del medio. El pK_2 del ácido fosfórico es de 7.2, si el pH del medio está muy por debajo de ese valor, la concentración de la especie divalente HPO_4^{2-} , se incrementará 10 veces por cada unidad de incremento de pH. Sin embargo, este efecto no alcanza a dominar el incremento en la carga negativa en la superficie, de manera que aparece una pequeña disminución en la adsorción con el aumento de pH. A medida que aumenta el pH y comienza a superarse el valor pK_2 , disminuye la concentración de HPO_4^{2-} , aumenta la carga negativa de la superficie, y la disminución en la adsorción es todavía más elevada.⁴⁶

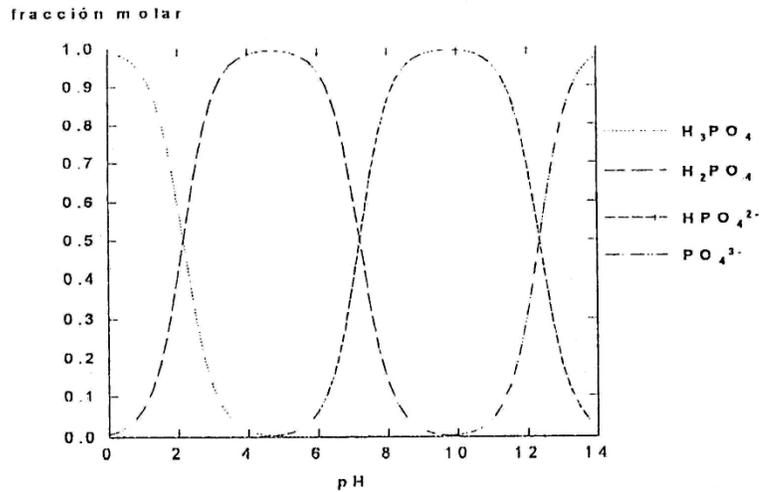


Fig.8 Diagrama de la distribución de las distintas especies del ión ortofosfato. ⁴⁷

En el pzc no solo las cargas superficiales negativas (CIC) y positivas (CIA) se igualan en magnitud, sino que la habilidad de adsorber iones de ambas cargas sobre la superficie es mínima. Consecuentemente, las fuerzas de repulsión electrostática entre partículas y el hinchazón osmótico se encuentran en su mínimo en un pzc = pH, con lo cual las estructuras agregadas son favorecidas.

El pH del suelo ha sido reconocido como la variable principal en química de suelos, ya que afecta de manera marcada numerosas reacciones y procesos químicos.⁴⁵ El pH del suelo afecta significativamente la disponibilidad de nutrientes para las plantas y para los microorganismos. A bajos valores de pH, distintas especies de Fe, Al y Mn se vuelven más solubles, pudiendo llegar a niveles tóxicos. Inversamente, a medida que aumente el pH, su solubilidad decrece, y por encima de la neutralidad pueden aparecer casos de deficiencia de alguno de ellos por formación de compuestos insolubles.

CAPITULO 4

MÉTODOS PARA LA ESTIMACIÓN DE FIJACIÓN DE FÓSFORO POR ISOTÉRMAS DE ADSORCIÓN

La fijación del fósforo ha sido calculada por varios métodos incluyendo a los que divergen en cantidades añadidas y extraídas, uno de los que más se utiliza es una adaptación de las isotermas de Langmuir. La isoterma de Langmuir fue originalmente desarrollada para la descripción de una capa monomolecular de gas en una superficie de un sólido¹³.

Los datos de adsorción en suelos, comúnmente son representados por isotermas de adsorción, en las cuales un gráfico relaciona la cantidad de adsorbato retenida por un sólido como una función de la concentración de adsorbato en solución que está en equilibrio con ese sólido. La forma de la línea de la isoterma sugiere (pero no confirma) información acerca de la interacción adsorbato-adsorbente; con éste fin, las isotermas han sido clasificadas en 4 tipos diagramados en la figura 9.

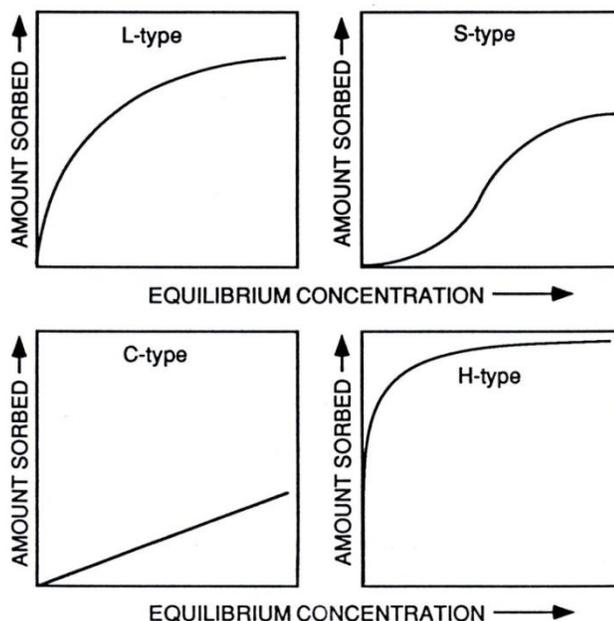


Fig.9 Clasificación de isotermas de adsorción⁴⁸.

1. Isoterma del Tipo L (Langmuir), refleja una relativa alta afinidad entre el adsorbato y adsorbente, y usualmente indica quimisorción.
2. Isoterma tipo S, sugiere una “adsorción cooperativa”, la cual opera si la interacción adsorbato-adsorbente es más fuerte que la interacción adsorbente-adsorbato. Esta condición favorece la *agrupación* de moléculas de adsorbato en la superficie porque se enlazan más fuerte con otros que con la superficie.

3. Isotherma tipo C, (Partición constante), sugiere una afinidad relativa constante de las moléculas del adsorbato por el adsorbente, es usualmente observada solo en bajos rangos de adsorción. La desviación de la isoterma lineal es común a altos niveles de adsorción. No obstante muchos compuestos orgánicos populares de interés en suelos son totalmente adsorbidos a bajas concentraciones; la isoterma lineal de tipo C es a menudo una descripción razonable del comportamiento de adsorción.

4. Isotherma de tipo H, indica una interacción muy fuerte adsorbato-adsorbente (quimisorción), siendo un caso extremo del caso tipo L. A menudo no se encuentran estas isothermas con moléculas orgánicas porque pocas de ellas forman fuertes enlaces iónicos o covalentes con los coloides de los suelos.

4.1 ECUACIONES UTILIZADAS PARA EL CASO DE ELEMENTOS FIJADOS

Los aniones de fosfato que se enlazan fuertemente sobre superficies minerales se comportan como elementos fijados (inmóviles), presentando una propiedad que hace que sus isothermas de adsorción no sean reversibles dentro una escala de tiempo relevante en los procesos de suelos. La pronta isoterma de adsorción es aproximadamente cercana a la función de Langmuir con fuerte tipo de afinidad, pero la isoterma de desorción (dirigida hacia atrás) se desvía marcadamente de esa isoterma de adsorción.

Esta clase de comportamiento de no equilibrio se conoce como Histéresis, (ver figura 10), éste efecto de no equilibrio es consecuencia de que muchos de los iones adsorbidos inicialmente son capaces de desorberse una vez que la concentración de esos iones es baja en la solución. Por consiguiente este modelo podría sobre predecir la movilidad de elementos retenidos por quimisorción o reacciones de precipitación.

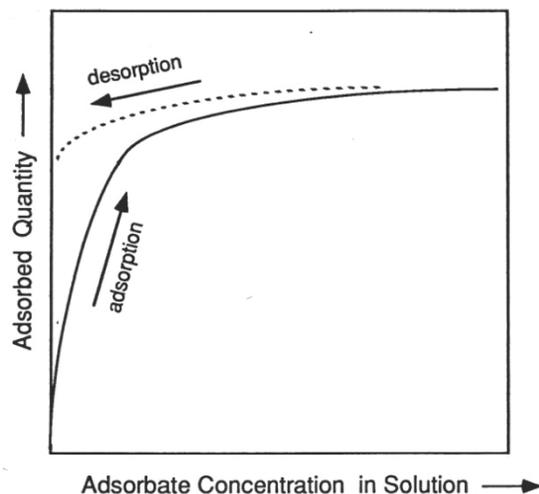


Fig.10 Típica histéresis adsorción-desorción en isothermas para iones fuertemente enlazados como el fosfato ¹⁹.

4.1.1 ECUACIÓN DE LANGMUIR

Tomando al fosfato como ión inmóvil, este anión se adsorbe de acuerdo a la función de Langmuir, teniendo la forma

$$Q = \frac{Q_M P}{C + P} \quad (23)$$

O también se la puede expresar de la siguiente forma:

$$Q = \frac{k_1 k_2 C}{1 + k_1 C} \quad (24)$$

Donde Q es la cantidad de fosfato adsorbido por el suelo en equilibrio con la concentración del fosfato [P], Q_M es la máxima cantidad de fosfato adsorbido, determinado en principio por el número de sitios de enlace disponibles en el suelo. C es la constante de enlace, estando en función del pH¹⁹.

En la ecuación (24), k_1 representa la constante de afinidad y k_2 la constante de máxima adsorción.

En suelos, los datos de la adsorción de fosfatos usualmente toma la forma de una isoterma de alta afinidad tipo H, como en la figura 10, porque éste y otros comportamientos no reversibles de adsorción con movimiento descendente del fosfato y otros elementos fuertemente enlazados pueden aproximarse al modelo del cangilón oscilante (tipping buckets).¹⁹

Este modelo visualiza al suelo como una columna de un montón de cubetas vacías, donde cada cubeta simboliza la capacidad de sorción de una capa de suelo. Como el fosfato es aplicado a la capa superficial, la cubeta deberá estar llena al tope antes que el fosfato pueda caer en la capa del suelo inmediatamente inferior. El cambio de estado de las isotermas para cada capa de suelo de como el fosfato se va moviendo profundamente como se muestra en la figura 11.

Este modelo es más apropiado para sorbentes con isotermas de alta afinidad porque, como se ve en la figura 11, muy poco del sorbente reside en la solución del suelo hasta que prácticamente la capacidad de adsorción en las capas hayan sido satisfechas. La oportunidad para una importante lixiviación a la siguiente capa inferior, surge solo cuando la capacidad de sorción es $Q = Q_M$, y una cantidad significativa de concentración soluble de adsorbente crece. Estando en contraste con el modelo de lixiviación de iones móviles basados en el intercambio iónico, donde la movilidad puede ser apreciable sin una saturación con el adsorbato.

La dificultad con ésta ecuación y con el modelo tipping buckets, es que cuando son aplicados a la sorción de suelos ocurre el hecho de que lentas reacciones químicas y procesos de difusión en el suelo tienden a incrementar gradualmente la medida de Q_M cuando el tiempo va transcurriendo, y un fenómeno referido como regeneración de la

capacidad de sorción. Así que la capacidad de sorción no está bien determinada y fijada como el modelo pudiera sugerir. La regeneración tiene prácticas consecuencias para la movilidad de químicos en el suelo. Para el fosfato el modelo “tipping buckets” sobreestima la movilidad, especialmente en casos donde la movilidad del fosfato en suelos es medida sobre un largo periodo. Por tanto, la migración del fosfato a través de suelos minerales y dentro de agua subterránea no ha sido detectada muy a menudo, incluso cuando cargas de fosfato tienen excedida la capacidad de sorción (en pequeños términos) del suelo (Q_M), por un amplio margen.

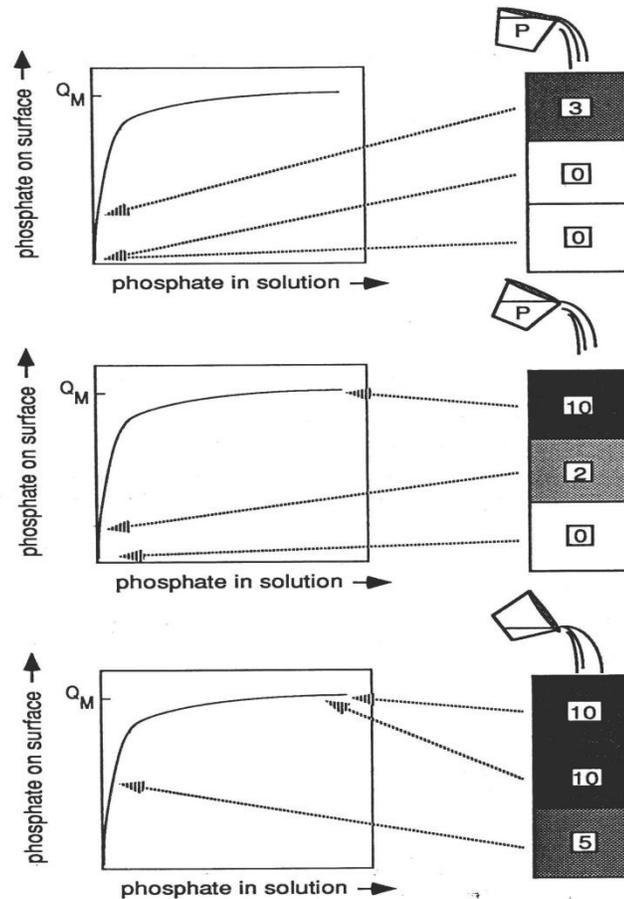


Fig.11 Progresión de la retención del fosfato en columnas de suelos homogéneos a medida que se incrementan las cantidades de fosfato aplicadas a la superficie. La posición sobre la isoterma de adsorción, y la relativa cantidad de fosfato adsorbido, es ilustrada para cada capa de suelo (Q_M , la adsorción máxima es 10 unidades).¹⁹

4.1.2 ECUACIÓN DE FREUNDLICH

Otra ecuación utilizada es la de Freundlich, la cual fue inicialmente utilizada para describir la adsorción de la fase gas-sólido. Esta ecuación empírica de adsorción implica que la energía de adsorción decrece exponencialmente con el aumento de la saturación de la superficie, este modelo es aceptado y ampliamente usado por los químicos de suelos.

La ecuación de Freundlich puede ser expresada de la siguiente forma:

$$Q = KC^{1/n} \quad (25)$$

Donde Q y C fueron previamente definidos, K es la constante relativa de adsorción y n es un factor de corrección.

Una de las mayores desventajas de la ecuación de Freundlich en contraste con la ecuación de Langmuir es que ésta no predice la cantidad máxima de adsorción (b ó Q_M), pero puede llegar a predecir la distribución de un constituyente entre las fases sol-líquido. Por ejemplo, este modelo puede llegar a servir como herramienta para predecir la lixiviación de un herbicida particular en el suelo.

4.1.3 ECUACIÓN COMBINADA LANGMUIR-FREUNDLICH

La ecuación combinada Freundlich-Langmuir llamada también ecuación de dos superficies resulta de una adaptación de los modelos descritos anteriormente:

$$Q = \frac{k_1 k_2 C}{1 + k_1 C} + KC^{1/n} \quad (26)$$

Donde k_1 , k_2 y K y n son constantes de las ecuaciones simples.

CAPITULO 5

DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN (MÉTODO FOX KAMPRATH)

Las isotermas de adsorción fueron usadas por Fox y Krampath⁴⁹ para estimar los requerimientos de fosfato en los suelos latosólicos de Hawái, y para evaluar los efectos residuales de los fertilizantes fosforados. Fox y Krampath⁴⁹ propusieron un procedimiento analítico para el desarrollo de las isotermas en la cual se equilibraba una cantidad fija de suelo con diferentes concentraciones de monofosfato de calcio o potasio $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ disuelto en una solución 0.01M de CaCl_2 .

Estas soluciones fueron agitadas durante 30 minutos, dos veces al día y durante 6 días, después de lo cual el P remanente en solución se determinó analíticamente por espectrofotometría UV.

Por otra parte, Rajan y Fox⁵⁰ indican que la solución de 0.01M de CaCl_2 difiere de las condiciones actuales de un suelo ácido, pero indican que este método es razonablemente aproximado desde el punto de vista analítico.

Asimismo, el EPA (Environmental and Protection Agency, 1966) describe el método, propósito, relevancia, aplicación y límites de prueba de las isotermas de adsorción de la siguiente manera⁵¹.

- i. Los datos de adsorción – desorción son necesarios para la evaluación de la tendencia migratoria de químicos dentro el aire, agua y suelo. Se necesita estimar, por ejemplo la lixiviación a través de suelos, volatilidad del agua y suelo, fotodegradación en el estado adsorbido de las superficies en aerosol y concentración en agua o lavado de las superficies del suelo hacia las vertientes naturales. Los procesos adsorción – desorción de químicos tienen un efecto en los procesos de transporte y en su biodisponibilidad. En el entorno natural, la adsorción reduce la concentración de un químico en solución acuosa.
- ii. Como los suelos tienen capacidades variables para el intercambio iónico así como diferentes áreas de superficie, pH y potencial redox; la interacción con sustancias químicas en un sistema acuoso es un proceso complejo y no puede ser completamente definido por un simple esquema de comprobación.

- iii. La distribución resultante entre el adsorbato y la fase en solución, dependen de parámetros químicos, propiedades del adsorbente y parámetros medioambientales tales como la temperatura, la proporción de suelo a regar y fuerza iónica. La presente prueba del método está basada sobre un modelo simplificado que puede servir como una pantalla inicial de prueba sobre la sorción por sustancias químicas. Una vez garantizadas, se puede ejecutar comprobación más extensiva para definir con mayor exactitud el efecto de un suelo específico o una variable medioambiental. (Por ejemplo obtener datos isotérmicos)
- iv. El procedimiento experimental mide la disminución en la concentración cuando soluciones acuosas de una sustancia química están en contacto con dos tipos de suelos a temperatura ambiente.
- v. Se usa solución de CaCl_2 (0.01M) en la fase acuosa solvente para mejorar la centrifugación y minimizar el intercambio catiónico.



CAPITULO 6

CINÉTICA QUÍMICA SOBRE LA SORCIÓN DE FÓSFORO EN SUELOS

En años recientes se ha puesto considerable esfuerzo para medir y describir la relación entre el fósforo adsorbido por el suelo y el fósforo en la solución del suelo. Además de éstas variables, otra de significativa importancia en el fenómeno de retención de P es el tiempo, ya que el ritmo al cual el fósforo continúa reaccionando con el suelo está reaccionando con el valor residual de los fertilizantes fosfatados⁵². Este hecho está íntimamente relacionado con la disminución en la biodisponibilidad del elemento, así como la inmovilidad del fósforo en los suelos^{53, 54}.

Las reacciones químicas que ocurren en los suelos tienen rangos de tiempo muy variables que van desde los micro y milisegundos en las reacciones de asociación iónica, (reacciones en solución donde ocurre la formación de pares iónicos, complejación y quelación) hasta años e incluso miles de años para reacciones de equilibrio sólido-solución⁴⁵ (reacciones de precipitación y disolución).

La cinética química es una herramienta poderosa que tradicionalmente provee información valiosa respecto del sistema en estudio. Sin embargo, la aplicación de la misma a fenómenos naturales, y en particular en sistemas donde intervienen suelos, es limitada, debido fundamentalmente a la compleja naturaleza de las reacciones involucradas⁵⁵.

Una de las causas de la dificultad de aplicar cinética en el sistema suelo se debe a que es extremadamente difícil eliminar el fenómeno de transporte, debido a la presencia de mezclas complejas de distintos componentes inorgánicos y orgánicos los cuales habitualmente están íntimamente asociados entre sí, y también a causa de que los suelos poseen muy variados tipos de sitios que presentan distinta reactividad frente a adsorbatos orgánicos e inorgánicos. Es necesario resaltar además que la variedad de formas y tamaños de poros que se encuentran naturalmente en el sistema aumenta la complejidad del problema.

De lo anterior surge que cuando los químicos de suelos estudian la cinética sobre componentes de suelos, o directamente, sobre suelos, se suele tratar a estos estudios cinéticos como los procesos dependientes del tiempo de dicho fenómeno, sin considerar las etapas elementales por las cuales ocurre dicho fenómeno⁴⁵.

La reacción química entre el fósforo y el suelo es compleja. En términos generales, la velocidad de reacción entre un suelo y el ión fosfato puede ser medida agregando cantidades conocidas de fosfato a una masa determinada de suelo, y midiendo el cambio en la concentración de la solución a través del tiempo a temperatura constante.

La velocidad del proceso de sorción del fosfato por parte de los suelos depende de muchos factores, por supuesto, del tipo de suelo y de la temperatura de experiencia. Algunos de

estos factores son, entre otros el pre-tratamiento del suelo, como por ejemplo tiempo y temperatura de secado⁵⁶, la cantidad de P nativo en el suelo⁵⁷, procedimientos de incubación (relación suelo-solución, tipo de agitación⁵⁶, metodología de la técnica⁴⁵, (Batch o métodos de flujo), etc.

El tipo de suelo puede afectar drásticamente la velocidad de reacción. Por ejemplo, las reacciones de sorción son mucho más rápidas sobre arcillas tipo caolinita o esmectita que sobre vermiculita u otros minerales del tipo de las micas, siendo que las primeras tienen mucho menor superficie específica. Este tipo de comportamiento se debe a que las arcillas del tipo de las caolinitas tienen los sitios para la adsorción en caras externas, de manera que la adsorción sobre este tipo de constituyente se manifiesta de manera rápida. Por el otro lado, las micas y vermiculitas tienen múltiples sitios para la adsorción, que incluyen sitios sobre planos, bordes y capas internas, estando algunas de ellos parcial o totalmente colapsados, de manera que los procesos de sorción-desorción son lentos, tortuosos y controlados por procesos de transferencia de masa⁴⁵.

De acuerdo a lo expresado en el párrafo anterior, muchos investigadores han tratado de utilizar alguna ecuación, empírica o deducida a partir de algún mecanismo, que represente adecuadamente los datos obtenidos en las experiencias. Entre algunas de ellas se pueden mencionar:

6.1. ECUACIÓN DE PRIMER ORDEN.

En el caso de la adsorción de P sobre suelos, ésta toma la siguiente forma:

$$\ln C_t = \ln C_o - k_1 t \quad (27)$$

Donde C_t corresponde a la concentración de P en solución a tiempo t y C_o la concentración de P a $t = 0$, y k_1 representa la constante de velocidad de primer orden.

6.2. ECUACIÓN DE SEGUNDO ORDEN

$$C_t = \frac{1}{\frac{1}{C_o} + k_2 t} \quad (28)$$

Donde C_t corresponde a la concentración de P en solución a tiempo t y C_o la concentración de P a $t = 0$, y k_2 representa la constante de velocidad para segundo orden.

6.3. ECUACIÓN DE ELOVICH:

Esta ecuación ha sido aplicada en sus orígenes al caso de la adsorción de gases sobre sólidos, y en forma diferencial está dado por:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = a e^{-b x} \quad (29)$$

Esta ecuación puede ser integrada, y asumiendo que la adsorción es cero a tiempo cero, se llega a:

$$\frac{x}{m} = \frac{1}{b} \ln ab + \frac{1}{b} \ln t \quad (30)$$

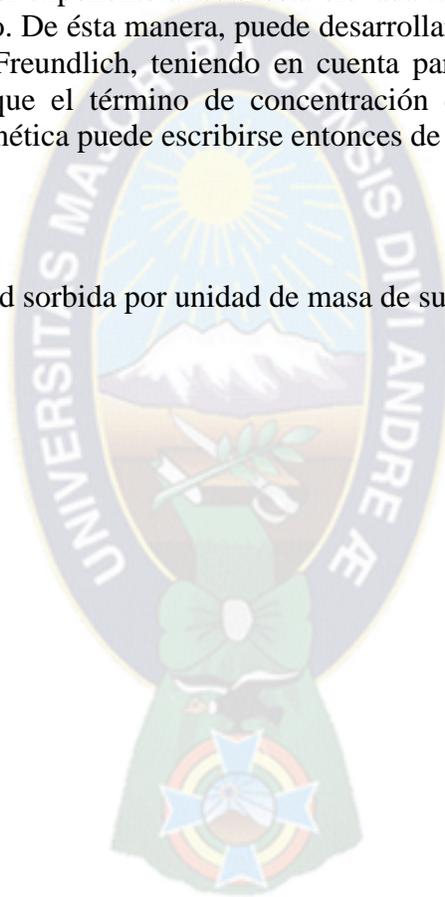
Donde a, b y k son, en todos los casos, parámetros ajustables.

6.4. ECUACIÓN DE FREUNDLICH MODIFICADA:

Esta ecuación surgió del hecho de que, en la expresión de Freundlich para describir isothermas de adsorción, el exponente al cual está elevada la ecuación en equilibrio ($1/n$) es independiente del tiempo. De ésta manera, puede desarrollarse una ecuación cinética dentro la propia expresión de Freundlich, teniendo en cuenta para ello que dicho exponente es menor a la unidad, y que el término de concentración $c^{1/n}$ cambia muy poco con el tiempo.⁵⁷ La ecuación cinética puede escribirse entonces de la forma siguiente:

$$\frac{x}{m} = k c^a t^b \quad (31)$$

Donde: x/m es la cantidad sorbida por unidad de masa de suelo a tiempo t .



CAPITULO 7

ÁREA DE ESTUDIO

7.1 LOCALIZACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LA ZONA DE ESTUDIO

7.1.1 UBICACIÓN Y EXTENSIÓN

El área de estudio se encuentra en el altiplano norte paceño, ubicado en la provincia Omasuyos del departamento de La Paz, el cual tiene una superficie de 2065 km².⁵⁸ La selección de la zona de muestreo se estableció sabiendo que dicho lugar es utilizado por la comunidad para la siembra de papa, haba y otros alimentos, constituyéndose así en una zona agrícola por excelencia.

Los suelos estudiados específicamente están ubicados en Huarina y Chua Cocani, encontrándose entre los paralelos 16°10'45.80" latitud Sur, 68°35'53.42" longitud oeste y 16°11'19.40" latitud sur, 68°45'31.81" longitud oeste, respectivamente, ubicados a una altitud promedio de 3840 msnm.⁵⁸

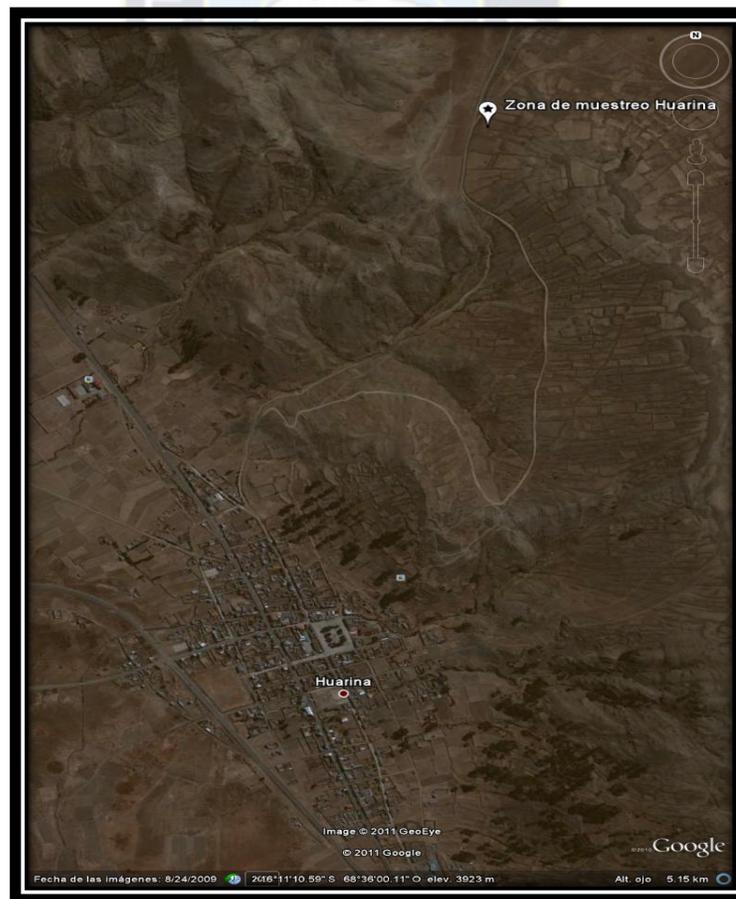


Fig. 12 Vista satelital del sitio de muestreo (Huarina).

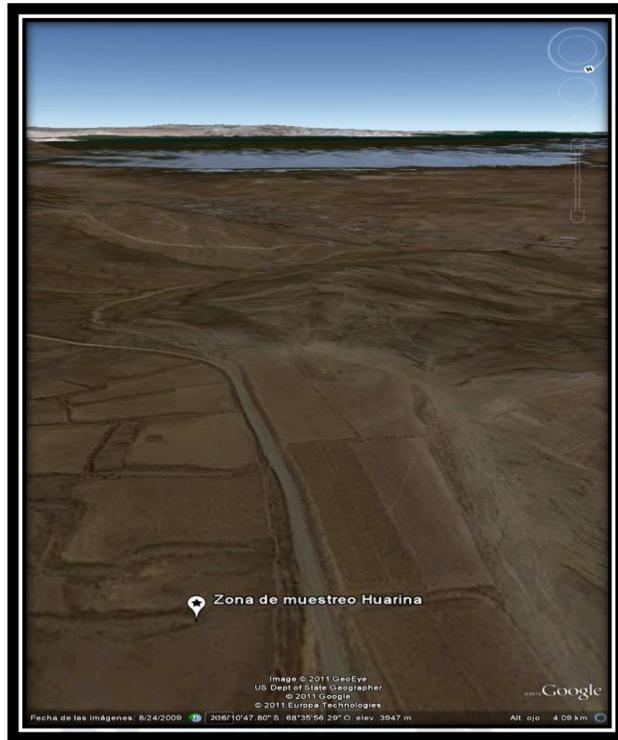


Fig. 13 Vista aérea y en perspectiva de la zona de muestreo (Huarina).

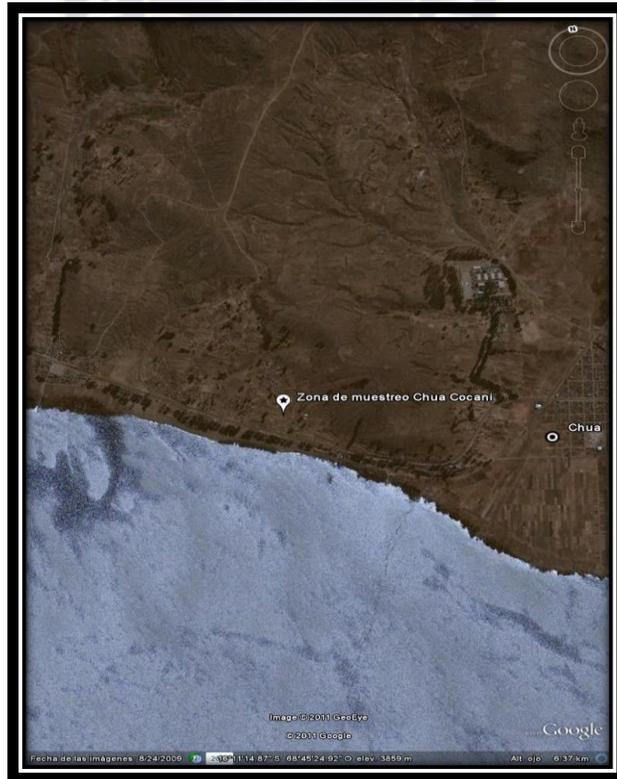


Fig. 14 Vista satelital del sitio de muestreo (Chua Cocani).

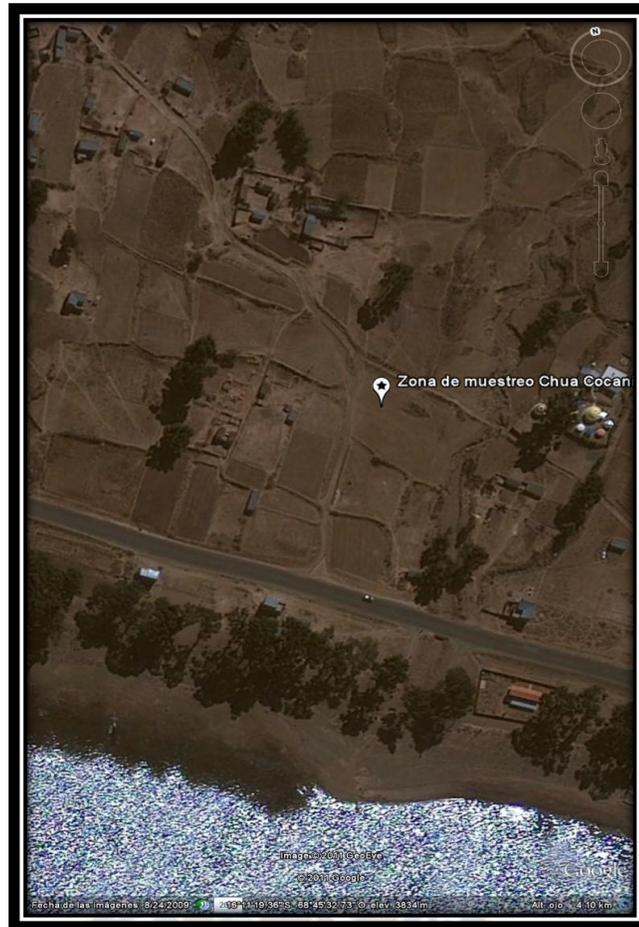


Fig. 15 Vista aérea de la zona de muestreo (Chua Cocani).

7.1.2 CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS DE LA ZONA. (SEDIMENTOS LACÚSTRICOS ALUVIALES).

Entre las cordilleras occidental y oriental se encuentra la cuenca endorreica del altiplano con grandes extensiones de terrenos planos, producto de la acumulación de sedimentos cuaternarios en un antiguo ambiente lacustre. Esta planicie está interrumpida por muchas serranías inter-altiplánicas donde afloran rocas de diferentes edades pero mayormente Terciarias.

7.1.2.1 SISTEMA CUATERNARIO

Durante los últimos 3 millones de años de vida de la Tierra, no se produjeron cataclismos de gran magnitud, la corteza no presentó movimientos notables y todas las acumulaciones de depósitos sedimentarios o de origen volcánico se mantuvieron horizontales y con poca consolidación.

Las características climáticas han permitido una buena sedimentación del Cuaternario medio a superior en casi todo el altiplano donde existe una gran acumulación de material sedimentario volcánico, ignimbritas, tobas y coladas de lava de todo tipo.

Después del Mioceno superior, definido por argumentos paleontológicos y radiométricos convergentes, el altiplano fue localmente sede de una sedimentación conglomerádica y arcillo-arenosa. Las dos fases presentan frecuentemente cambios laterales por interdigitaciones kilométricas. Los depósitos ampliamente desarrollados en la parte oriental del altiplano, no fueron reconocidos en la parte occidental donde se desarrolló una superficie de erosión post miocena parecida a un amplio glacis de ablación o fusión superficial de nieve, topografía que se encuentra cubierta por la formación Pérez, ignimbrita datada en 2.5 millones de años.⁵⁸

7.1.3 FISIOGRAFIA DEL ALTIPLANO

El altiplano boliviano es considerado como una planicie casi plana suavemente inclinada, tiene una superficie de 136.229 Km², está situado en medio de las cordilleras Occidental y Oriental, comienza por el norte en el Abra de la Raya (Perú) a 14°30' aproximadamente, y continua hasta el paralelo 21°50' para ingresar a la Puna de Atacama Chile. El altiplano constituye un plano suavemente inclinado de norte a sur, es así que la ciudad de El Alto de La Paz tiene una elevación de 4.072m (aeropuerto), Oruro 3.750m y Uyuni 3660 m.⁵⁸

7.1.3.1 ALTIPLANO NORTE

El altiplano norte es una zona llana comprendida entre el lago Titicaca y la inflexión del río Desaguadero; se encuentra en dirección Este a la altura de las localidades de Umala y Eucaliptos, casi en el límite de los departamentos de La Paz y Oruro. Es una región húmeda donde se encuentra el lago Titicaca y los glaciares de la cordillera Real.

7.1.3.2 ALTIPLANO CENTRO

El Altiplano centro comienza en una extensa planicie a la altura de Sica Sica, departamento de La Paz en la inflexión del río Desaguadero, hasta el límite sur del lago Poopó.

7.1.3.3 ALTIPLANO SUR

Al sur del lago Poopó comienza una región diferente de la descrita anteriormente y caracterizada por la presencia de grandes salares y pampas desérticas formadas por arcilla, arena y grava. Es la región árida del país. Es así que, el altiplano sur termina frente a las serranías que se forman cuando la cordillera Occidental se junta con la Oriental a la altura del paralelo 21°40'.

7.1.4 HIDROLOGÍA

El lago Titicaca es la única extensión de agua superficial importante y verdaderamente estable de la zona. Los cultivos de la región son a secano, es decir a riego natural en la

época de lluvias. Además, el lago presenta ciertas regiones que periódicamente quedan sumergidas a causa de la elevación de su propio nivel⁵⁹.

El altiplano norte que está comprendido entre el lago Titicaca y el lago Poopó abarca cuatro cuencas hidrográficas. La cuenca del lago Titicaca que a su vez abarca tres subcuencas (Suches, Achacachi, Catari), la cuenca Desaguadero – Santiago de Machaca – Calacoto, la cuenca Calamarca – Sicasica y la cuenca Caracollo – Oruro – Lago Poopó.⁵⁸

7.1.5 CLIMA

El altiplano está sujeto a la influencia de las masas de aire caliente de la cuenca amazónica y de masas de aire frío provenientes del sur, las que en invierno y parte del otoño, causan olas de frío y generan una nubosidad producida por la condensación de la poca humedad existente.

Las condiciones climáticas van cambiando de norte a sur. El altiplano norte, alrededor del lago Titicaca tiene un clima benigno con precipitaciones anuales entre 500 a 700 mm y temperaturas medias de 12° a 20°C.⁵⁸

En el año 2006, en el área de estudio se registraron temperaturas mínimas de -8.6 °C en el mes de julio y una máxima de 20.4°C en el mes de diciembre, con una precipitación total de 611.5mm. Mientras que en el año 2007 se registró una temperatura mínima de 1.7°C en el mes de junio y una máxima de 20.4°C en el mes de octubre, con una precipitación total de 532.6mm.⁶⁰

En general, los meses más secos son de Abril a Octubre, mientras que los meses de Diciembre, Enero y Febrero son los más húmedos. Ocasionalmente graniza durante los meses de verano (de Octubre a Febrero), la humedad relativa es más baja durante el invierno, ocurren frecuentes heladas desde Abril a Septiembre, son comunes los vientos del noreste a norte durante todo el año.

En el altiplano se registran menores índices de precipitación debido a que la zona altiplánica está abrigada de los vientos húmedos por la cordillera Oriental, y la capacidad higrométrica del aire frío es menor a la del aire caliente.

7.1.5.1 INFLUENCIA DEL LAGO TITICACA SOBRE LAS PRECIPITACIONES

El lago Titicaca da origen a un fuerte incremento concéntrico de las lluvias. Los valores disminuyen de 1.200 mm/año en el centro a 700 mm/año a unas decenas de kilómetros de sus orillas. Esta influencia se debe a la extensa superficie de aguas libres donde las radiaciones solares elevan las temperaturas del agua (10°C a 14°C), favoreciendo una evotranspiración más intensa que las zonas periféricas.⁶¹

Al pasar sobre el lago, el aire se recalienta enriqueciéndose en vapor de agua. Sufre una ascensión más fuerte durante la noche, tiempo en el cual el contraste de temperatura se acentúa. Esta convección provoca precipitaciones de tipo tormentoso relativamente más fuerte sobre el lago que sobre las orillas.

7.1.6 VEGETACION

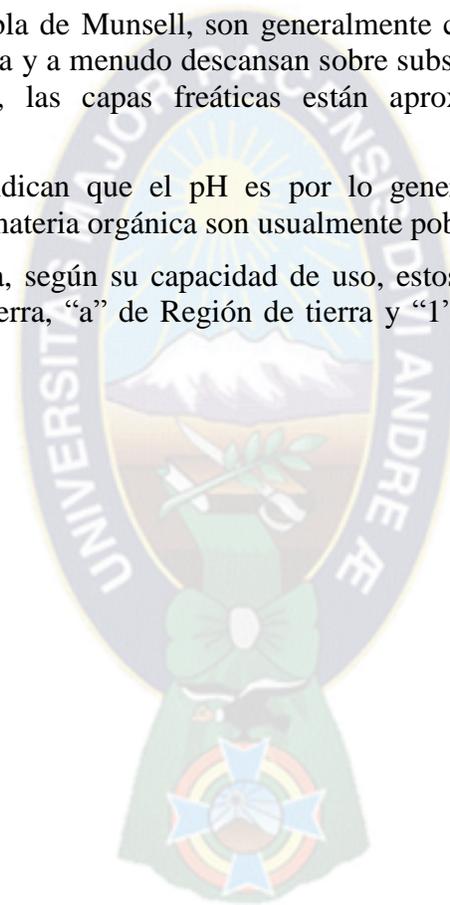
El tipo de vegetación predominante está constituida por pasturas alpinas con arbustos, pastos nativos, incluyendo especies nativas como la Stipa, que cubren las regiones no cultivadas. Los cultivos típicos son la papa, oca, cebada, quinua, haba y otros vegetales. Cerca los bordes del lago Titicaca, es muy típica la caña de totora, que es usada por los nativos para muchos propósitos, desde la construcción de botes, hasta la manufactura de canastos, e inclusive como alimento en tiempos difíciles.⁵⁸

7.1.7 SUELOS

Los suelos, según la tabla de Munsell, son generalmente café oscuro, de estructura débil, textura liviana a mediana y a menudo descansan sobre subsuelos arenosos. El drenaje varía de moderado a pobre, las capas freáticas están aproximadamente un metro de la superficie.⁵⁸

Los datos analíticos indican que el pH es por lo general débilmente ácido y que el contenido de fósforo y materia orgánica son usualmente pobres.⁵⁸

En el Sistema de Tierra, según su capacidad de uso, estos corresponden a la clase IIIa1, “III” de Provincia de tierra, “a” de Región de tierra y “1” del sistema de tierra dentro la Región de tierra.⁵⁸



CAPITULO 8

PARTE EXPERIMENTAL

Los procedimientos utilizados en la presente investigación se resumen en: muestreo, caracterización de suelos, determinación de isothermas de adsorción, cinética de adsorción, determinación de principales minerales por difracción de Rayos X y modelado matemático.

8.1 METODOLOGÍA DE MUESTREO

Se recolectó lo que se conoce como la capa arable, a una profundidad de 0 – 20 cm. En ambos casos se obtuvo 13 muestras de un terreno de 100 m. por 200 m. como indica la figura 16 o croquis.

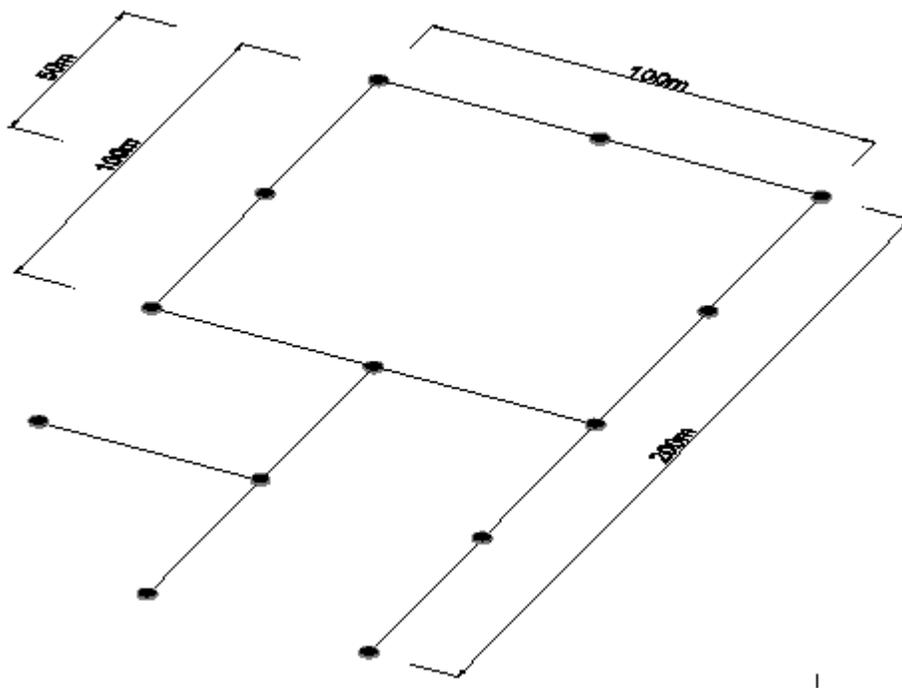


Fig.16 Croquis de los puntos de muestreo para ambos sitios (Huarina y Chua Cocani).

Se hizo un cuarteo en ambos casos para así obtener una muestra representativa de 1 Kg. Para su posterior secado y análisis de laboratorio.

8.1.1 DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE MUESTREO

En el lugar de muestreo de la localidad de Chua Cocani se pudo observar terrenos cubiertos de pastos y matorrales, gramíneas, gran cantidad de paja brava, partes cultivadas de papa, haba y otros, así como partes en rotación, además de algunos lugares de pastoreo. En cuanto a la pendiente del lugar ésta es casi plana y no contiene piedras. Por otro lado, en la zona de muestreo de la localidad de Huarina, se observó cultivos de papa, haba y cebada, paja brava, poca pedregosidad, lugares de pastoreo y algunas partes en rotación. La forma del lugar se presentó ondulada y con una ligera inclinación. (Ver anexo II)

8.2 ÉPOCA DE MUESTREO

Las tomas de muestras fueron recolectadas entre los meses de septiembre del año 2006 y marzo del año 2007, se tomaron muestras en dos localidades Chua Cocani y Huarina respectivamente, ambas pertenecientes a la provincia Omasuyos del departamento de La Paz, ubicadas en el altiplano norte paceño.

8.3 CARACTERIZACIÓN DE SUELOS

Se describirá brevemente los procedimientos efectuadas para la caracterización química de suelos. Todas las mediciones se realizaron por duplicado a excepción de la textura que se realizó por triplicado.

8.3.1 TEXTURA

Se utilizó el método combinado de tamizado y sedimentación descrito por Black⁶², usando como agente dispersante pirofosfato de sodio. El método consiste en separar por tamizado diferentes fracciones de suelo; arena muy gruesa y media. Posteriormente se dejó sedimentar las partículas de arena, limo y arcilla, tomando muestras a diferentes tiempos y profundidades de acuerdo a la temperatura de suspensión.

8.3.2 DETERMINACIÓN DE pH

Se empleó el método potenciométrico de Black⁶², realizando las medidas en extractos acuosos en agua y cloruro de potasio 0.01M, ambos en relación 1:5, se utilizó el potenciómetro HACH modelo EC10.

8.3.3 DETERMINACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA

El método empleado fue el de Walkley-Black⁶² que consiste en la combustión húmeda del carbono mediante la reducción del ión dicromato en presencia de ácido sulfúrico. Posteriormente se determinó el dicromato en exceso por titulación con solución normalizada de sulfato ferroso, utilizando o-fenantrolina como indicador.

8.3.4 DETERMINACIÓN DE Na⁺, K⁺, Ca²⁺ Y Mg²⁺ SOLUBLES E INTERCAMBIABLES

Se empleó el método descrito por Black⁶², que consiste en extraer las bases con solución de cloruro de amonio. La cuantificación de calcio y magnesio se realizó por espectrofotometría de absorción atómica; sodio y potasio por fotometría a la llama.

8.3.5 DETERMINACIÓN DE FÓSFORO ASIMILABLE

Se utilizó el método de Osmond que consiste en medir el desarrollo del color azul del producto de reducción del ácido molibdofosfórico con ácido cloroestano en un sistema ácido, determinando la concentración en un espectrofotómetro UV a longitud de onda de 880nm

8.3.6 DETERMINACIÓN DE HIERRO TOTAL

La determinación de hierro total se determinó usando una mezcla de solución extractora que contenía acetato de amonio 0.5M, ácido acético 0,5M, y EDTA 0,02M de pH 4.65, el filtrado se analizó por absorción atómica. (Método proporcionado por el IBTEN)

8.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la técnica de difracción de rayos X, se utilizaron muestras en polvo, previamente trituradas en un mortero de ágata, las cuales se llevaron a un porta muestra y fueron depositadas en el equipo de difracción de rayos X, Rigaku-Geiger. Así, se identificó su composición mineralógica, obteniendo datos de las distancias interplanares mediante la ley de Bragg, correspondiente al plano (hkl) a diversos ángulos (2θ) y al grado de cristalinidad.⁶³

8.4.1 TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS ORIENTADAS

Para confirmar que las muestras de suelo presentan minerales arcillosos y cuarzo, se hizo el siguiente análisis.

Se depositó muestras de suelo sobre tres porta objetos a partir de una suspensión acuosa (muestra tratada), se secó las muestras en películas delgadas sobre una platina de vidrio⁶⁴. Los tratamientos corresponden en primer lugar a la muestra *normal*, que fue secada de manera simple (normal); la segunda placa de vidrio se sometió a un proceso de *glicolación*, que consiste en saturar la atmósfera de moléculas de etilenglicol por 4 horas, para estudiar los espacios interlaminares de la estructura de las arcillas; y la tercera placa de vidrio se sometió a un proceso de *calcinación*, a una temperatura de 550°C durante una hora. Posteriormente las muestras que fueron colocadas en los tres porta-muestras se registraron por difracción de rayos X.⁶⁵

8.4.2 FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

Para la identificación semicuantitativa de la composición elemental que constituyen las muestras de suelos, se utilizó un equipo de Fluorescencia de Rayos X con interfase para computador.

8.5 DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN (METODO FOX KAMPRATH)

La metodología consiste en pesar 2.5g de muestra de cada suelo, a las cuales se añade 25ml de solución de P, como KH_2PO_4 , las concentraciones utilizadas fueron 0, 40, 80, 160, 240, 320, 400, 480, 560, 640 ppm P, utilizando CaCl_2 0.01 M como electrólito de soporte, a las soluciones se les agregó tolueno a razón de un ml por litro de solución, a manera de evitar el crecimiento de organismos durante su almacenamiento y durante los ensayos de solución. A las soluciones en equilibrio se las incubó por 13 días tiempo al cual se determinó que alcanzaban su máxima adsorción, asimismo fueron agitadas dos veces al día por 15 minutos durante ese período.

Se extrajo una alícuota de fósforo sobrenadante y se determinó por espectrofotometría UV a una longitud de onda de 880nm.

El fósforo que desapareció en la solución, se consideró adsorbido por el suelo.

8.6 CINÉTICA DE ADSORCIÓN QUÍMICA

La metodología utilizada en la cinética de adsorción de fósforo consistió en utilizar diferentes soluciones de concentración constante de 80, 240, 320 ppm, similares a las utilizadas en la determinación de isotermas de adsorción. Se consideró la relación existente entre la cantidad de fósforo adsorbido en solución en función del tiempo, utilizando como parámetro de referencia los 5,7,9,11,13,15,17,19 y 21 días.

8.7 MODELADO MATEMÁTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Con los resultados obtenidos se realizó el modelado de las isotermas de adsorción y de cinética de adsorción, a través de un ajuste matemático. Se utilizaron los modelos más comunes de adsorción: Freundlich, Langmuir y la combinación de ambos modelos para un mejor ajuste, se utilizó además de la aplicación de las ecuaciones cinéticas de orden 1, orden 2, Freundlich modificada y Elovich. Todos los cálculos estadísticos se realizaron en computadora utilizando el programa Sigma Plot V 10.0

CAPITULO 9

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados obtenidos en los diferentes análisis se detallan siguiendo el orden respectivo: caracterización de suelos, mineralogía de arcillas, isotermas de adsorción y cinética de adsorción.

9.1 CARACTERIZACIÓN DE SUELOS

9.1.1 TEXTURA

La clasificación de textura se realizó, utilizando el diagrama Scheffer-Schachschabel.⁶⁶

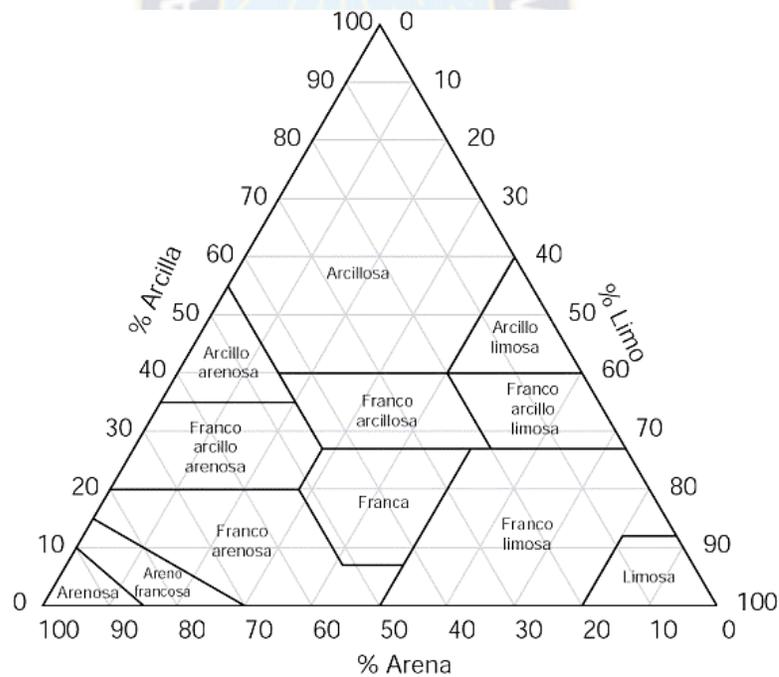


Fig. 17 Triangulo Textural

De los resultados obtenidos se puede observar que la localidad de Chua Cocani presenta una textura tipo Franco Arcillosa, mientras que la localidad de Huarina presenta un tipo de textura Franco. (ver tabla 2)

De acuerdo al diagrama se han obtenido los siguientes resultados:

Tabla 2. Resultados del análisis de textura en ambos suelos.

Muestra	% Arena	% Limo	% Arcilla	Textura
Chua Cocani	30	42	28	Franco Arcilloso
Chua Cocani	30	41	29	Franco Arcilloso
Chua Cocani	31	40	28	Franco Arcilloso
Media	30	42	28	Franco Arcilloso
Huarina	36	47	17	Franco
Huarina	32	44	24	Franco
Huarina	31	43	26	Franco
Media	33	45	22	Franco

Foth & Turk⁶⁷, reportan que la proporción y magnitud de muchas reacciones en el suelo están gobernadas por la textura, debido a que ésta determina el tamaño de la superficie sobre la cual ocurren las reacciones.

Por ende de la composición granulométrica resultante en general, las arenas representan aproximadamente el 32% la composición, siendo minerales primarios resistentes e inactivos que forman el almacén del suelo; las arcillas, representan aproximadamente un 25% de la composición estando constituidas principalmente por productos secundarios filosilicatos y óxidos insolubles, (ver análisis mineralógico) presentando fracciones ultramicroscópicas de área superficial grande las cuales son muy activas influyendo en la mayor parte de las propiedades fisicoquímicas del suelo, y por último la fracción de limo representa aproximadamente un 43% de la composición total, presentando propiedades intermedias entre las descritas por parte de las arenas y arcillas, compuestas fundamentalmente de fragmentos de minerales originales⁶⁸.

Por lo expuesto anteriormente, el mayor contenido de arcilla de la localidad de Chua Cocani (aproximadamente 28%) nos da un indicio que este tipo de suelo puede presentar un mayor porcentaje de fijación de fósforo respecto a los suelos de la localidad de Huarina.

9.1.2 DETERMINACIÓN DEL pH

Los resultados obtenidos para la determinación de pH se detallan en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados obtenidos en las diferentes mediciones de pH con extractos de agua y KCl.

Muestra	PH/agua	PH/KCl
Chua Cocani	6.00	5.33
	6.26	5.77
Media	6.13	5.55
Huarina	7.66	6.20
	7.35	6.66
Media	6.16	6.43

En general, los suelos pueden tener pH desde valores tan bajos como menores de 4 hasta valores de casi 8.⁴⁵

De acuerdo a la clasificación de los suelos en función de su pH, los suelos de Chua Cocani presentan una acidez moderada y los suelos de Huarina presentan una acidez leve a neutra. (ver tabla 4).

Tabla 4. Clasificación de los distintos suelos en relación con su pH.⁴⁵

Termino Utilizado	Rango de pH	Mecanismo que lo provoca
Extremadamente Ácido	<4.5	Debido al Fe ⁺³
Muy Fuertemente Ácido	4.5 – 5.0	Debido al Al ⁺³ / Fe ⁺³
Fuertemente Ácido	5.1 - 5.5	Debido al Al ⁺³
Moderadamente Ácido	5.6 – 6.0	Intercambio Catiónico
Levemente Ácido a Neutro	6.1 – 7.3	Efectos buffer debido a silicatos
Levemente Alcalino	7.4 – 7.8	Debido a Carbonatos

El menor valor de pH de los suelos de Chua Cocani respecto a los suelos de Huarina puede deberse a factores como: al menor contenido de bases intercambiables en los suelos de Chua Cocani (ver tabla 5). Por otra parte, hallando que el valor del pH está en función del grado de meteorización de los suelos, y al clima o precipitaciones, y siendo a la vez que los datos climatológicos indicaron que llovió más en la zona de Chua Cocani respecto a la de

Huarina, se podría concebir un mayor lavado de los iones presentes en la zona, reduciendo así el valor del su pH.

9.1.3 CATIONES DE CAMBIO, MATERIA ORGÁNICA, FOSFORO ASIMILABLE Y HIERRO TOTAL

Tabla 5. Resultados obtenidos de CIC, MO, P asimilable y Fe_{Total}.

Muestra	CATIONES DE CAMBIO (meq/100 g suelo)							MO %	P Asim. ppm	Fe _T %
	Al +H	Ca	Mg	Na	K	TBI	CIC			
Chua Cocani		2.99	1.26	0.25	0.15	4.65		2.24	3.33	2.23
		2.60	1.07	0.14	0.35	4.16		2.70	3.27	2.61
Media	0.28	2.79	1.17	0.19	0.25	4.40	4.68	2.48	3.30	2.415
Huarina		8.56	3.18	0.29	0.35	12.38		1.86	12.20	2.65
		7.41	3.09	0.17	0.23	10.9		1.74	10.6	2.45
Media	0.12	7.99	3.14	0.23	0.29	11.65	11.77	1.80	11.40	2.545

9.1.3.1 CIC (CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO)

Los datos obtenidos de capacidad de intercambio catiónico según la clasificación hecha por Fassbender & Bornemisza⁶⁹, como lo muestra la tabla 6, indica que la CIC de los suelos de Chua Cocani son muy bajas (4.68 meq/100g suelo) y que la CIC de los suelos de Huarina (11.77 meq/100g) de suelo son bajas.

Tabla 6. Clasificación de suelos según su capacidad de intercambio catiónico.⁶⁹

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (meq/100g suelo)	CLASIFICACION
> 40	Muy alto
25-45	Alto
15-25	Medio
5 -15	Bajo
< 5	Muy bajo

Comparando las sumatorias de cationes solubles e intercambiables de los diferentes sitios, se puede notar que en los suelos de Huarina la capacidad de intercambio catiónico es mayor a los suelos de Chua Cocani estando influenciada por el mayor contenido de Ca y Mg, y en menor grado por el Na y K que presentan concentraciones ligeramente superiores. Sin embargo, en ambos suelos el Ca se presenta como el catión soluble e intercambiable mayoritario.

Se puede notar que los valores de CIC no solo dependen de la textura del suelo sino además del tipo de arcilla y la materia orgánica que presenta el mismo. Posiblemente el mayor valor para el Ca en suelos de Huarina se debe a la liberación de este elemento, durante la extracción, por parte del mineral anortita sódica, siendo que este mineral se encuentra en mayor proporción en los suelos de Huarina. (ver análisis mineralógico).

La preferencia del calcio en los puntos de intercambio catiónico sobre los demás iones básicos, es consecuencia del tamaño del ión hidratado, bastante pequeño en relación a su carga +2. Asimismo, la adsorción preferente es mucho más fuerte en las arcillas con capacidad de cambio elevada como la montmorillonita, y no tanto así en arcillas con baja capacidad como la caolinita, siendo máxima en el humus debido a que probablemente éste posee una capacidad de cambio elevada⁶⁹.

La proporción de aluminio+hidrógeno intercambiable en arcillas y humus incrementa, cuando los contenidos de bases intercambiables decrece.

Por regla general las cantidades relativas de bases en suelos sigue el orden: Calcio>Magnesio> Potasio y/o Sodio.; siendo los contenidos de sodio mayor o menor que los contenidos de potasio⁶¹.

Por otro lado los valores de CIC (meq/100g suelo) menores o iguales a 10, indican que son suelos con poca reserva de nutrientes.⁷⁰

9.1.3.2 ALUMINIO E HIDRÓGENO INTERCAMBIABLE

Los resultados de aluminio e hidrógeno intercambiables oscilan entre 0.12 meq/100g suelo para Huarina y 0.28 meq/100g suelo para Chua Cocani (ver tabla 5) con índices de saturación respecto a la capacidad de intercambio catiónico de 1.02 % y 5.98 % respectivamente.

En los suelos de Huarina el mayor valor de pH del suelo eleva la proporción de bases en el complejo de cambio y reduce la proporción de Al + H, mientras que en suelos de Chua Cocani se observa un mayor valor de Al + H y menor proporción de bases, a causa de que presenta un menor valor de pH respecto al suelo de Huarina.

En general el sitio que presenta un pH más ácido corresponde al sitio de menor valor de aluminio intercambiable. Por ende se observa que a menores concentraciones de aluminio la concentración de cationes básicos es mayor.

9.1.3.3 BASES CAMBIABLES

La suma de los cationes cambiabiles Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} y Na^{+} se denomina bases cambiabiles¹⁸ (valor S) y su porcentaje dentro la capacidad total de intercambio se llama porcentaje de saturación (valor V), éste último se la obtiene con la siguiente fórmula:

$$V = S (100) / \text{CIC} \quad (14)$$

$$V_{\text{HUARINA}} = 98.98\% \quad , \quad V_{\text{CHUA COCANI}} = 94.02\%$$

Se puede notar que las bases cambiabiles de Huarina son mayores a las de Chua Cocani, aspecto que neutraliza la acidez del suelo. Además, relacionando las bases intercambiabiles con el pH se observa que existe una relación directa entre ambas (ver tabla 4 y 5).

9.1.3.4 MATERIA ORGÁNICA

En los suelos, el contenido de materia orgánica puede ser muy variable, encontrándose en una concentración traza en suelos desérticos mientras que en un 90-95% en suelos turbosos¹⁸. El porcentaje de materia orgánica, nos muestra que los contenidos de materia orgánica en los suelos de Chua Cocani de 2.48% es mayor a la de Huarina 1.80 %. (ver tabla 5)

En cuanto a la composición granulométrica del suelo, los suelos arcillosos y/o limosos presentan mayor contenido de materia orgánica, debido a la formación de complejos organominerales, por lo cual presentan una mayor posibilidad de generar malas condiciones de aereación¹⁸. De éste modo las muestras de suelos de Chua Cocani, que presentan un mayor contenido de arcilla, mostrarán a la vez un mayor contenido de materia orgánica.

Tabla 7. Propuesta de clasificación de suelos según el contenido de carbono orgánico⁶⁹

INTERPRETACIÓN	% CARBONO ORGÁNICO
Muy altos	> 8.7
Altos	4.6 – 8.7
Medios	2.9 – 4.6
Bajos	1.2 – 2.9
Muy bajos	< 1.2

Otro aspecto a considerar, es la relación de carbono orgánico con respecto a materia orgánica; de acuerdo a la propuesta de Fassbender & Bornemisza⁶⁹ y al uso del factor de Van Vammeleln, mismo que considera que la materia orgánica de los suelos en general contienen en promedio 58% de carbono orgánico, se llega a la conclusión de que los suelos de Chua Cocani tienen bajo porcentaje de carbono orgánico (1,44%) y los de Huarina, con 1.044%, se encuentran con muy bajo porcentaje del mismo.

Por otro lado a pH ácidos (menores a 5), se limita la acción bacteriana y la microflora, favoreciendo la reproducción de hongos, que da como resultado una menor eficiencia en la mineralización. Bajo éstas condiciones se aumenta la saturación de aluminio intercambiable, que tiene un efecto estabilizante en los complejos organominerales, produciendo deficiencias en la disponibilidad de calcio y del magnesio para los microorganismos, conduciendo entonces igualmente a una acumulación de materia orgánica.

Con estos datos se puede afirmar que el contenido de materia orgánica combinado al mayor contenido de arcilla de la localidad de Chua Cocani, constituyen un agente quelante que contribuye a la inmovilización del P, por lo que este suelo presenta una mayor fijación de fósforo.

9.1.3.5 FÓSFORO ASIMILABLE

Los contenidos de P asimilable varían en su comportamiento presentando valores de 3.30 ppm para Chua Cocani y 11.40 ppm para Huarina (ver tabla 5). Asimismo, el contenido de fósforo está ligado al contenido de materia orgánica, textura y evolución pedológica, disminuyendo en general con la profundidad del suelo.

Los suelos de Huarina son suelos que presentan un mayor tiempo de barbecho de aproximadamente 20 años, mientras que los suelos de Chua Cocani presentaron tan solo de 2 a 3 años, esto puede probar un mayor contenido de P asimilable por parte de los suelos de Huarina, mostrando así una mayor disponibilidad del mismo para su absorción por parte de las plantas. Este aspecto influye en una menor fijación de fósforo externo en estos suelos, ya que sus sitios de adsorción presentan mayor saturación y por lo tanto minimizan el intercambio respecto a los suelos de Chua Cocani.

9.1.3.6 HIERRO TOTAL

El contenido de hierro total para Chua Cocani es de 2.45%, el cual es ligeramente menor al contenido de Huarina 2.55%. Sin embargo, no se puede cuantificar la existencia exacta de óxidos de hierro, aquellos que podrían adsorber al fósforo y reaccionar formando complejos de hierro y de aluminio haciendo insoluble a los fosfatos para la asimilación de las plantas.

9.1.4 CIC Y ARCILLAS DETERMINADAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Mediante un estudio de difracción de rayos X se ha determinado que las muestras de suelos estudiadas difieren en su contenido mineralógico (ver análisis mineralógico), donde se consideran solamente las arcillas, silicatos o aluminosilicatos. London⁷¹, indica que se pueden asociar los valores de capacidad de intercambio catiónico con los principales minerales arcillosos y con la materia orgánica. Para ello, en la tabla 8, se presenta un resumen de datos que reportan diferentes autores: Fassbender & Bornemisza⁶⁹, Besoin⁷², Foth & Turk⁶⁷ y London⁷¹.

De los resultados obtenidos, la capacidad de intercambio catiónico varía desde 4.68 [meq/100g suelo] en Chua Cocani (cuyos contenidos de materia orgánica y arcilla son mayores respecto a los suelos de Huarina) hasta 11.77 [meq/100g suelo] en Huarina, (que presenta un mayor índice de saturación de bases intercambiables). Los resultados de capacidad de intercambio catiónico pueden ser usados como guía para determinar el tipo de mineral arcilloso presente⁷⁰, pese a que la materia orgánica también hace su contribución a los sitios de cambio.

Tabla 8. Valores aproximados de capacidad de intercambio catiónico de arcillas y MO.⁶⁵

ARCILLAS Y MATERIA ORGANICA	CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (meq/100g arcilla)
Óxidos hidratados	< 5
Caolinitas	5-15
Halositas	20-25
Illitas	10-50
Esmecitas	60-150
Montmorillonitas	80-120
Cloritas	10-40
Vermiculitas	100-150
Alofán	>100
Materia orgánica	Alrededor de 200

De acuerdo con la tabla 8, los suelos estudiados pudieran estar influenciados principalmente por illitas, justificándose de ésta manera los contenidos muy bajos de potasio intercambiable, pues este mineral arcilloso como complejo de cambio tiene una gran afinidad por el potasio, tendiendo a volverlo difícilmente cambiabile⁷¹. Los suelos también podrían contener caolinitas, que al estar menos cristalizadas pueden llegar a valores más altos de presencia⁶⁸.

La determinación por difracción de rayos X en los sitios estudiados de Huarina y Chua Cocani, indican la siguiente proporción de su contenido de arcillas (ver tabla 11 y 12):

Caolinita > Illita para Chua Cocani

Illita > Caolinita > Montmorillonita > Clorita para Huarina

De acuerdo a lo explicado anteriormente la propiedad de intercambio catiónico podría estar influenciada mayormente por el contenido de montmorillonitas, illitas y caolinitas.

9.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

9.2.1 MUESTRA: CHUA-COCANI

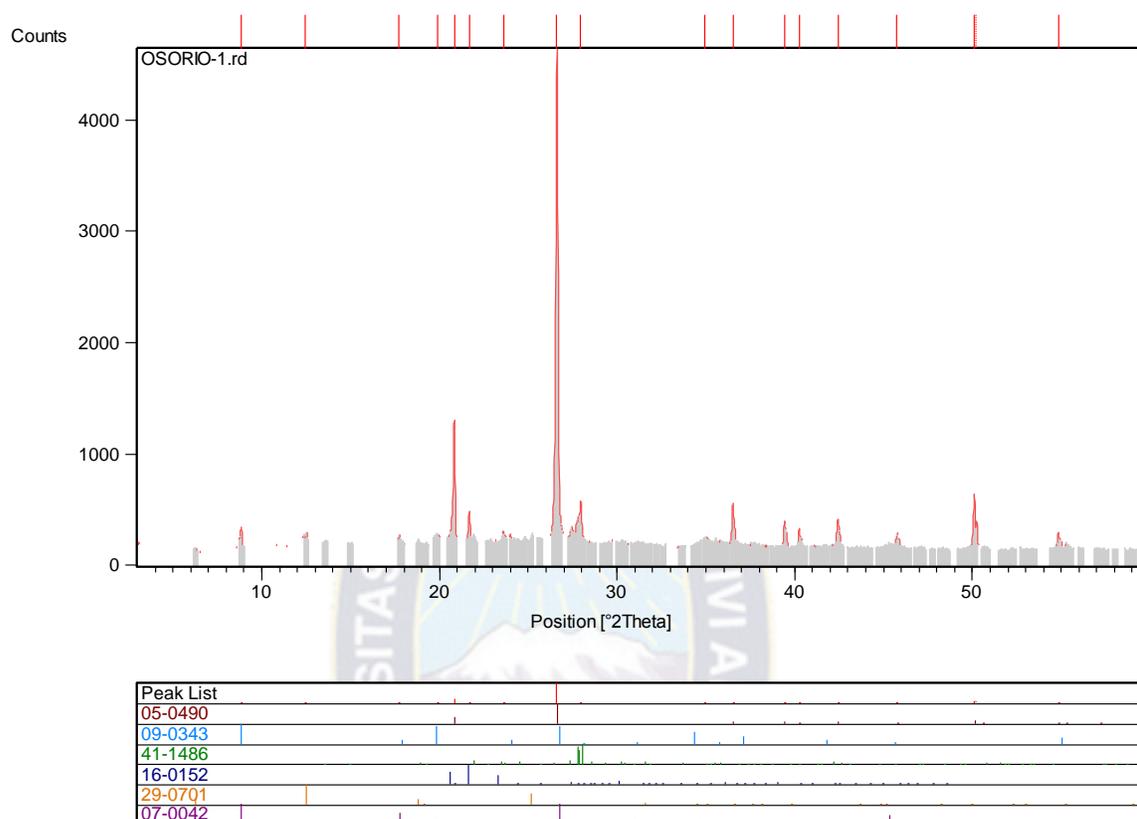


Fig. 18 Espectro de difracción de rayos X.

Tabla 9. Resultados obtenidos de los compuestos mayoritarios del análisis de Difracción de Rayos X de la muestra de Chua Cocani.

NO.	NOMBRE DEL COMPUESTO	FORMULA QUÍMICA
1	Cuarzo,	Si O_2
2	Illita, trioctahedral	$\text{K}_{0.5} (\text{Al,Fe,Mg})_3 (\text{Si,Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$
3	Anortita	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$
4	Tridimita	Si O_2
5	Clinocloro, ferroso	$(\text{Mg, Fe})_6 (\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_8$
6	Muscovita	$(\text{K,Na})(\text{Al,Mg,Fe})_2 (\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$

* El orden indica el grado mayoritario de los compuestos presentes encontrados.

9.2.2 MUESTRA: HUARINA

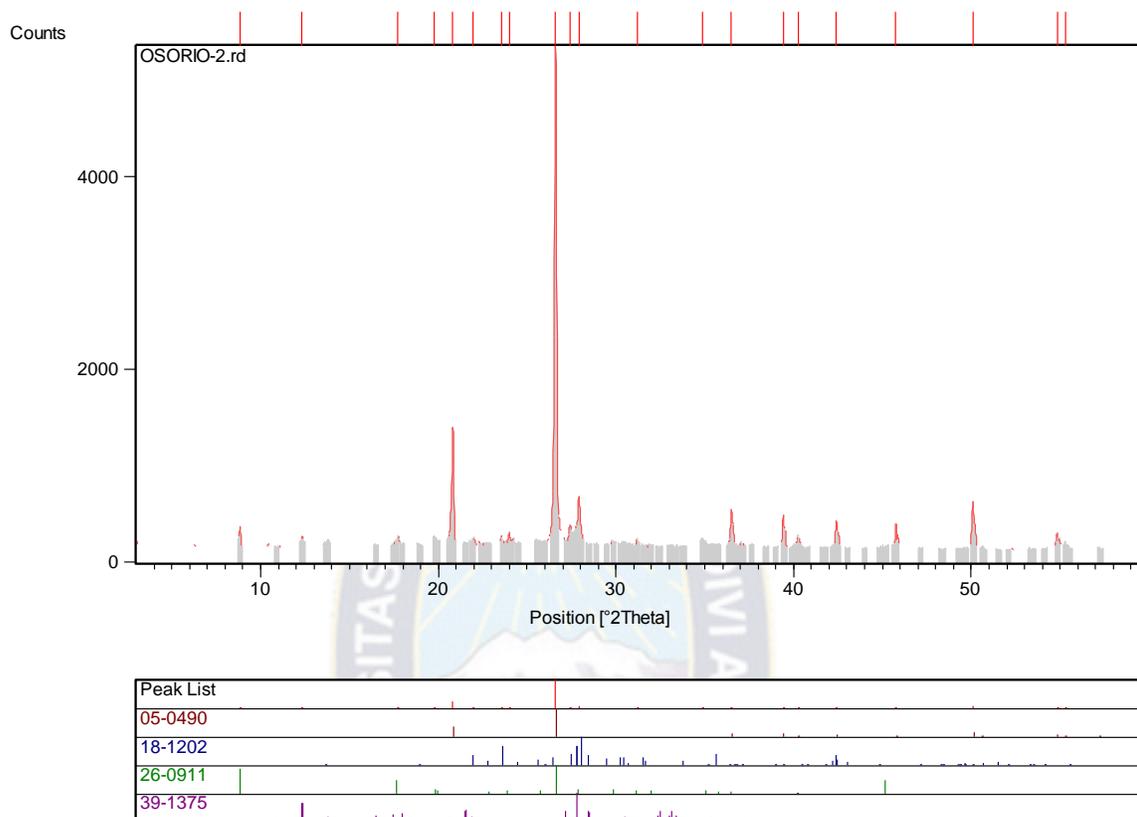


Fig. 19 Espectro de difracción de rayos X.

Tabla 10. Resultados obtenidos de los compuestos mayoritarios del análisis de Difracción de Rayos X de la muestra de Harina.*

NO.	NOMBRE DEL COMPUESTO	FORMULA QUÍMICA
1	Cuarzo	Si O ₂
2	Anortita sodica	(Ca , Na) (Si , Al) ₄ O ₈
3	Illita	(K,H ₃ O) Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂
4	Fillipsita	K Ca (Si ₅ Al ₃) O ₁₆ 6H ₂ O

* El orden indica el grado mayoritario de los compuestos presentes encontrados.

9.3 FLUORESCENCIA DE RAYOS X

9.3.1 MUESTRA: CHUA-COCANI

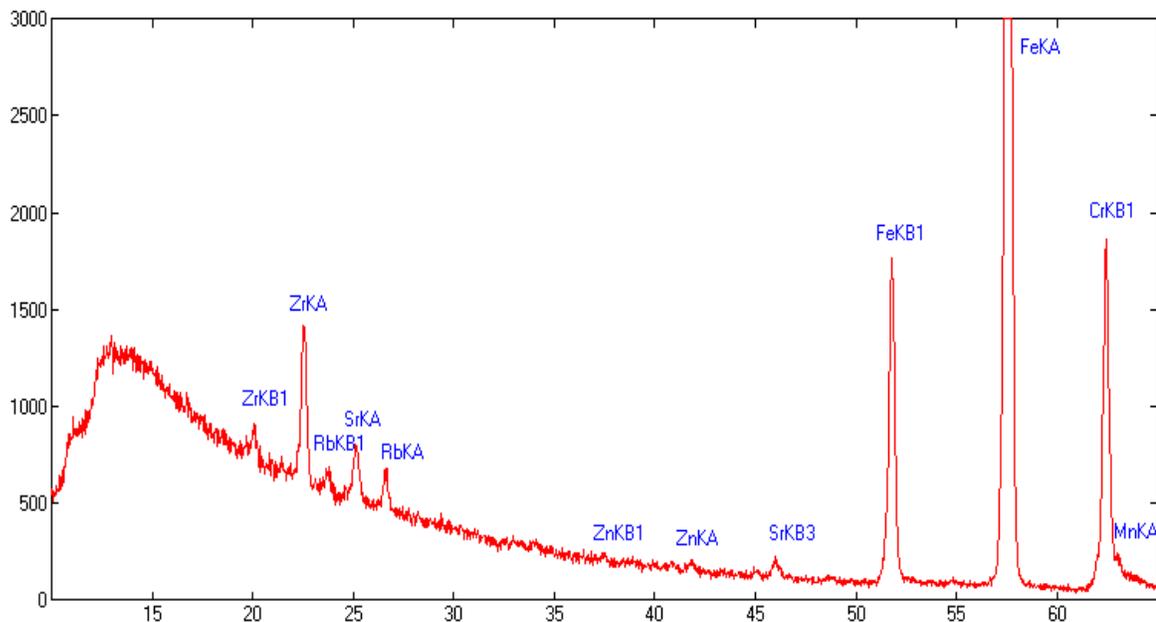


Fig. 20 Espectro de fluorescencia de Rayos X.

Del espectro resultante podemos estimar los contenidos y clasificarlos como: **Mayoritarios (>2%)** en los que se encuentran el Silicio (Si), Aluminio (Al), Potasio (K), Hierro (Fe) y Titanio (Ti); **Minoritarios (0.1-2%)** en los que se encuentran el Calcio (Ca) y Zirconio (Zr); **y finalmente los elementos trazas (<0.1%)** como el Fósforo (P), Estroncio (Sr), Rubidio (Rb), Bario (Ba), Manganeseo (Mn), Zinc (Zn), Magnesio (Mg) y Sodio (Na).

9.3.1.1 ELEMENTOS DETECTADOS (ESTIMACIÓN DE CONTENIDOS)

MAYORITARIOS (>2%): Si, Al, K, Fe, Ti

MINORITARIOS (0.1~ 2%): Ca, Zr

TRAZAS (<0.1%): P, Sr, Rb, Ba, Mn, Zn, Mg, Na.

NOTA 1.- El elemento Cr registrado corresponde a radiaciones del Tubo de rayos X, por lo que no es posible diferenciar de su posible presencia en la muestra.

9.3.2 MUESTRA: HUARINA

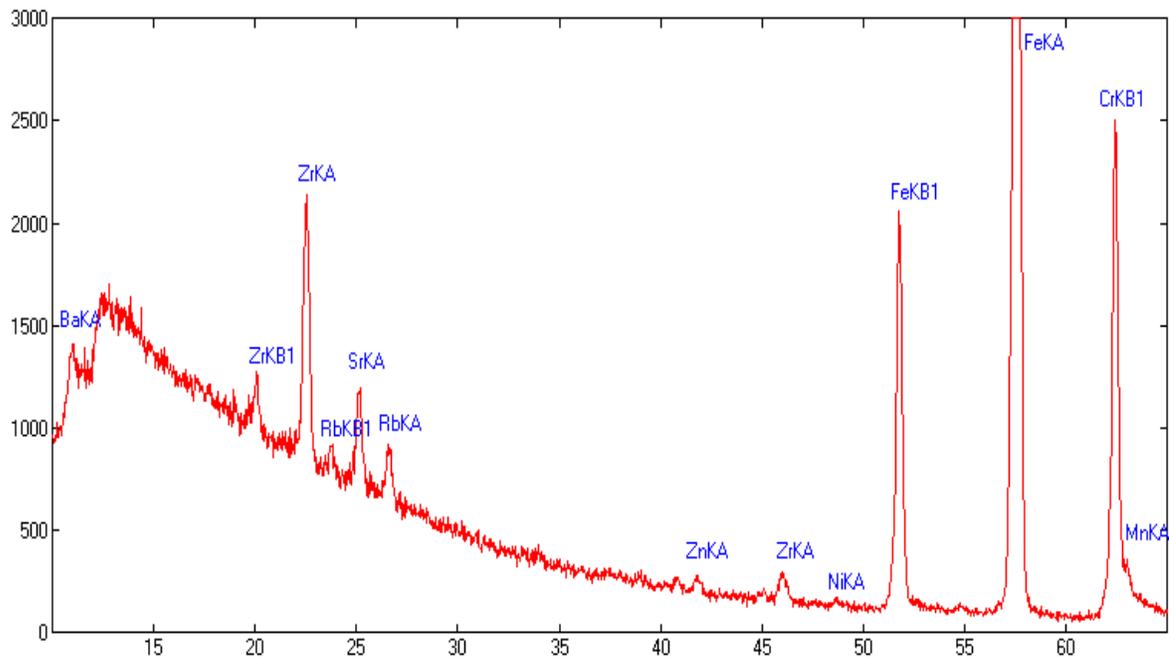


Fig. 21 Espectro de fluorescencia de Rayos X: Muestra de Huarina.

Del espectro resultante podemos estimar los contenidos y clasificarlos como: **Mayoritarios (>2%)** en los que se encuentran el Silicio (Si), Potasio (K), Aluminio (Al), y Hierro (Fe) ; **Minoritarios (0.1-2%)** en los que se encuentran el Titanio (Ti), Calcio (Ca) y Zirconio (Zr), Fósforo (P), Estroncio (Sr); **y finalmente los elementos trazas (<0.1%)** como el Manganeso (Mn), Bario (Ba), Rubidio (Rb), , Zinc (Zn), Magnesio (Mg), Níquel (Ni) y Sodio (Na).

9.3.2.1 ELEMENTOS DETECTADOS (ESTIMACIÓN DE CONTENIDOS)

MAYORITARIOS (>2%): Si, K, Al, Fe

MINORITARIOS (0.1~ 2%): Ti, Ca, Zr, Sr, P

TRAZAS (<0.1%): Mn, Ba, Rb, Zn, Mg, Ni, Na.

NOTA 2.- El elemento Cr registrado corresponde a radiaciones del Tubo de rayos X, por lo que no es posible diferenciar de su posible presencia en la muestra.

9.4 MUESTRAS TRATADAS

9.4.1 MUESTRA: CHUA-COCANI

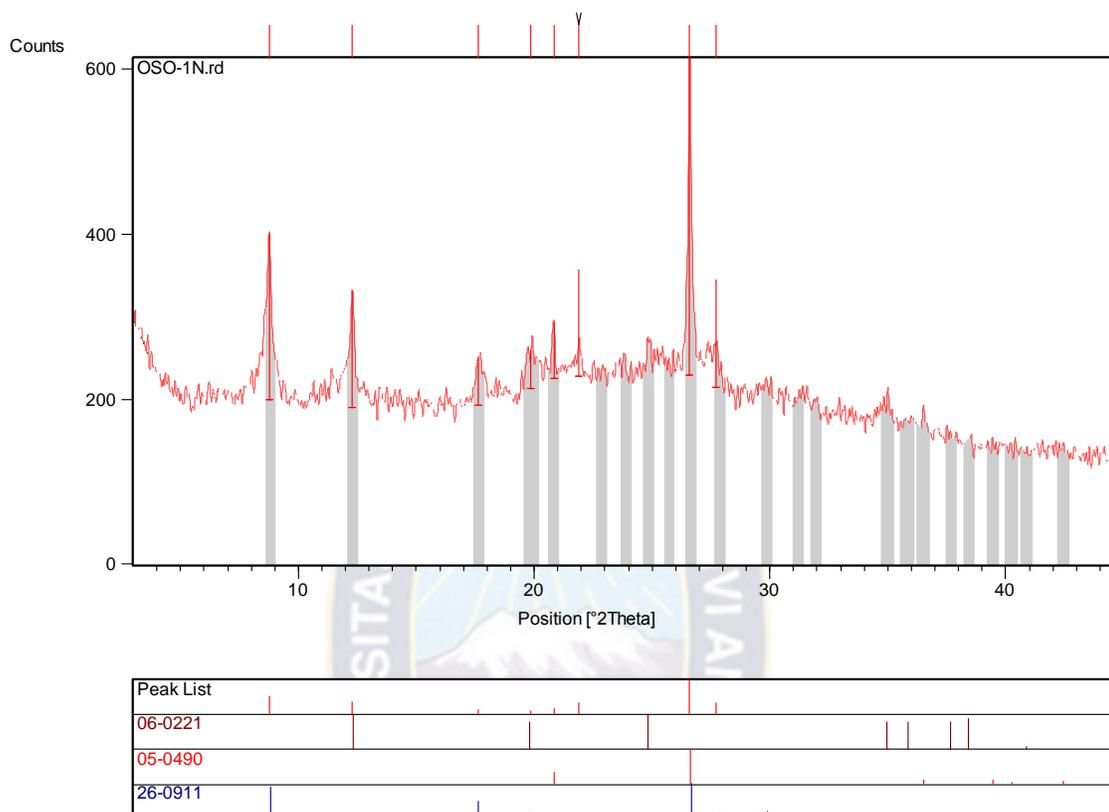


Fig. 22 Espectro de difracción de rayos X: Muestra Normal.

Tabla 11. Resultados obtenidos de los compuestos mayoritarios del análisis de Difracción de Rayos X para las muestras tratadas de Chua Cocani.

NO.	NOMBRE DEL COMPUESTO	FORMULA QUÍMICA
1	Caolinita	$Al_2 (Si_2O_5) (OH)_4$
2	Cuarzo	$Si O_2$
3	Illita	$(K , H_3 O) Al_2 Si_3 Al O_{10} (OH)_2$

Los resultados del análisis de espectroscopia de rayos X para la muestra tratada de Chua Cocani nos confirman la presencia de arcillas en su contenido principal, presentando a la Caolinita como mayoritaria seguido de la Illita.

9.4.2 MUESTRA: HUARINA

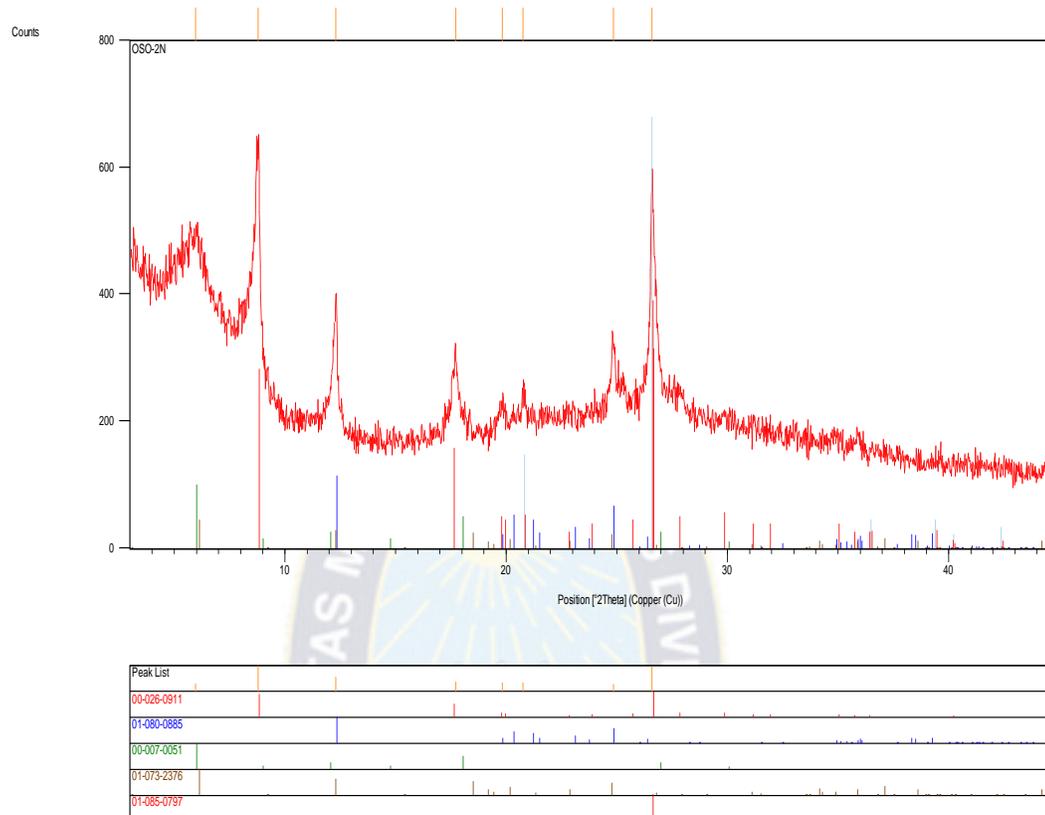


Fig. 23 Espectro de difracción de rayos X: Muestra Normal.

Tabla 12. Resultados obtenidos de los compuestos mayoritarios del análisis de Difracción de Rayos X para las muestras tratadas de Huarina.

NO.	NOMBRE DEL COMPUESTO	FORMULA QUÍMICA
1	Illita	$(K, H_3O) Al_2Si_3 AlO_{10} (OH)_2$
2	Caolinita	$Al_2 (Si_2O_5) (OH)_4$
3	Montmorillonita	$(Na, Ca)_{0.3} (Al, Mg)_2 Si_2 O_{10}(OH)_2$ $n H_2O$
4	Clorita	$Mg_6Si_4O_{10} (OH)_8$
5	Cuarzo	$Si O_2$

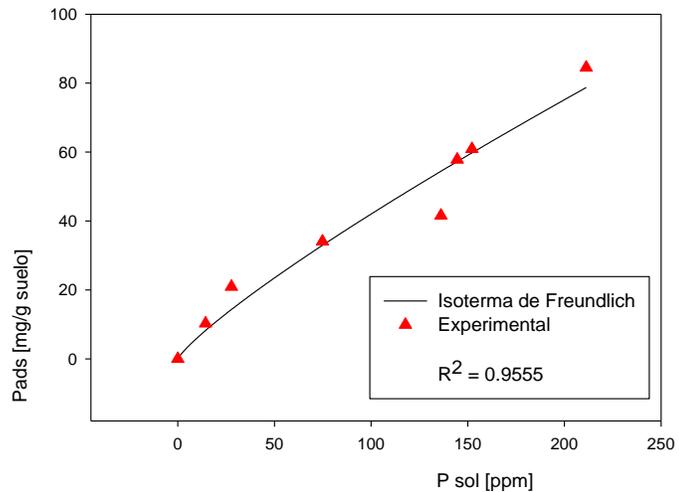
Los resultados del análisis de espectroscopia de rayos X para las muestras tratadas de Huarina nos confirman la presencia de fases arcillosas en su contenido principal, presentando a la Illita como compuesto mayoritario seguido de la Caolinita, Montmorillonita y la Clorita.

9.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Los resultados de las isotermas de adsorción son reportadas en los siguientes gráficos, en función del lugar, tiempo de maceración y modelo de ajuste.

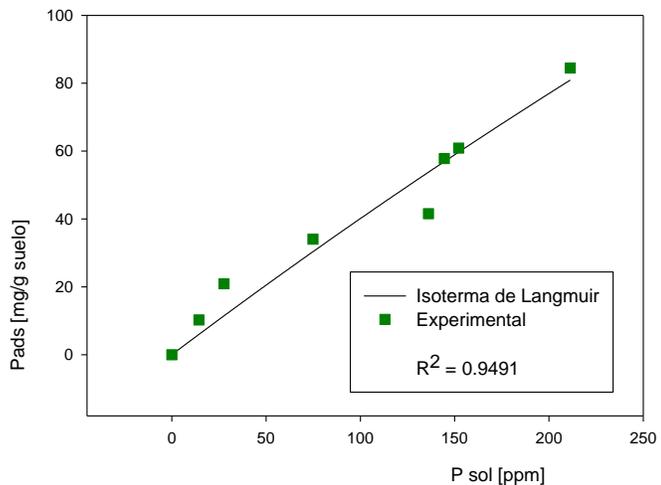
Graf. 1 ADSORCIÓN DE FÓSFORO
Huarina (6 días)
Freundlich

$n = 0.8392$; $K = 0.8814$; $SCR = 64.27$
Donde:
K, capacidad relativa de adsorción



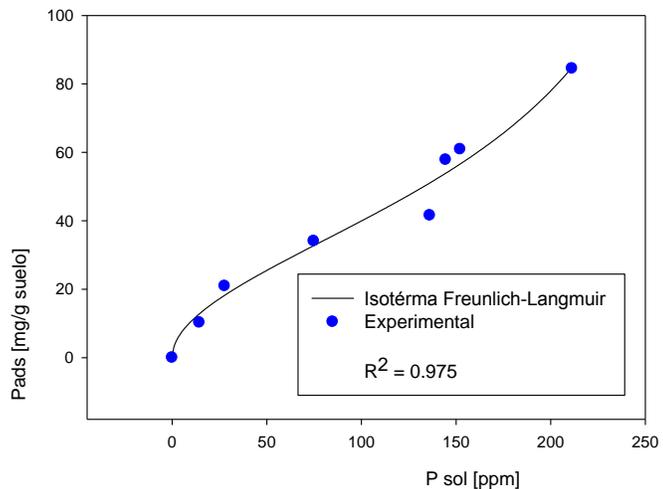
Graf. 2 ADSORCIÓN DE FÓSFORO
Chua Cocani (6 días)
Langmuir

$k1 = 4.459e-4$; $k2 = 939.89$; $SCR = 285.45$
Donde:
k1 = Constante de afinidad
k2 = Capacidad de máxima adsorción



Graf. 3 ADSORCIÓN DE FÓSFORO
Huarina (6 días)
Freundlich-Langmuir

$K1ds = -3.014e-3$; $K2ds = -24.45$
 $nds = 0.474$; $Kds = 3.310$; $SCR = 139.55$
Donde:
K1ds = Constante de afinidad
K2ds = Constante de máxima adsorción
Kds = Grado de saturación en los sitios de adsorción



Las gráficas 1,2 y 3 muestran los ajustes matemáticos de los datos experimentales a las muestras de suelos de Huarina con los modelos de Freundlich, Langmuir y con el modelo combinado Freundlich-Langmuir. La isoterma resultante es del tipo L con ligera tendencia al tipo S mostrando poca afinidad o una baja afinidad relativa para la adsorción de P a los 6 días de maceración.

Las gráficas 1 y 2 presentan valores muy similares respecto de R^2 , pero el alto valor de k_2 de la gráfica 2 sugiere que existe una alta concentración de fósforo disponible en el suelo, el cual podría tender a disminuir a medida que aumentará la adsorción de fósforo.

La gráfica 3 presenta el mejor ajuste con el valor más alto de R^2 , respecto a los anteriores modelos ajustados, esto quiere decir que el modelo combinado ajusta los valores de adsorción en todo el rango de concentraciones.



Graf. 4 ADSORCIÓN DE FÓSFORO
Chua Cocani (6 días)
Freundlich

$n = 0.6447$; $K = 1.296$; $SCR = 64.27$
Donde:
K, capacidad relativa de adsorción

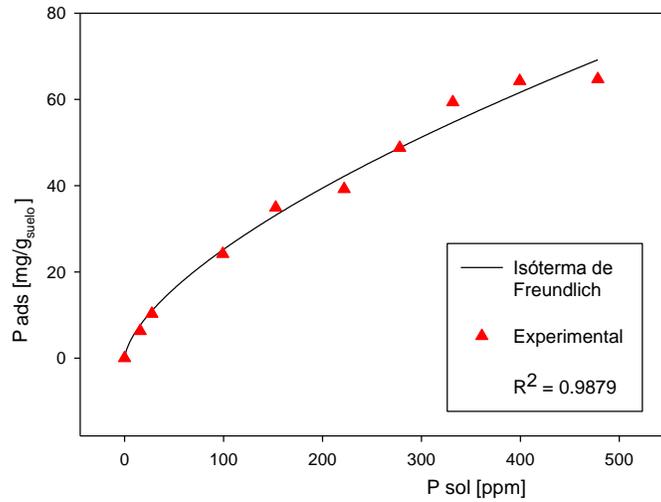
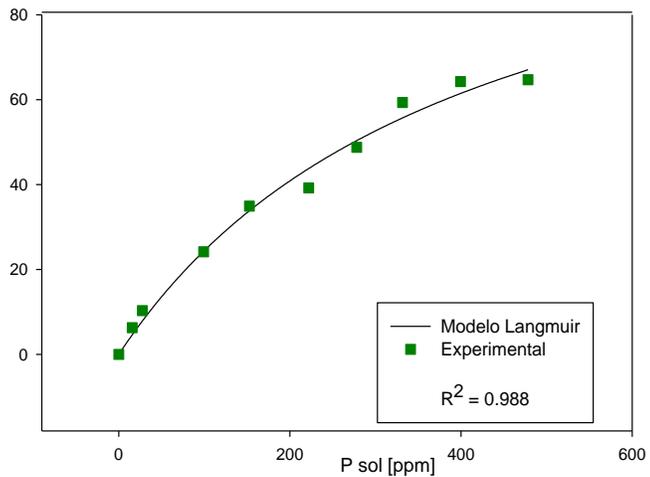


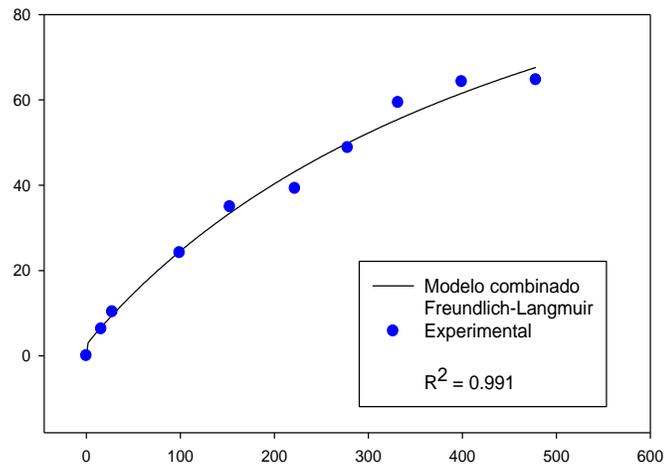
Fig. 5 ADSORCIÓN DE FÓSFORO
Chua Cocani (6 días)
Langmuir

$k1 = 0.00245$; $k2 = 124.18$
 $SCR = 59.65$
Donde:
 $k1$ = Constante de afinidad
 $k2$ = Constante de máxima adsorción



Graf. 6 ADSORCIÓN DE FÓSFORO
Chua Cocani (6 días)
Freundlich-Langmuir

$K1ds = 0.0019$; $K2ds = 135.58$
 $nds = 0.0275$; $Kds = 2.5809$; $SCR = 51.044$
Donde:
 $K1ds$ = Constante de afinidad
 $K2ds$ = Constante de máxima adsorción
 Kds = Grado de saturación en los sitios de adsorción



Las gráficas 4, 5 y 6 muestran los ajustes matemáticos de los datos experimentales a las muestras de suelos de Chua Cocani con los modelos de Freundlich, Langmuir y con el modelo combinado Freundlich-Langmuir. La isoterma resultante es del tipo L indicando una afinidad relativamente alta entre el adsorbato y el adsorbente, estando en contraste con los suelos de Huarina, que mostraron una baja afinidad relativa a los 6 días de adsorción.

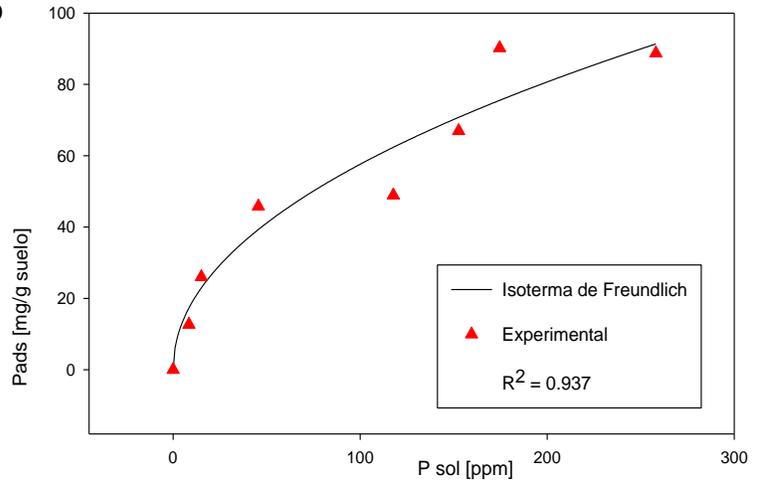
En la gráfica 4 que muestra la isoterma de Freundlich para Chua Cocani, se puede observar un valor importante de R^2 acompañado de un óptimo valor de SCR (suma de cuadrados residuales). Asimismo, en la gráfica 5 se muestra la isoterma de Langmuir con mejores valores de R^2 y SCR. Estos resultados señalan que hay una mayor capacidad de adsorción de estos suelos, ya que éstas muestras de suelos de Chua Cocani reportaron una menor cantidad de fósforo asimilable en la caracterización de suelos.

La gráfica 6 mostró el mejor ajuste de los datos experimentales utilizando el modelo combinado de dos superficies Freundlich - Langmuir, situación que se ve reflejada en el alto valor de R^2 y en el bajo valor de SCR, subsanado así los inconvenientes presentados por los modelos anteriores.



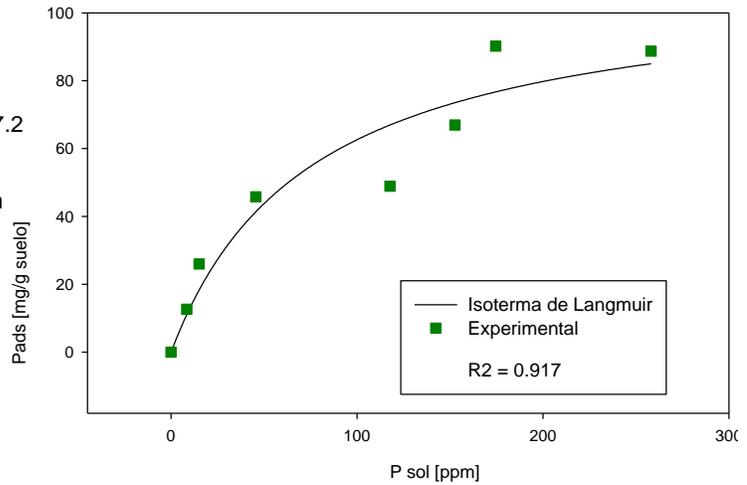
Graf. 7 ADSORCIÓN DE FÓSFORO
Huarina (13 días)
Freundlich

$n = 0.486$; $K = 6.144$; $SCR = 491.3$
K, capacidad relativa de adsorción



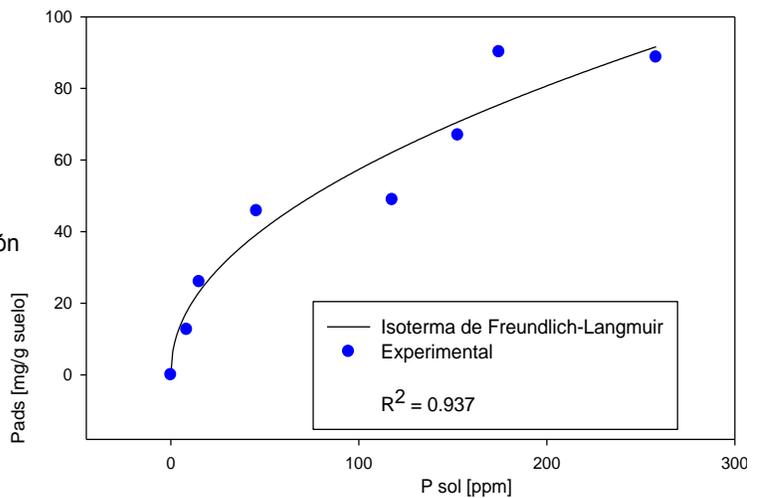
Graf. 8 ADSORCIÓN DE FÓSFORO
Huarina (13 días)
Langmuir

$k_1 = 0.01326$; $k_2 = 109.8$; $SCR = 647.2$
Donde:
 k_1 = Constante de afinidad
 k_2 = Capacidad de máxima adsorción



Graf. 9 ADSORCIÓN DE FÓSFORO
Huarina (13 días)
Freundlich-Langmuir

$K1ds = 1.951E-4$; $K2ds = 144.34$
 $nds = 0.4631$; $Kds = 6.473$
 $SCR = 1491.21$
Donde:
 $K1ds$ = Constante de afinidad
 $K2ds$ = Constante de máxima adsorción
 Kds = Grado de saturación en los sitios de adsorción



Las gráficas 7, 8 y 9 muestran ajustes matemáticos realizados en las muestras de suelos de Huarina a los 13 días de maceración, habiéndose utilizado para ello los modelos de Freundlich, Langmuir y además el modelo combinado Freundlich-Langmuir. En éstas gráficas se puede notar una clara desviación del comportamiento del tipo L hacia el tipo S. La modificación de la isoterma de adsorción posiblemente se debe a la formación de una doble capa, ya que la adsorción de fósforo sobre suelos es un proceso que aumenta con el tiempo, pasando de una adsorción física a una adsorción química, incluyendo el fenómeno de precipitación.

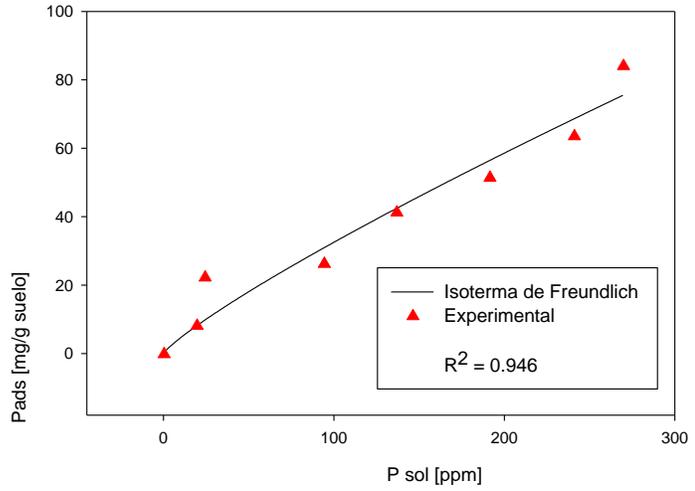
Haciendo una comparación entre los modelos de Freundlich para los 13 y 6 días de maceración, podemos notar que el valor de R^2 correspondiente a la gráfica 7, disminuyó respecto a la gráfica 1, debido a que estos valores no se ajustan a los datos experimentales, mientras que el incremento del valor de K indica una mayor capacidad relativa de adsorción.

En la gráfica 8 se observa la disminución del valor de k_2 respecto a la isoterma de Langmuir a los 6 días de maceración (ver gráfica 2), esto indica una creciente afinidad y una lenta adsorción. Esta situación puede ser respaldada por los resultados de la caracterización de suelos, en los que se concluyó que la mayor concentración de fósforo nativo del suelo retrasa el proceso de adsorción debido a la falta de disponibilidad de sitios de adsorción.

La gráfica 9 muestra un ajuste matemático con el modelo combinado de dos superficies Freundlich-Langmuir, este modelo ajusta mejor los datos experimentales que los anteriores modelos para los 13 días de maceración. Por ésta razón se tiene el criterio en general de que el modelo combinado es el modelo que mejor se ajusta sobre todo el rango de concentraciones.

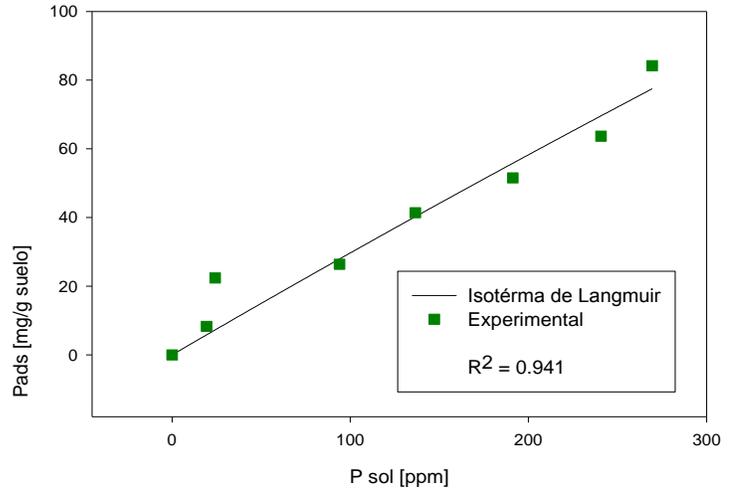
Graf. 10 ADSORCIÓN DE FÓSFORO
Chua Cocani (13 días)
Freundlich

$n = 0.8488$; $K = 0.6525$; $SCR = 64.27$
Donde:
 K = Capacidad relativa de adsorción



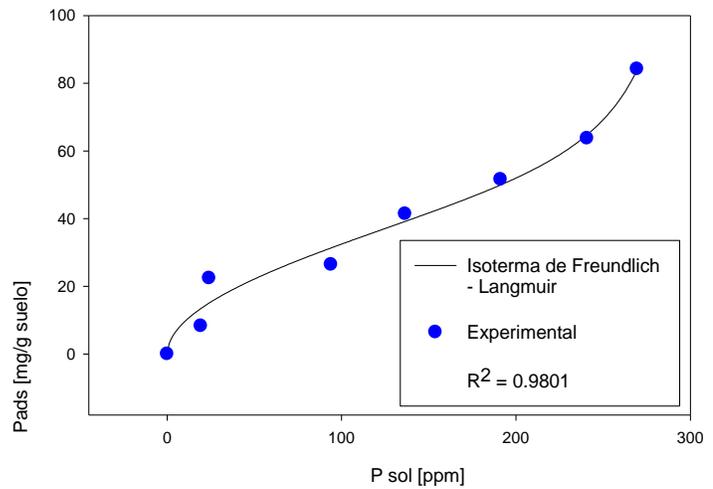
Graf. 11 ADSORCIÓN DE FÓSFORO
Chua Cocani (13 días)
Langmuir

$k1 = 1.943e-4$; $k2 = 1557.38$
 $SCR = 336.75$
Donde:
 $k1$ = Constante de afinidad
 $k2$ = Capacidad de máxima adsorción



Graf. 12 ADSORCIÓN DE FÓSFORO
Chua Cocani (13 días)
Freundlich-Langmuir

$K1ds = -3.229e-3$; $K2ds = -5.137$
 $nds = 0.5047$; $Kds = 2.939$; $SCR = 112.93$
Donde:
 $K1ds$ = Constante de afinidad
 $K2ds$ = Constante de máxima adsorción
 Kds = Grado de saturación en los sitios de adsorción

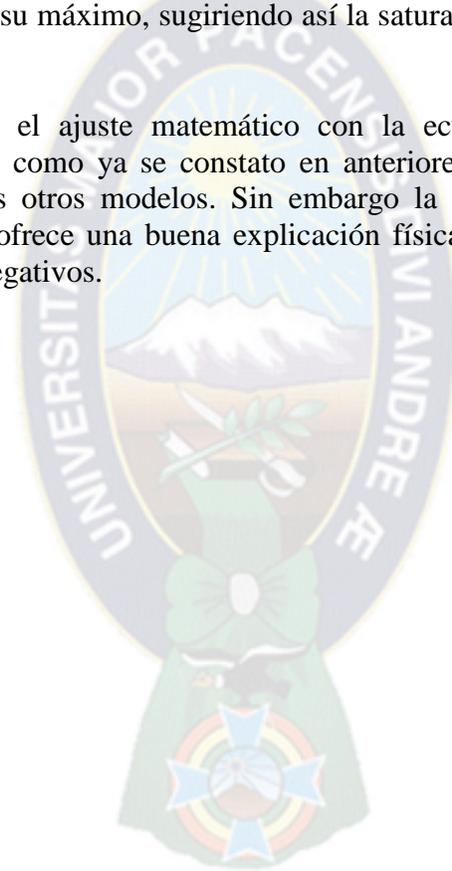


Las gráficas 10, 11 y 12 muestran los ajustes matemáticos de los datos experimentales de las muestras de Chua Cocani a los 13 días de adsorción utilizando los modelos de Freundlich, Langmuir y además el modelo combinado Freundlich-Langmuir.

Haciendo una comparación entre los modelos de Freundlich correspondientes a los 13 y 6 días de adsorción (gráfica 10 y 4), se observa la disminución de los valores de R^2 y K , demostrando entonces que la capacidad relativa de adsorción va disminuyendo con el tiempo, situación que conlleva a creer en el comienzo de una saturación de los sitios de intercambio sobre la superficie de estos suelos. Por consiguiente, la isoterma a los 13 días de adsorción se aproxima al tipo S.

En la gráfica 11 que muestra la isoterma de Langmuir, en ella se observa que la magnitud del valor de K_2 llega a su máximo, sugiriendo así la saturación de los sitios disponibles de adsorción.

La gráfica 12 muestra el ajuste matemático con la ecuación combinada Freundlich-Langmuir. Este modelo como ya se constató en anteriores resultados, presenta el mejor ajuste en relación a los otros modelos. Sin embargo la dificultad subyace en que este modelo combinado no ofrece una buena explicación física, de algunas de sus constantes que presentan valores negativos.



Graf.13 ADSORCIÓN DE FÓSFORO
Huarina (21 días)
Freundlich

$n = 0.285$; $K = 15.59$; $SCR = 799.22$
K, capacidad relativa de adsorción

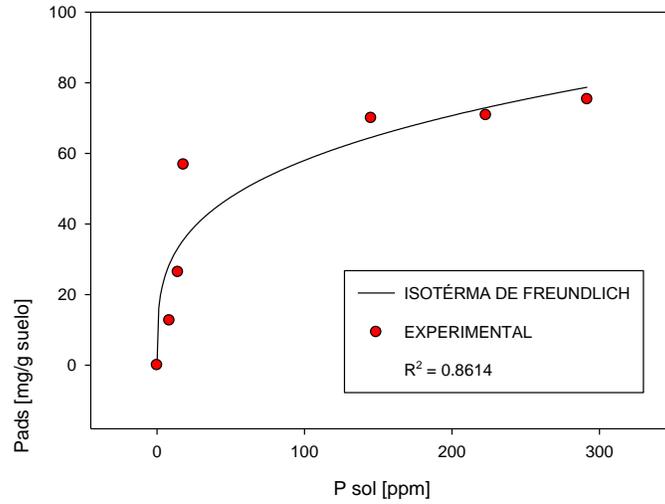
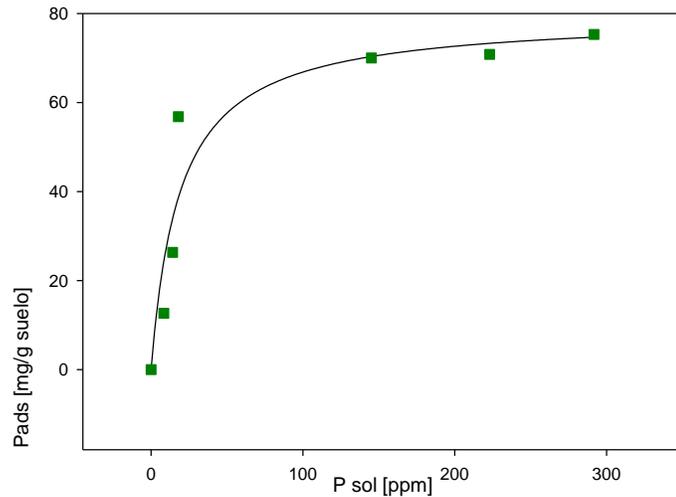


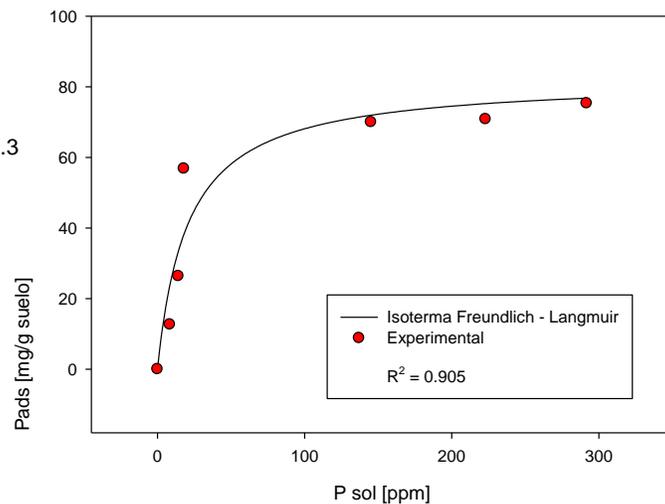
Fig. 14 ADSORCIÓN DE FÓSFORO
Huarina (21 días)
Langmuir

$k_1 = 1.901$; $k_2 = 0.418$; $SCR = 529.99$
Donde:
 k_1 = Constante de afinidad
 k_2 = Capacidad de máxima adsorción



Graf.15 ADSORCIÓN DE FÓSFORO
Huarina (21 días)
Freundlich-Langmuir

$K1ds = 0.0479$; $K2ds = 81.94$
 $nds = 0.00736$; $Kds = 0.295$; $SCR = 544.3$
Donde:
 $K1ds$ = Constante de afinidad
 $K2ds$ = Constante de máxima adsorción
 Kds = Grado de saturación en los
sitios de adsorción

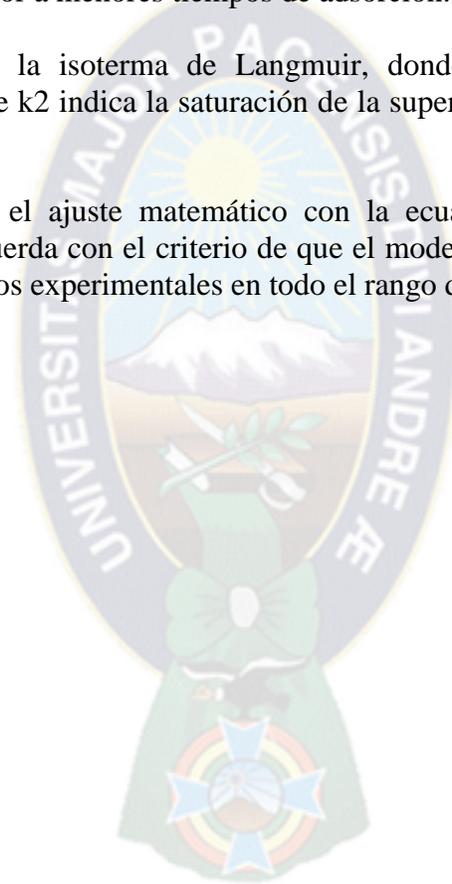


Las gráficas 13, 14 y 15 muestran ajustes matemáticos para las muestras de suelos de Huarina a los 21 días de adsorción, utilizando los modelos Freundlich, Langmuir y el modelo combinado de dos superficies Freundlich-Langmuir. Asimismo, la isoterma resultante se la puede clasificar del tipo H, indicando una interacción muy fuerte entre el adsorbato y el adsorbente, con lo que se puede concluir que ocurre un proceso de quimiosorción.

En la gráfica 13 se puede notar el aumento del valor de K y la disminución del valor de R^2 respecto a este mismo modelo correspondiente a los 6 y 13 días de maceración (ver gráficos 1 y 7), el incremento del valor de K indica el paulatino aumento de la capacidad de adsorción con el tiempo; y la disminución en el valor de R^2 indica que el modelo de Freundlich se ajusta mejor a menores tiempos de adsorción.

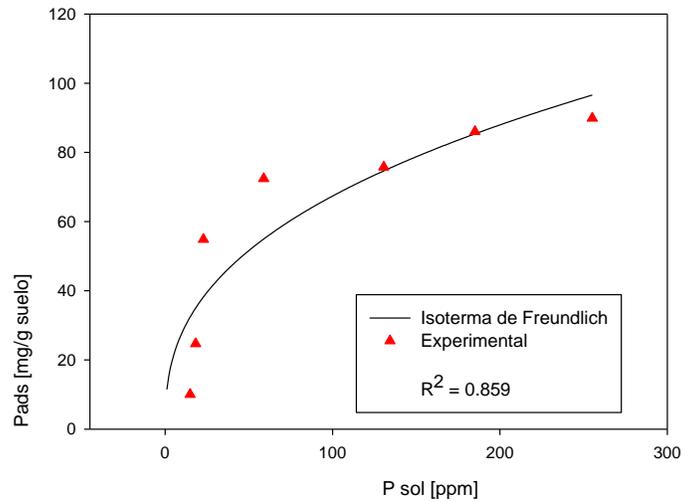
La gráfica 14 muestra la isoterma de Langmuir, donde se puede evidenciar que la disminución del valor de k_2 indica la saturación de la superficie a medida que el tiempo se incrementa.

La gráfica 15 muestra el ajuste matemático con la ecuación combinada Freundlich – Langmuir, la cual concuerda con el criterio de que el modelo combinado es el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales en todo el rango de concentraciones.



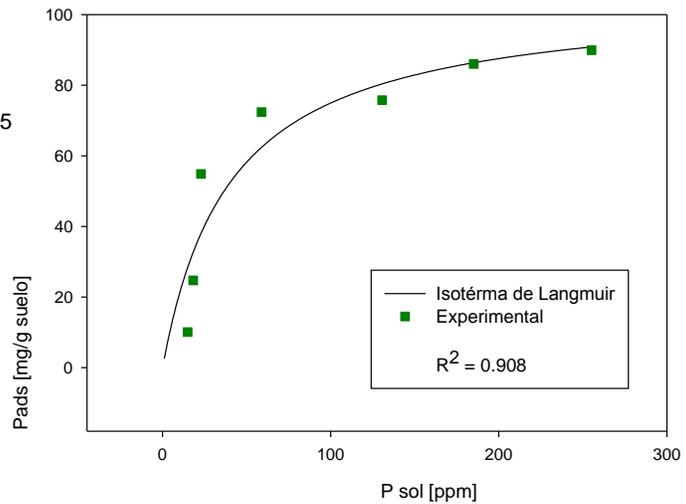
Graf. 16 ADSORCIÓN DE FÓSFORO
Chua Cocani (21 días)
Freundlich

$n = 0.384$; $K = 11.48$; $SCR = 1231.44$
K, capacidad relativa de adsorción



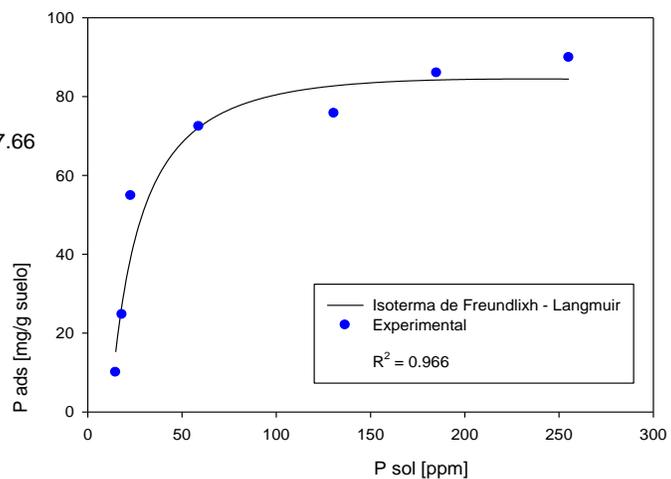
Graf. 17 ADSORCIÓN DE FÓSFORO
Chua Cocani (21 días)
Langmuir

$k_1 = 0.0247$; $K_2 = 105.51$; $SCR = 801.65$
Donde:
 k_1 = Constante de afinidad
 k_2 = Capacidad de máxima adsorción



Graf.18 ADSORCIÓN DE FÓSFORO
Chua Cocani (21 días)
Freundlich-Langmuir

$K1ds = 0.343$; $K2ds = 593.23$
 $nds = 0.01435$; $Kds = -0.04633$; $SCR = 297.66$
Donde:
 $K1ds$ = Constante de afinidad
 $K2ds$ = Constante de máxima adsorción
 Kds = Grado de saturación en los sitios de adsorción



Las gráficas 16, 17 y 18 muestran los ajustes matemáticos de los datos experimentales de las muestras de suelos de Chua Cocani con los modelos de Freundlich, Langmuir y con el modelo combinado Freundlich-Langmuir.

La gráfica 16 muestra la isoterma de Freundlich a los 21 días de maceración, en ella se puede notar el cambio de la forma de la isoterma de tipo L y S hacia tipo H, lo que nos indica que el tipo de adsorción ha ido modificándose de una adsorción física a una adsorción química. La capacidad relativa de adsorción se incrementó con el tiempo, situación que se observa en el constante incremento del valor K. En cuanto a la disminución del valor de R^2 , ésta nos conlleva a decir que el modelo de Freundlich se ajusta mejor a menores tiempos de adsorción.

La gráfica 17 nos muestra la isoterma de Langmuir a los 21 días de maceración, en ella se puede notar la disminución del valor de k_2 , comprobando así lo anteriormente expuesto, es decir la rápida adsorción de fósforo hasta los 13 días y posteriormente la saturación de estos suelos. Conclusión que lleva a entender la disminución del valor de la constante de afinidad k_2 . Por otro lado, el mayor valor de R^2 con el modelo de Langmuir, respecto al modelo de Freundlich para los 21 días de adsorción, puede sugerir que el primer modelo se ajusta mejor en mayores tiempos de adsorción.

La gráfica 18 nos muestra el ajuste matemático con el modelo combinado Freundlich – Langmuir. En ella observamos que este modelo se ajusta mejor a los valores experimentales pues presenta el mejor valor de R^2 para los 21 días de adsorción. Situación que corrobora que el modelo combinado subsana los inconvenientes presentados los modelos anteriores, ajustando los valores de adsorción en todo el rango de concentraciones.

Tal como se ha observado en todos los gráficos mostrados, las isotermas de adsorción para los suelos analizados fueron ajustadas por las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y por una combinación de ambas. Se puede observar que los gráficos de las isotermas corresponden al tipo L y S para los 6 y 13 días de adsorción (ver gráficos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15) y al tipo H para los 21 días de adsorción (ver gráficos 7, 8, 9, 16, 17, 18).

La isoterma tipo L resulta del efecto de una relativa alta afinidad de las partículas del suelo por el adsorbato, mientras que la isoterma tipo S indica una fuerte interacción entre el adsorbente y el adsorbato, con una ligera aglomeración de los iones fosfato respecto a la superficie. La isoterma tipo H sugiere una alta afinidad del suelo con el adsorbato, condición que es usualmente producida por una quimiosorción o por una significativa interacción de Van Der Waals.

Asimismo, la curva de la isoterma S se caracteriza por un pequeño sesgo inicial que luego se incrementa con la concentración del P adsorbido, mientras que la inclinación de las curvas de las isotermas L y H corresponden al decrecimiento de los sitios activos de adsorción de su superficie.

De acuerdo a los resultados obtenidos, los suelos estudiados presentaron distintos comportamientos; se observó que la muestra proveniente de Chua Cocani se saturó antes que la muestra de Huarina (ver gráficos 4, 5, 13, 14), debido a que los suelos de la región de Chua tienen baja concentración de fósforo asimilable y mayor demanda de este elemento. Asimismo, haciendo un análisis comparativo del modelado con los distintos modelos de adsorción para los resultados experimentales de 6 y 13 días de adsorción (ver gráficos 1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 11, 13, 14, 16, 17) se observó que los modelos de Freundlich y Langmuir ajustan con un coeficiente de correlación importante. Sin embargo, el modelo combinado (Freundlich-Langmuir) ajusta mejor la curva de adsorción de fósforo para ambos suelos (Chua Cocani y Huarina), consolidando su uso para predecir la adsorción de fósforo en dichos suelos.

Transcurridos los 13 días de adsorción se observó un cambio en el comportamiento de sorción, con un incremento del mismo por parte de los suelos de Huarina y una aparente disminución del mismo en los suelos de Chua Cocani; aspecto que sugirió una saturación de la superficie de las muestras de los suelos provenientes de Chua Cocani. Posteriormente se observó que a los 21 días el modelo de Langmuir produjo un mejor ajuste de P adsorbido, respecto al modelo de Freundlich.

En general, la ecuación combinada (26) produjo los mejores ajustes del P adsorbido para los 6, 13 y 21 días de adsorción (ver gráficos 3, 6, 9, 12, 15 y 18). La utilización del modelo aditivo de dos superficies Langmuir - Freundlich subsanó entonces los inconvenientes presentados por ambos modelos, ajustando los valores de adsorción en todo el rango de concentraciones.

Al analizar los gráficos de las isotermas de sorción se puede incurrir en el error de suponer que solo el fenómeno de adsorción es el que está operando, llegando a ignorar o a confundir otros procesos presentes. Es por ello que se debe tomar en cuenta que los datos de las gráficas de las isotermas pueden describir a su vez las reacciones de precipitación. Sin embargo, la dificultad yace en que éstas gráficas de sorción no pueden indicar con exactitud si el fenómeno de precipitación está ocurriendo opuesta o simultáneamente al fenómeno de adsorción. Dependiendo de las condiciones experimentales, los fenómenos de adsorción y precipitación podrían ocurrir simultáneamente complicando en gran manera el mecanismo de adsorción que estaría sucediendo. Es por ésta razón que afirmar que: *la primera capa, a bajas concentraciones de adsorción, correspondería a una adsorción y que una doble capa, observada a altas concentraciones de adsorción, representaría una precipitación*, podría llevar a especulativas generalizaciones acerca de los modelos de adsorción (Freundlich, Langmuir), los cuales a su vez estarían haciendo caso omiso a previos estudios moleculares.

Como regla general se puede concluir que el fenómeno de precipitación del fósforo está favorecido por una alta concentración de fósforo en la solución del suelo, acompañado de largos períodos de reacción en los procesos de sorción sobre suelos. Por otro lado, se aclara la diferencia utilizada entre los términos sorción y adsorción, ya que el término adsorción hizo referencia a una interacción existente de tipo electrostático o químico; mientras que en la sorción, las especies químicas acumuladas en las superficies minerales pudieron ser procesos de adsorción, precipitación, etc.

9.6 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

En ambos suelos estudiados, se realizaron cálculos para determinar el orden de reacción de la cinética de adsorción de fósforo. Se realizó el estudio con la aplicación de las ecuaciones correspondientes de primer orden, de segundo orden, de Freundlich modificada y con la de Elovich, para explicar el posible mecanismo de adsorción.

A continuación se muestran los gráficos de los resultados obtenidos, en función al modelo de ajuste, al lugar y al rango de adsorción.

Gráfico 19. Cinética de Adsorción de 1er orden en la muestra de suelo de la localidad de Chua Cocani a bajos rangos de concentración.

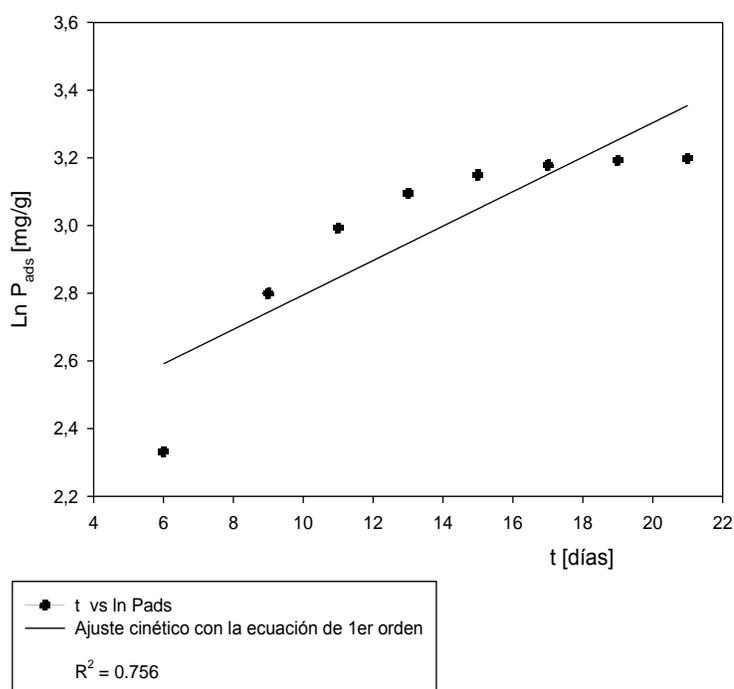


Gráfico 20. Cinética de Adsorción de 2º orden en la localidad de Chua Cocani a bajos rangos de adsorción.

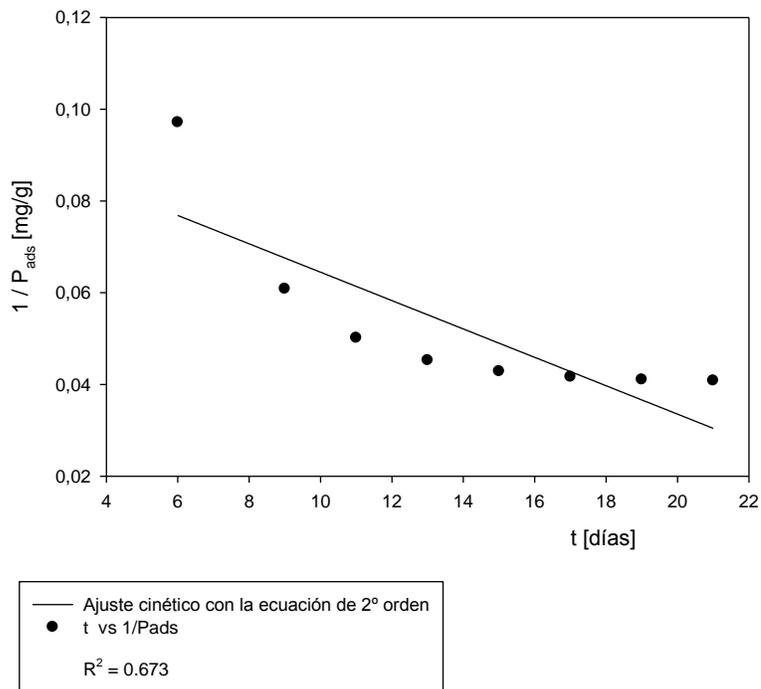


Gráfico 21. Cinética de Adsorción de Elovich en la localidad de Chua Cocani a bajos rangos de adsorción.

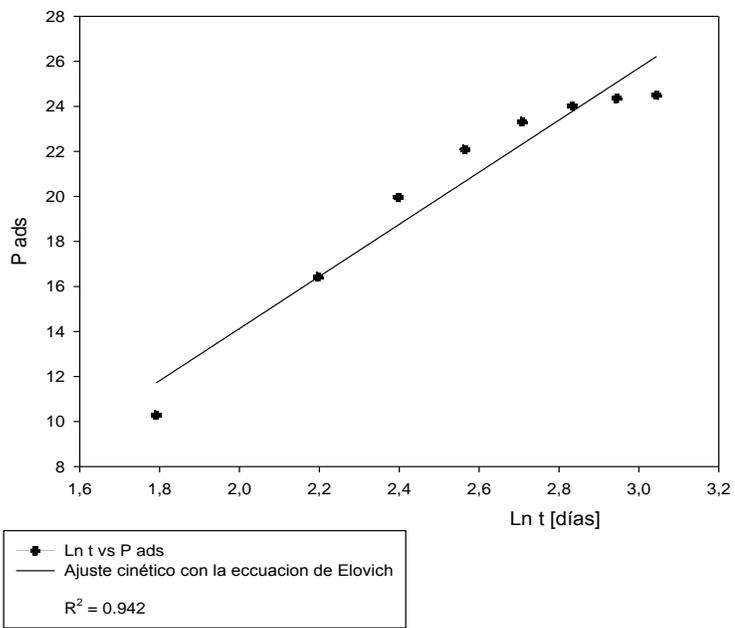


Gráfico 22. Cinética de Adsorción de Freundlich Modificada en la localidad de Chua Cocani a bajos rangos de adsorción.

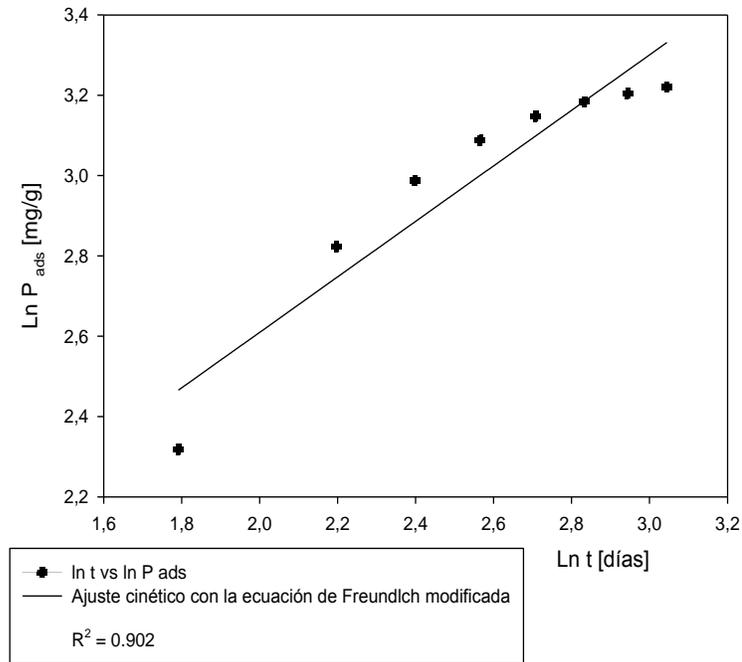


Gráfico 23. Cinética de Adsorción de 1er orden en la localidad de Huarina a bajos rangos de adsorción.

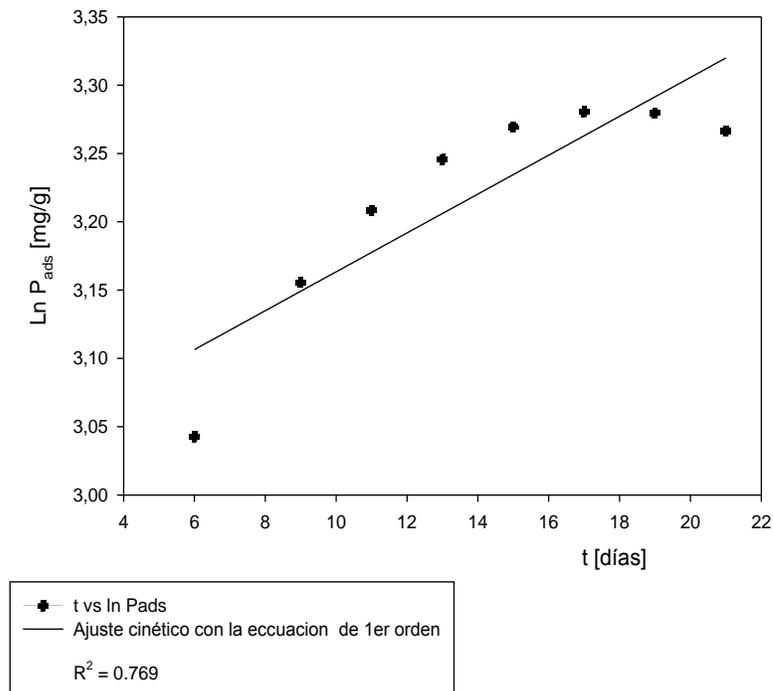


Gráfico 24. Cinética de Adsorción de 2º orden en la localidad de Huarina a bajos rangos de adsorción.

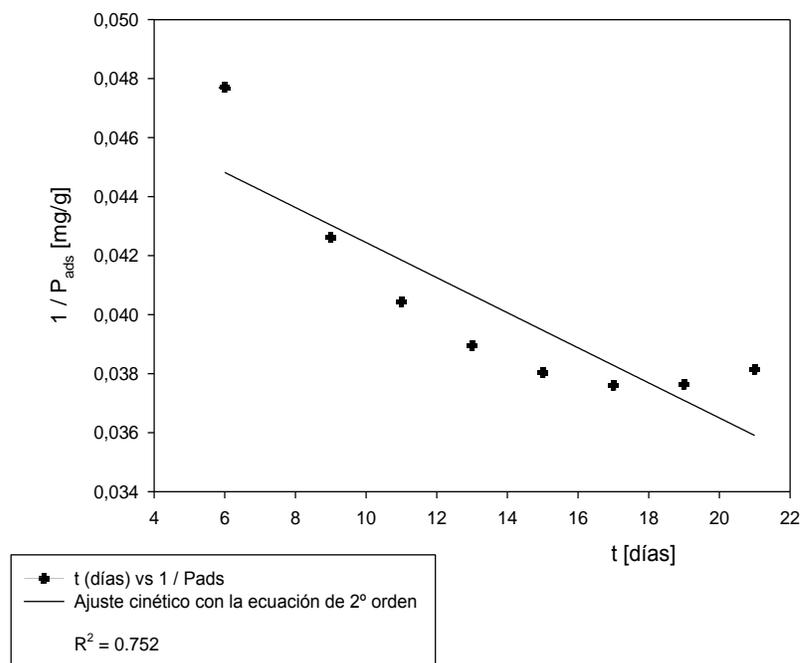


Gráfico 25. Cinética de Adsorción de Elovich en la localidad de Huarina a bajos rangos de adsorción.

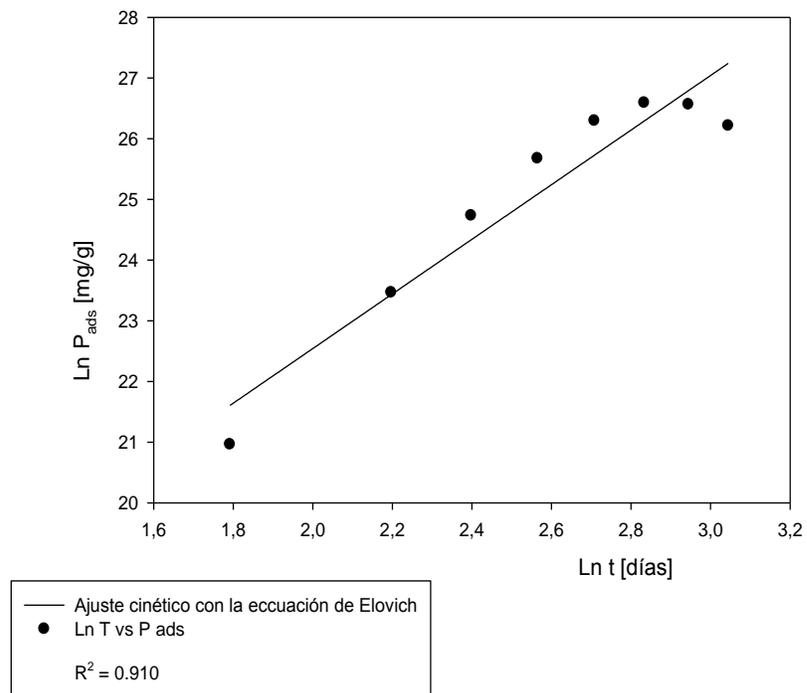


Gráfico 26. Cinética de Adsorción de Freundlich en la localidad de Huarina a bajos rangos de adsorción.

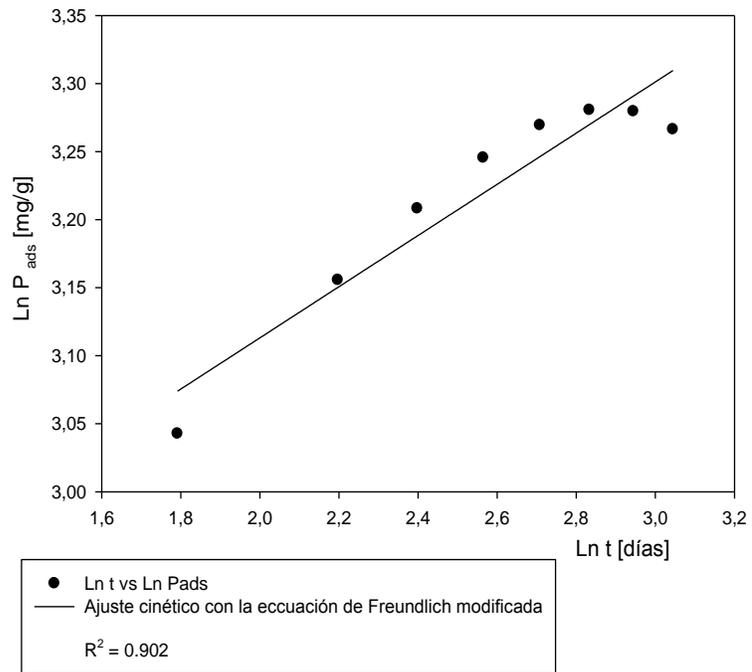


Gráfico 27. Cinética de Adsorción de 1er orden en localidad de Chua Cocani a rangos medios de adsorción.

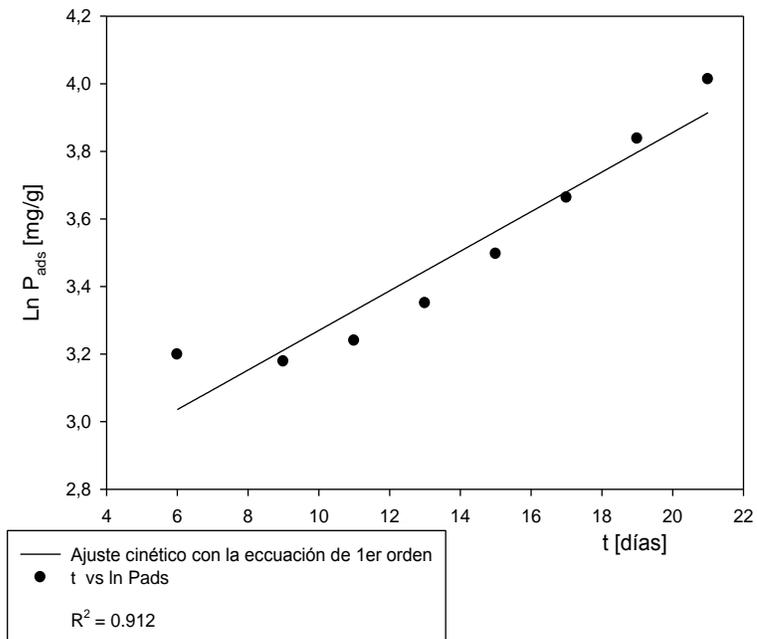


Gráfico 28. Cinética de Adsorción de 2° orden en localidad de Chua Cocani a rangos medios de adsorción.

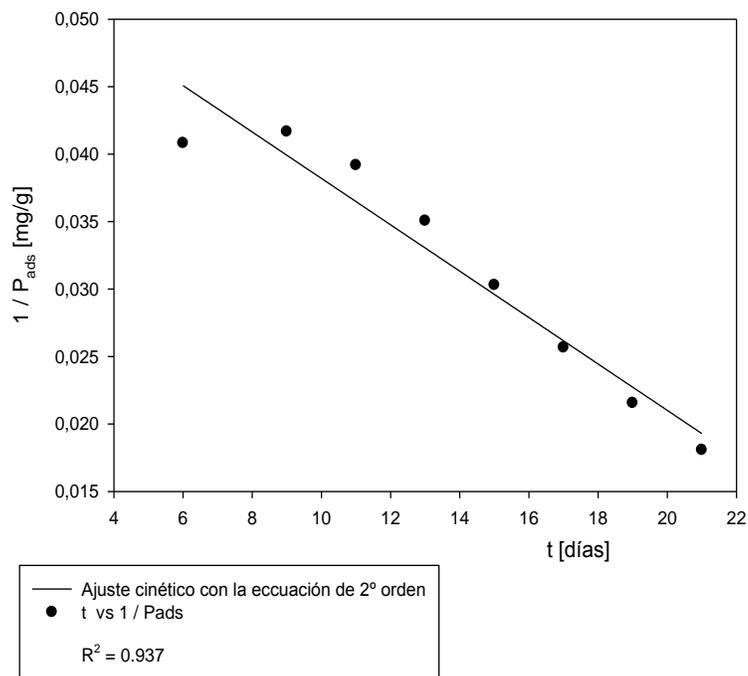


Gráfico 29. Cinética de Adsorción de Elovich en localidad de Chua Cocani a rangos medios de adsorción.

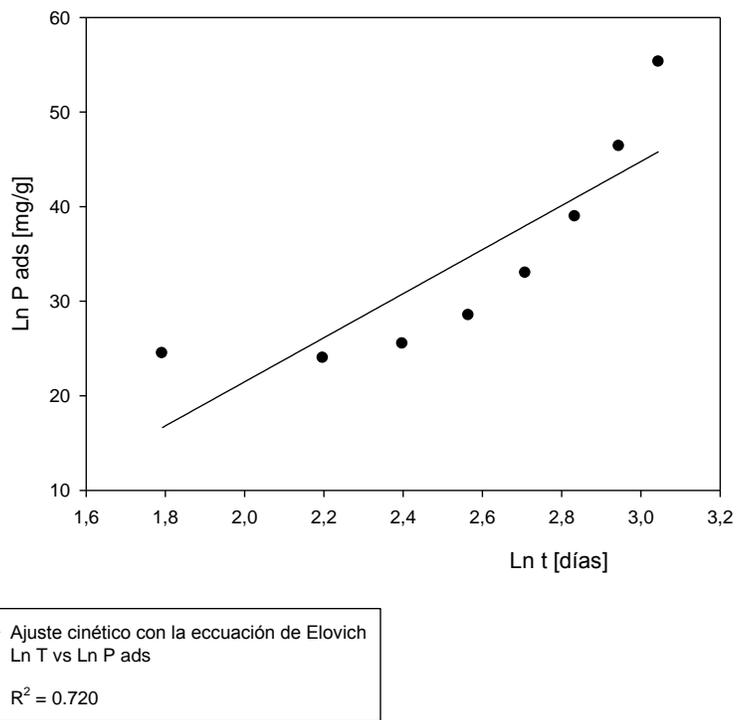


Gráfico 30. Cinética de Adsorción de Freundlich en localidad de Chua Cocani a rangos medios de adsorción.

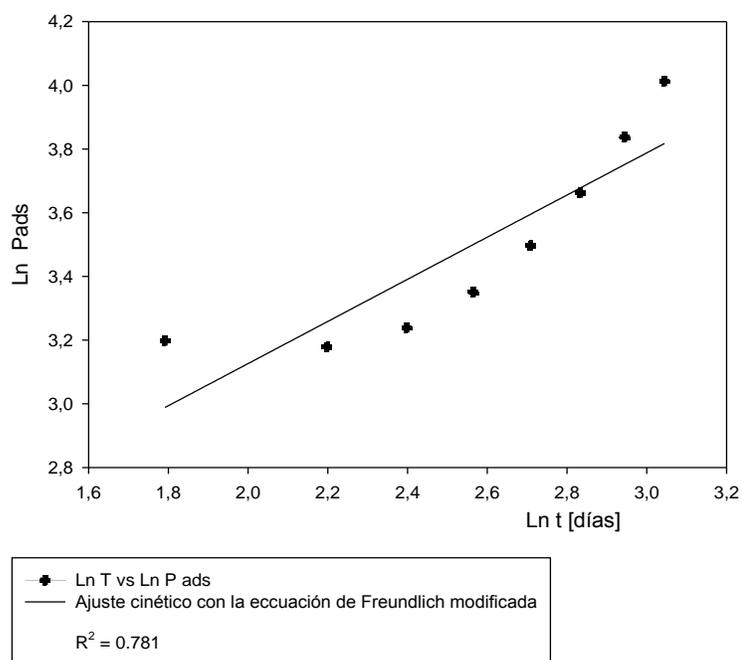


Gráfico 31. Cinética de Adsorción de 1er orden a localidad de Huarina a rangos medios de adsorción.

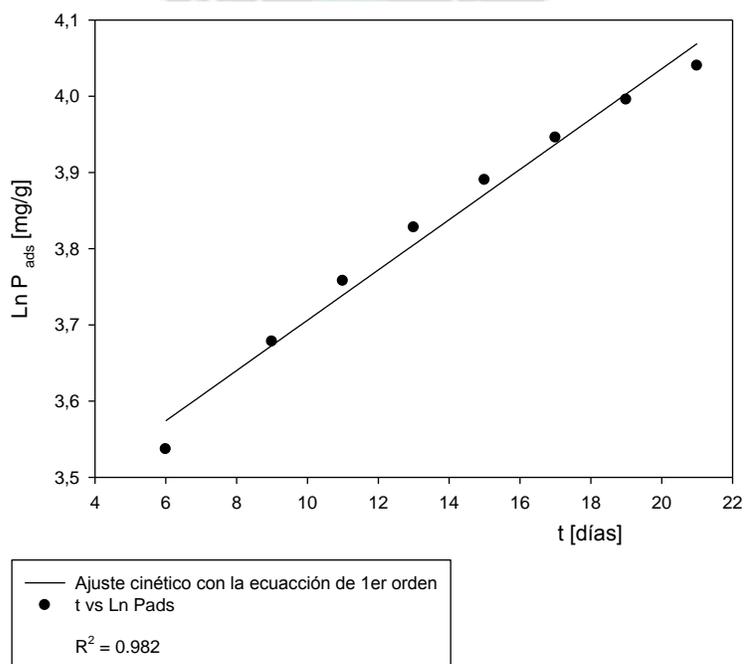


Gráfico 32. Cinética de Adsorción de 2° orden a localidad de Huarina a rangos medios de adsorción.

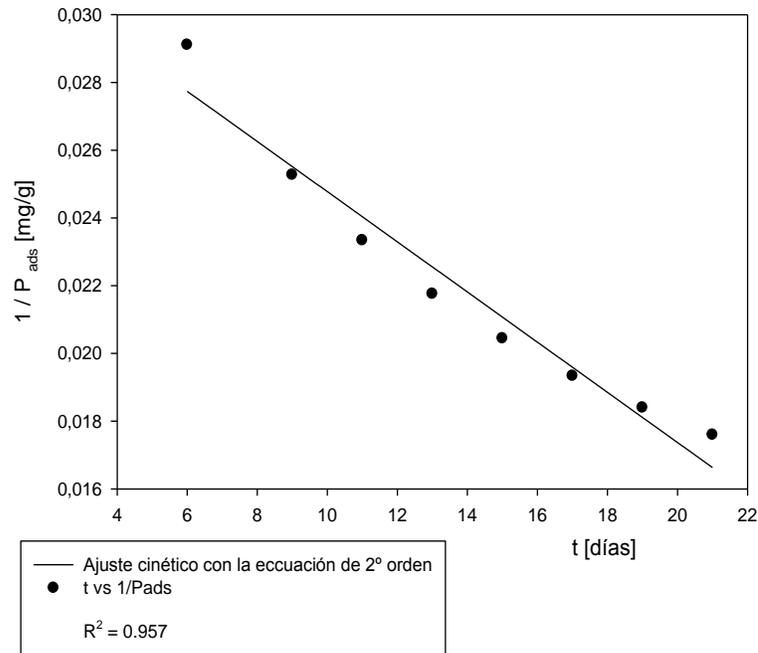


Gráfico 33. Cinética de Adsorción de Elovich en la localidad de Huarina a rangos medios de adsorción.

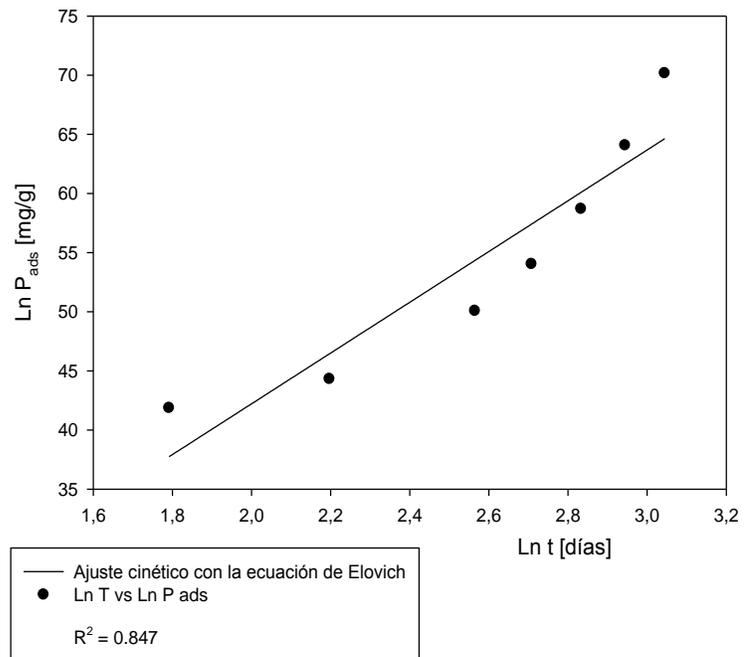


Gráfico 34. Cinética de Adsorción de Freundlich en localidad de Huarina a rangos medios de adsorción.

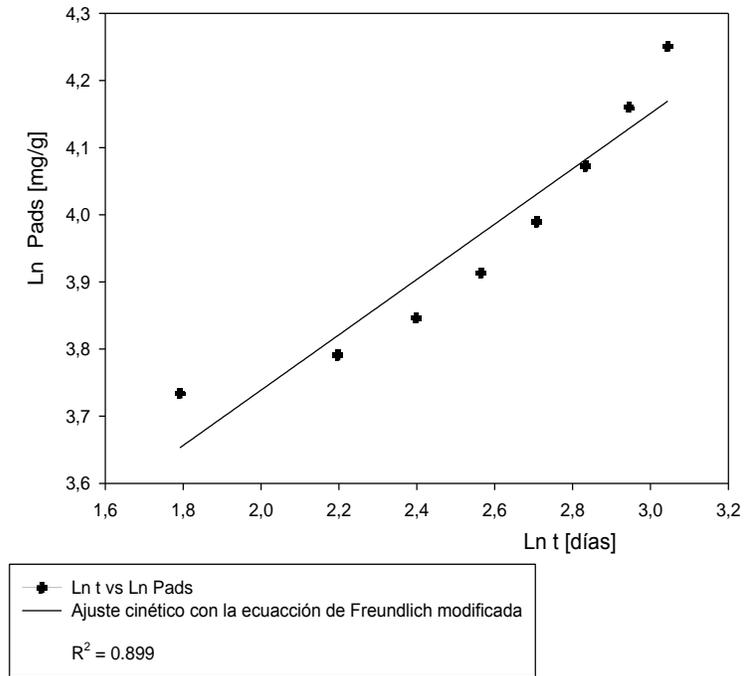


Gráfico 35. Cinética de Adsorción de 1er orden en localidad de Chua Cocani a rangos altos de concentración.

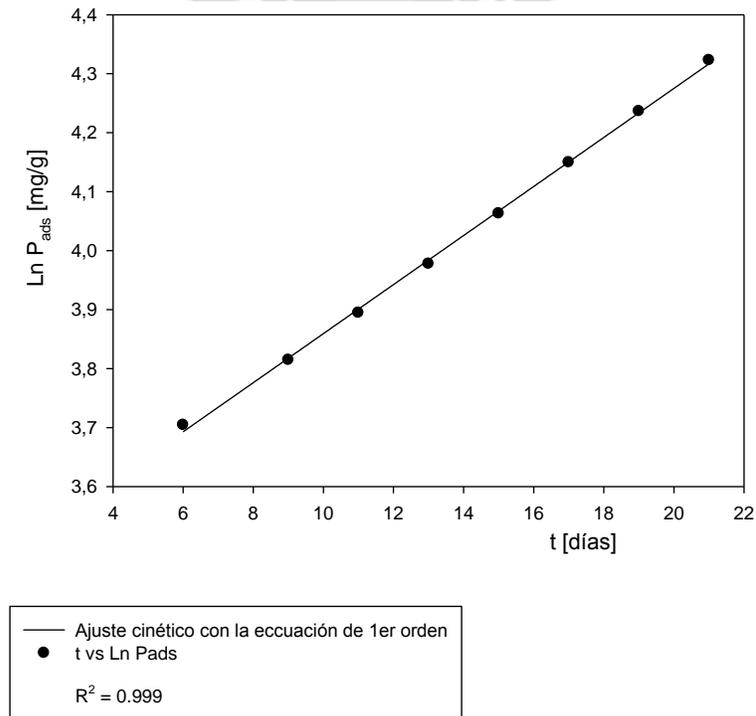


Gráfico 36. Cinética de Adsorción de 2º orden en localidad de Chua Cocani a rangos altos de concentración.

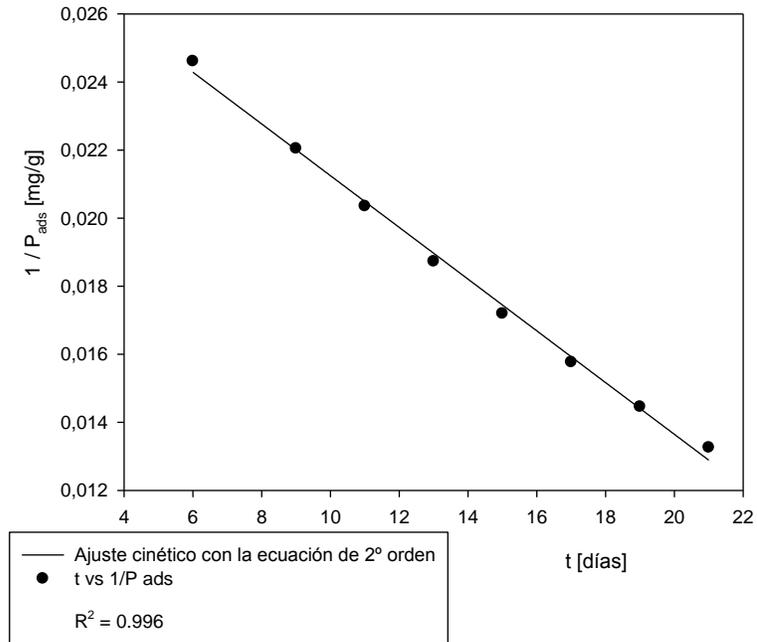


Gráfico 37. Cinética de Adsorción de Elovich en localidad de Chua Cocani a rangos altos de concentración

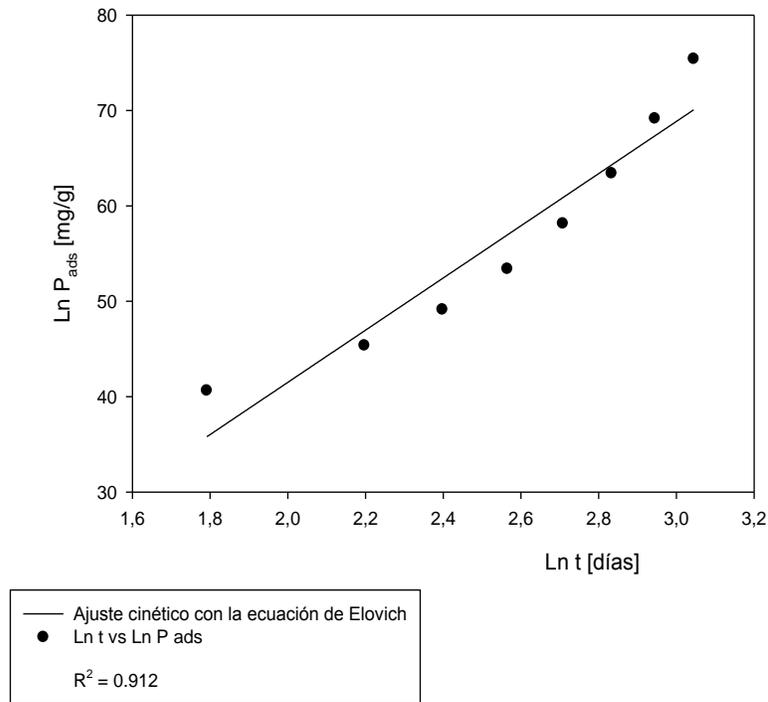


Gráfico 38. Cinética de Adsorción de Freundlich en localidad de Chua Cocani a rangos altos de concentración.

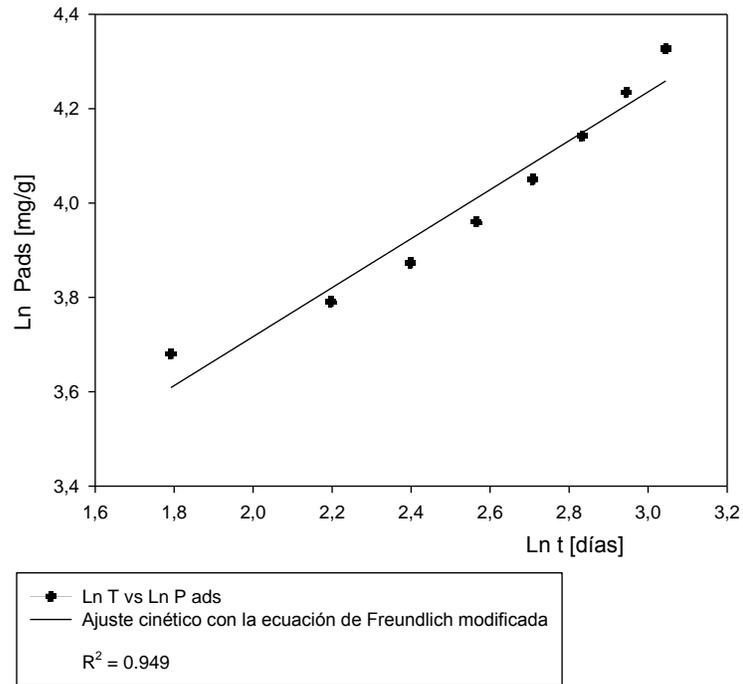


Gráfico 39. Cinética de Adsorción de 1er orden en localidad de Huarina a rangos altos de concentración.

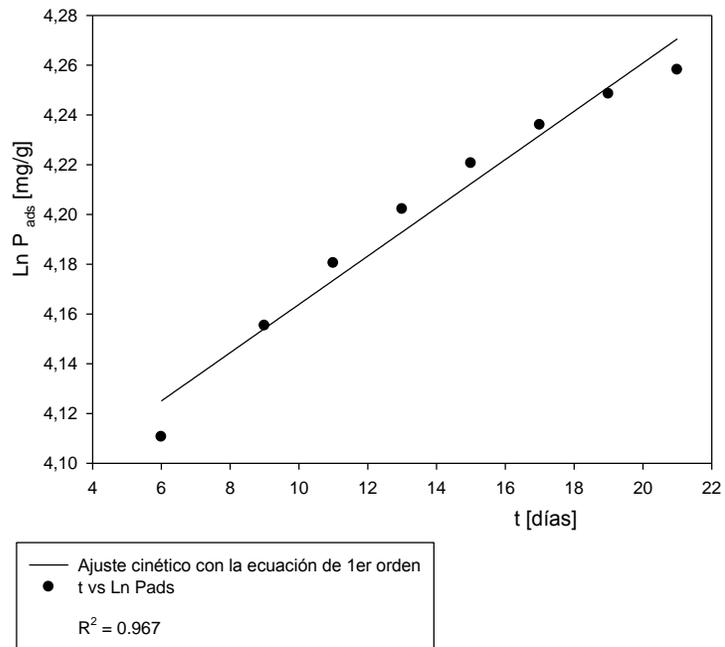


Gráfico 40. Cinética de Adsorción 2° orden en localidad de Huarina a rangos altos de concentración.

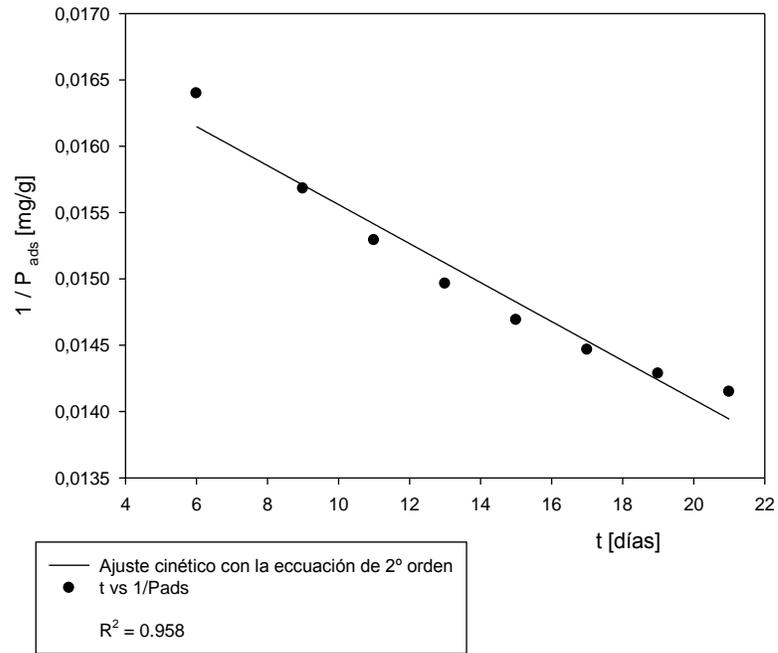


Gráfico 41. Cinética de Adsorción de Freundlich en localidad de Hurina a rangos altos de concentración.

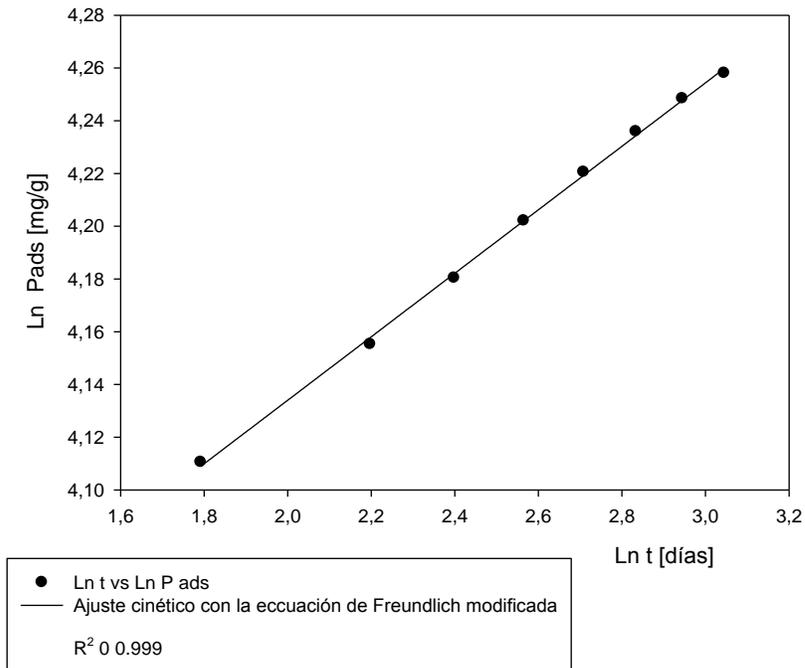
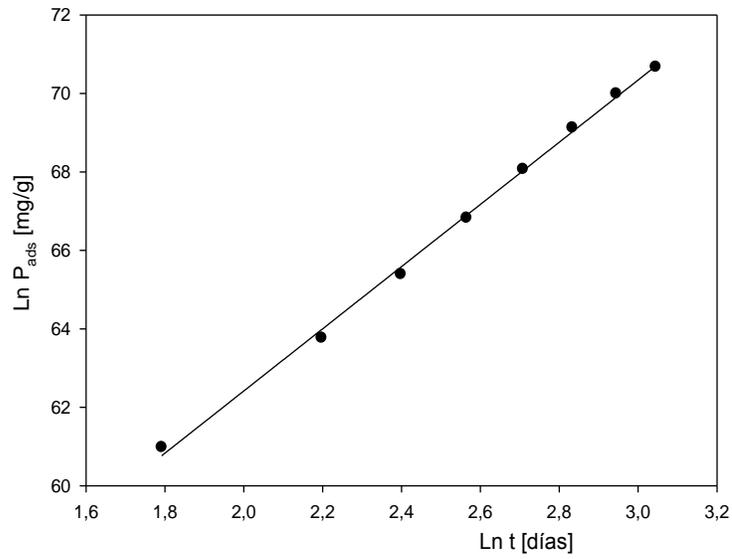


Gráfico 42. Cinética de Adsorción de Elovich en localidad de Hurina a rangos altos de concentración.



— Ajuste cinético con la ecuación de Elovich
● Ln t vs Ln P ads
 $R^2 = 0.998$



Tal como se observa en los gráficos anteriores, se han utilizado las ecuaciones cinéticas de Elovich, la de Freundlich modificada, la ecuación de primer orden y la de segundo orden, a objeto de encontrar el mecanismo de adsorción de fósforo sobre dichos suelos.

Los resultados encontrados del estudio cinético, nos muestran diferentes comportamientos en todo el rango de concentraciones, revelando así la heterogeneidad de su superficie.

En intervalos medios y bajos de concentraciones, las leyes cinéticas, empleadas para ajustar las curvas de la cinética de adsorción de fósforo sobre suelos, no ajustan a los datos experimentales. Sin embargo, los mejores resultados se obtuvieron en altos intervalos de concentraciones, en los que se pudo notar buenos ajustes con los modelos utilizados. Para el caso de Huarina, el modelo de Freundlich, y el de Elovich se ajustaron mejor, y para el caso de Chua Cocani la ecuación de primer orden y la ecuación de segundo orden se correlacionaron cabalmente a los datos experimentales, mostrando que la adsorción de fósforo para altas concentraciones solo depende de la concentración de fósforo en la solución.

Por otra parte, la aplicación de la cinética química se constituye en una herramienta poderosa que usualmente provee información valiosa respecto al sistema en estudio. Sin embargo, la aplicación de la misma a fenómenos reales, y en particular en sistemas donde intervienen suelos, es limitada, debido fundamentalmente a la compleja naturaleza de las reacciones involucradas. Tal como se ha podido observar en los gráficos mostrados, se llega a la conclusión de que en un sistema tan complejo como el suelo, es difícil describir el comportamiento cinético con un solo tipo de ecuación o con un solo mecanismo. Esta dificultad se debe a que estas reacciones involucran más de un paso, además, es muy complicado tratar de separar las reacciones rápidas y lentas cuando ambas están presentes. Es así que, para las muestras provenientes de esta región no se ha podido establecer el mecanismo de adsorción mediante la aplicación de los modelos anteriormente mencionados, requiriendo entonces un estudio mucho más sofisticado.

CAPITULO 10

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

10.1 CONCLUSIONES

- Las muestras de suelos presentaron 2 tipos de minerales: Arcillosos con fase illita y caolinita para el caso de Chua Cocani; illita, caolinita, clorita y montmorillonita para el caso de Huarina; además, no arcillosos con fases tipo cuarzo, anortita, tridimita y clinocloro para Chua Cocani; cuarzo y anortita sódica para las muestras de Huarina. La contribución de las fases arcillosas de Chua Cocani, relacionada a la textura franco arcillosa del suelo, favoreció a la mayor fijación de fósforo, con un 81% de fijación.
- Los elementos comunes mayores al 2%, presentes en ambas muestras fueron: El Silicio (Si), Aluminio (Al), Hierro (Fe), y Potasio (K). Los elementos minoritarios correspondientes al 0.1-2% fueron: Calcio (Ca) y Zirconio (Zr). Además los elementos traza encontrados menores al 0.1% fueron: Rubidio (Rb), Bario (Ba), Manganeso (Mn), Zinc (Zn), Magnesio (Mg) y Sodio (Na). Tanto el Hierro como el Aluminio, de las arcillas de ambas muestras, son los elementos de mayor influencia en los procesos de adsorción sobre suelos.
- En general, para ambos suelos estudiados, el modelo de Freundlich presentó los mejores ajustes a bajos tiempos de adsorción (6 días), mientras que el modelo de Langmuir presentó los mejores ajustes a tiempos mayores (21 días).
- El modelo combinado Freundlich – Langmuir resulta ser el mejor modelo para estudiar la adsorción de P en suelos de las regiones estudiadas, en todo el rango de concentraciones y durante los tiempos de adsorción empleados.
- Se comprueba que las isotermas de adsorción pueden ser utilizadas en la predicción de la cantidad de fósforo que será adsorbida por el suelo después de la aplicación externa de una fuente de fósforo (fertilizante); a pesar de lo complicado que podría resultar el uso de las isotermas, desde el punto de vista analítico y de interpretación de resultados.
- Los modelos de adsorción utilizados nos ayudan a corroborar la capacidad predictiva de sorción bajo condiciones definidas. Como es el caso de la mayor fijación fósforo en los suelos de Chua Cocani respecto a Huarina, relacionando directamente la adsorción de fósforo con el mayor contenido de arcilla (28%), de materia orgánica (2.48%), de aluminio intercambiable (0.28 meq/100 g suelo), y con el menor contenido de fósforo asimilable (3.30 ppm), con la cantidad de bases intercambiables (4.40 meq/100 g suelo) y con la CIC (4.68 meq/100 g suelo) presente en estos suelos.

- Ambos suelos tienen capacidad para la adsorción de fósforo inorgánico, aquel que luego se transformará en un macronutriente de las plantas.
- El análisis estadístico realizado demuestra que los porcentajes de adsorción media de ambos suelos no difieren significativamente al 5%.
- Mediante el estudio cinético se concluye que la cinética de reacción o los mecanismos de reacción no pueden ser descritos con modelos de adsorción simples, debido a la compleja y heterogénea naturaleza que yace en la superficie de estos suelos. Sin embargo se consiguieron resultados que demuestran que la adsorción de fósforo, para altas concentraciones depende de la concentración de fósforo en solución y del número de sitios vacíos sobre el adsorbente.
- De acuerdo al estudio realizado, los suelos de la localidad de Chua Cocani y Huarina, al presentar bajos contenidos de carbono y materia orgánica, baja capacidad de intercambio catiónico, bajo contenido de fósforo y demás variables consideradas en el presente trabajo, se constituyen en suelos que requieren ser fertilizados continuamente para maximizar su producción vegetal.

10.2 RECOMENDACIONES

Ya que las isotermas de adsorción de fósforo son afectadas por una cantidad de variables experimentales en cada caso se recomiendan los siguientes aspectos para posteriores investigaciones que trabajen con ellas:

- Realizar un minucioso tratamiento y almacenado de muestras: Las muestras de suelos pueden ser colocadas en recipientes abiertos a fin de simular condiciones semejantes a las del suelo en el momento de su extracción. La utilización de este procedimiento es más adecuada cuando el suelo no ha sido tratado con fertilizaciones fosfatadas, siendo que en suelos donde si se han experimentado con dichas fertilizaciones se ha encontrado que el análisis de fósforo muestra diferencias con el tipo de almacenamiento⁷⁵. Además, como se constató que aún en ausencia de una fase líquida pueden seguir ocurriendo difusiones del P al estado sólido, se recomienda el almacenamiento de muestras a temperaturas por debajo de los 0° C.
- Tomar en cuenta el tiempo de contacto en la relación suelo-solución: Nuevas investigaciones deben considerar que cuando la relación suelo-solución es baja (menor a 1:10), puede ocurrir que para bajos períodos de contacto no se obtenga un “equilibrio”, de manera que la concentración de P en solución puede ser mayor que para aquellos casos en donde la relación sea superior⁷⁷; este efecto podrá ser más marcado para concentraciones iniciales elevadas de P. Al aumentar el tiempo de contacto, estos efectos irán disminuyendo, de manera que a tiempos suficientemente largos, no habrán diferencias.

- Propiciar una agitación constante: Cuando la agitación utilizada es brusca al momento de obtener las isothermas de adsorción, puede ocurrir una ruptura de las partículas del suelo. En ese caso, la superficie específica de aquel aumentará notablemente, provocando en consecuencia un aumento importante en la adsorción de P^{76} . Por supuesto, este factor dependerá de ciertas características físicas del suelo en estudio. Suelos pobremente estructurados tendrán una mayor tendencia a la ruptura, y por tanto la agitación será un factor determinante de la cantidad de P adsorbido, recomendándose por ello una agitación constante.
- Establecer tiempos estándares: Una de las características de la reacción entre el fósforo y el suelo es que es rápida al principio y posteriormente se hace lenta. Este hecho ha provocado serias dificultades en las investigaciones sobre la medida de la cantidad de P adsorbida, ya que no existe un punto final claro para el proceso⁷⁵. En casos donde se quiera comparar suelos, se recomienda establecer un tiempo estándar para las experiencias de adsorción.
- Utilizar un modelo de regresión múltiple para determinar variables: Para una mejor determinación de las interacciones se podría emplear un modelo de regresión múltiple, modelo que matemáticamente ajusta las observaciones realizadas de manera interpretativa con la variable de estudio (el fósforo y su capacidad de fijación), permitiendo de ésta manera hacer correlaciones simultáneas de variables, unas con otras dentro un mismo perfil, verificando el grado de dependencia de uno y otro factor con la finalidad de determinar cuál de las variables afecta en mayor medida la capacidad de fijación del fósforo.
- Utilización de técnicas espectroscópicas: Para que las isothermas de adsorción puedan ser asociadas a la interpretación de algún tipo de mecanismo de adsorción en particular, se recomienda que estén respaldadas por estudios y conclusiones de escala molecular como el uso de técnicas espectroscópicas.
- Utilizar nuevos tratamientos matemáticos para ampliar la investigación: Se recomienda generar estudios acerca de los sitios activos presentes en ambas muestras, utilizando tratamientos matemáticos más avanzados que permitan ampliar el conocimiento acerca de los sitios activos que aguantan distintas reactividades frente a los adsorbatos orgánicos e inorgánicos y frente a la amplia variedad de formas y tamaños de los poros que se encuentran en el sistema. Por lo que se amplía la posibilidad de una próxima investigación de maestría o doctorado.

11. BIBLIOGRAFIA

1. Tiesdale S.L., Nelson W.C. "Fertilidad de suelos y fertilizantes" Montener y Simon, S.A. Barcelona - España 1998.
2. García F., "Balance de fósforo en los suelos de la región pampeana", Informaciones Agronómicas del Cono Sur 9:1-3. INPOFOS Cono Sur, Acassuso, Buenos Aires, Argentina., 2001.
3. Ramirez, M.L. "Formas de Fósforo y Calibración de Métodos de Análisis de Laboratorio de Fósforo disponible de los suelos del Valle Central de Cochabamba", Tesis de Grado U.M.S.S., 1975.
4. Guerrero, R. R. "Formas de Fósforo y sus Relaciones con la Fertilidad de Suelos", Sociedad colombiana de la ciencia del suelo 1973.
5. Oldham, L., "Phosphorus in Soils and Soils Fertility", 1998.
6. Black C.A. "Relaciones Suelo-Planta, Tomo II, Traducción por Armando Rabuffetti y Susana Derre, Centro Regional de Ayuda Técnica, A.I.D., Instituto Saletiano de Artes Gráficas, Buenos Aires - Argentina 1975.
7. Black C.A., y Goring C.A.I. "Organic Phosphorous" Pierre W.H y Norman A.G, Soil and fertilizer Phosphorous New York, Academic Press 1966.
8. Bornemisza, E. "El Fósforo Orgánico en suelos Tropicales de Costa Rica – Turrialba" 16., 1966.
9. Blasco, L.M. "Formas de Fósforo en suelos del amazonas Colombiano. Anales de Edafología – Agrobiología, Tomo XXIX N° 9-10., 1970.
10. Díaz D. "Formas de Fósforo y Calibración de análisis de Laboratorio de Suelos del Chaco Abapó Izozog, Tesis de grado U.M.S.S., 1975.
11. Fassbender H.W. "Química de suelos", Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la O.E.A. Turrialba – Costa Rica, 1965.
12. Calhoun, F. G. "Taxonomy of Oxisols, Ultisols and Andeps. Soil Crop Sci. Soc. Florida USA. Proc. 33:108-111., 1974.
13. Sanchez, P. and G. Uehara, "Managements Considerations for Acids Soils with High Phosphorus Fixation Capacity". *In: The role of phosphorus in Agriculture.* F. Khasawneh, E. Sample and E. Kamprath (Eds.). ASA, Madison, Wi. p. 471-514. 1980.
14. Cornell University, 2001. URL:<http://www.biogemchem.cfe.cornell.edu/>
15. Schlesinger H. William, "Biogeochemistry and Analysis of Global Change" Second Edition, Academic Press 1997. pp397
16. Hillel Daniel, " Enciclopedia of Soils in the Environment", Four Volumen Set., First Edition, Academic Press 2004, pp203 Volume 3.
17. Chesworth, W. "Enciclopedia of Soil Science",. Springer 2008., pp550.
18. Fassbender H.W. "Química de suelos", Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la O.E.A. Turrialba – Costa Rica, 1965.
19. McBride M.B., "Environmental Chemistry of Soils", New York: Oxford University Press, 135 - 139, 142-143, 152-153,156,157,321-323,406, pp. 1994.
20. Wingrave J.A., "Oxide Surfaces", New York: Marcel Dekker, 524 pp. 2001.
21. Helfferich F., "Ion Exchange", New York: McGraw-Hill, 624pp. 1962.
22. Pauley J.L., "Prediction of Cation Exchange Equilibria", J. Am. Chem. Soc. **76**: 1422-1425. 1953.

23. Gast R.G., "Standard free energies of exchange for alkali metal cations on Wyoming bentonite", *Soil Science Society Am. Proc.*, **33**: 37-41. 1969.
24. Meunier A., "Clays", New York Springer, pp472. 2005.
25. Alley F.C. "Air Pollution Control": A Design Approach, C. David Cooper, Third Edition, Waveland Press, Inc., 1993.
26. Olsen, S.R., Watanabe, F.S. "Effective volume of soil around plants roots determined from phosphorus diffusion", *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 21:145, 1966.
27. Van der Zee, S.E. A.T.M. and W.H. Van Riemsdijk. "Model for the reaction kinetics of phosphate with oxides and soil". In G.H. Bolt, m.F. deBoodt, M.H.B. Hayes, and M.B.McBride (eds.), *Interactions at the Soil Colloid Solution Interface*. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer. 1991.
28. Brown, G. the X-Ray identification and crystal structures of clay minerals. Jarrold and sons Ltd., Norwich, grat Britain, 1972.
29. Simple E.C., Soper, R.J. and G.J. Racz. "Reactions of Phosphate Fertilizar in soils." In F.E. Kwhasawneth *et al* (ed.) "The Role of Phosphorus in Agriculture". ASA, CSSA and SSSA. Madison, Wisconsin. 1980.
30. Barrow N.J. "A Mechanistic Model for Describing the sorption and Desorption of Phosphate by soil. *Journal of soil Science.* **34**: 733-750. 1983.
31. Bedrock C.N., Cheshire, M.VB. and C.A. Shand. "The Involvement of Iron and aluminium in the Bonding of Phosphorus to soil Humic acid. *Commun. Soil Sci. Plant anal.* 28(11&12), 961-971. 1997.
32. Chien, S.H., Hammond, L.L. and L.A. Leon. "Long-Therm Reactions of Phosphate Rocks with an Oxisol in Colombia. *Soil Science.* Vol. 144, No4.
33. Snyder, C. "Consider phosphorus needs following flooded soil conditions", Potash and Phosphate institute. Agri. Briefs. No5 USA. 1997.
34. Sander, D.H., Penas, E.J. y Eghball, N.E. "Residual Effects of various phosphorous application methods on winter wheat and grain sorghum. *Soil Science Society of American Journal* 54: 1473-1478. 1990.
35. Kim H. Tan "Principles of Soil Chemistry", Department of Crop and Soil Science, University of Georgia, Athens, Gerogia, 3rd ed. Marcel Dekker Inc. 338pp. 1998.
36. Bohn H., McNeal B., O'Connor G. "Soil Chemistry". Willey Inter Science, New York, NY.
37. Hingston F.J., Atkinson R.J., Posner A.M., Quirk J.P. "Specific Adsorption of Anions on Geothite". *Trans. 9th Int. Congr. Soil. Sci.* 1:669-677. 1968.
38. Wiklander L. "Cation and Anion Exchange Phenomena". In: *Chemistry Of The Soil.* F.E. Bear (ed.) Reinhold Publ., New York, NY 163-205pp. 1964.
39. Hurlbur Jr., C.S., Klein C. "Manual of Mineralogy", 19th ed. Wiley & Sons, New York, NY. 1977.
40. Salinas J. G., Sanz J.I. "Selección y evaluación de pastos tropicales en condiciones de alta concentración de aluminio y baja concentración de fósforo disponible. Guía de estudio para ser usada como complemento de la unidad auditorial sobre el mismo tema. Cali, Colombia. CIAT. 50p. 1984.
41. Syers J. K., Evans T.D., Williams D.H., Murdock J.T., "Phosphate sorption parameters of representative soils of Rio Grande do Sur. Brazil, *Soil. Sci.* 112:267-275. 1971.

42. UDO, E.J.A & UZU, F.O “Characteristics of Phosphorus Adsorption by some Nigerian Soils”, *Journal of Soil Science Society America*, Madison, **36**:879-83, 1972.
43. Harris M.D., “Soil phosphorus reactions” .HTML. 1998
44. Mullen M.D., “Biological Interactions”, University of Kentucky, Lexington, KY, USA. 2005.
45. Sparks, D.L: “Environmental Soil Chemistry”, Academia Press. Estados Unidos 1995.
46. Barrow, N.J. “The Reaction of Anions and Cations with Metal Oxides as Models for their Reaction with Soil. *In* A. Dabrowski and V.A. Tertyhk (ed). “Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents. *Studies in Surface Science and Catalysis*” Vol. 99. Elsevier Science B.V. 1996.
47. Lindsay, W.L. “Chemical Equilibria in Soils” John Willey & sons. New York. 1979.
48. Giles, C.H., T.H.MacEwan, s.N. Nakhwa, and D. Smith. “Studies in adsorption” Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, pp.3973-3993. 1960.
49. Fox, R.L., and E.J. Kamprath. 1970. Phosphate sorption isotherms for evaluation the phosphate requirements of soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34:902-907.
50. Rajan, S.S.S., Fox, R.L., Saunders, W.M.H. y Upsdell, M.P. 1991a. Influence of pH, time and rate of application on phosphate rock dissolution and availability to pastures. I. Agronomic benefits. *Fert. Res.*, 28: 85–93.
51. El EPA (Environmental and Protection Agency, 1966).
52. Mendoza, R. E and N. J. Barrow “Characterizing the rate of reaction of some Argentinean soils with phosphate”. *Soil Sci.* Vol. 143, NO.2 1987.
53. Shang, C., Huang, P. M. and J. W. B. Stewart “Kinetics of adsorption of organic and inorganic phosphates by short-range ordered precipitate of aluminum”. *Can J. Soil Sci.* **70**: 461-470, 1990.
54. Freese, D., Van Riemsdijk, W. H. & S. E. T. A. T. M. Van Derr Zee. “Modelling phosphate- sorption kinetics in acid soil”. *European Journal of Soil Science.* **46**, 239 – 245.1995)
55. Harter, R. D. “A new modeling-compatible solution to the first order kinetic equation *Soil Science*”. Vol. 147 No 2. 1989.
56. Barrow, N.J. and T.C. Shaw. “The slow reactions between soil and anions: 2. Effect of time and temperature on the decrease in phosphate concentration in the soil solution”. *Soil Science.* Vol. 119, No2. 1975.
57. Chardon W.J. and D. Blaauw, “Kinetic Freundlich equation applied to soils with a high residual phosphorus content”, *Soil Science.* Vol. 163, No.1. 1998.
58. Montes de Oca I., “Geografía y recursos naturales de Bolivia”, tercera edición 1997, impreso “EDOBOL”
59. Cochrane, T. Potencial agrícola del uso de la tierra de Bolivia “Editorial Don Bosco” 1973
60. SERGEOMIN
61. Schlater, L.E., Nederlof.1966 “Bosquejo de la geología y Paleografía de Bolivia”. *Boletín Geobol* N° 8.

62. Black, C.A. "Methods of Soil Analysis", 5ed., The American Society Agronomy, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1965.
63. Zschornack, Günter. "Handbook of X-Ray Data", Verlag Berlin Heidelberg, ed.Springer 2007.
64. Rowell, D.L. "Soil Science: Methods and Applications", Addison Wesley Longman Limited 17-28 pp, England 1997.
65. Monografías de la O.E.A "Investigación de suelos métodos de laboratorio y procedimientos para recoger muestras", Editorial Trillas, Quinta impresión. 1973.
66. Scheffer – Schachtschabel, "Lehrbuch der Bodenkunde" – Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1999.
67. Foth, H. D.; Turk, L. M. "Fundamentos de la Ciencia del Suelo". 5ta ed., Compañía Editorial continental, S.A., México, 1975. 527p.
68. Tamhane, R. V.; D.P.; Bali, Y, P. "Suelos: Su química y fertilidad en zonas tropicales". Editorial Diana, México, 1983. 483 p.
69. Fassbender, H. W. & Bornemisza, E. "Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina". 2ª ed., Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, san José. Costa Rica, 1987.
70. Thompson, L. M.; Troeh, F.R. "Los suelos y su fertilidad". 4ª ed., Editorial Reverté, s.S. España, 1980. 649p.
71. London, J. R. Bocker "Tropical Soil Manual", A handbook for soil survey and agricultural land evaluation in the tropics and subtropics. Bocker Agriculture International Limited, Longman Inc., New York, 1984.
72. Besoain, E. "Mineralogía de arcillas de suelos". Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, San José, Costa Rica, 1985. 1204 p.
73. Brown, G. "The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals", Jarrold and sons Ltd., Norwich, Great Britain, 1972.
74. Stevensosn, F.J. Cycles of soil. John Wiley & Sons. New York. 1986.
75. Bramley, R.G., Barrow, N. J. and the late T.C. Shaw. "The Reaction Between Phosphate and Dry Soil. Y. The Effect of Time, Temperature and Dryness. Journal of soil Science. 43,749-758. 1992.
76. Barrow, N.J. "A Discussion of the Methods for Measuring the Rate of Reaction Between Soil and Phosphate. Fertilizer Research. 4:51-60. 1983.
77. Barrow, N.J. and T.C. Shaw. "Effects of Solution: Soil Ratio and Vigour of Shaking on the Rate of Phosphate Adsorption by Soil. Journal of Soil Science. 30, 67-76. 1979.
78. Giuffré de López Camelo, L., Heredia, O. S., Nervi, A. y Z. M. Massani de Sese. "Adsorción de Fósforo en Algunos Suelos Argentinos. 1 – Condiciones experimentales e Isotermas de Adsorción. Rev. Facultad de Agronomía. 5(3) 165-174. 1984.

ANEXOS

ANEXO I

FOTOGRAFIAS DE MUESTREO



Foto I.1 Foto circundante al sitio de muestreo Huarina



Foto I.2 Foto del sitio d de muestreo Huarina



Foto I.3 Profundidad de muestreo



Foto I.4 Cercanías a la población de Huarina

ANEXO II. DESCRIPCIÓN DE PERFIL DE SUELO

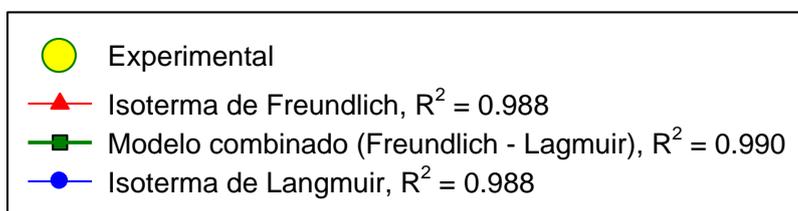
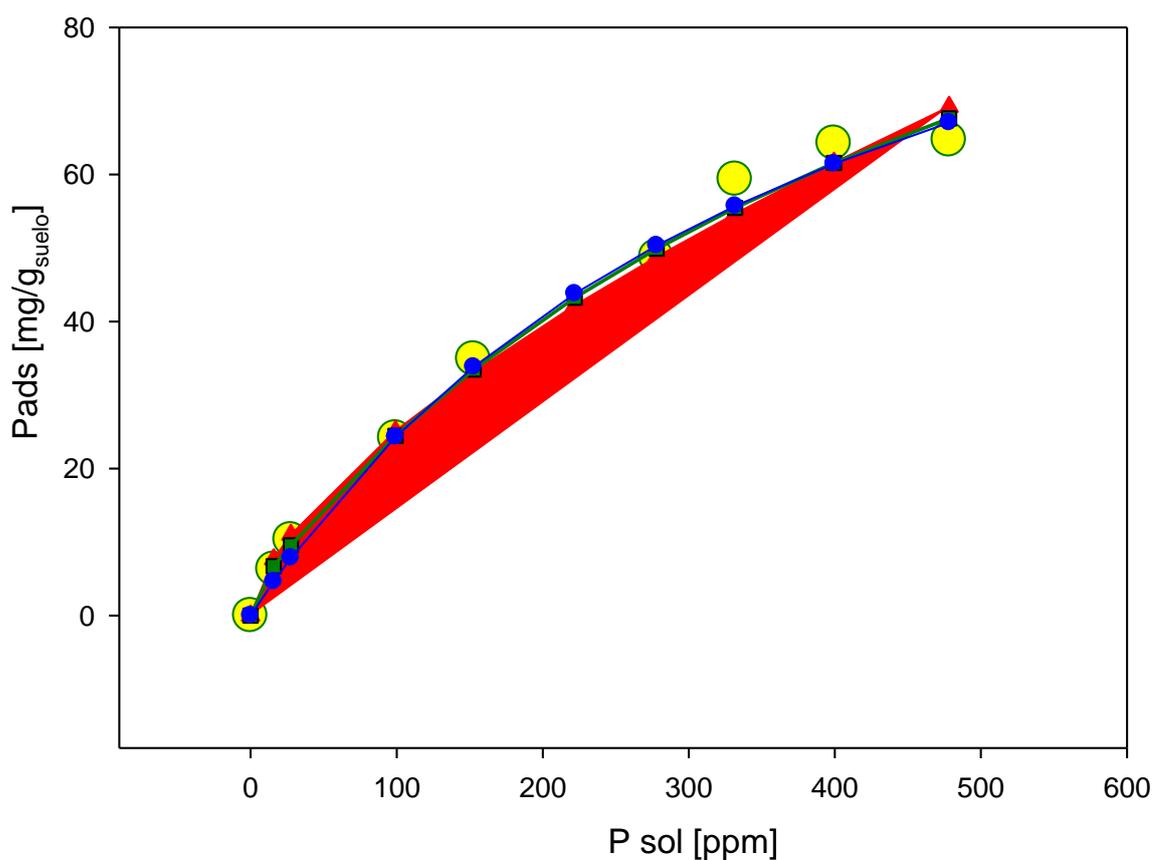
INFORMACIÓN DE LA MUESTRA		INFORMACIÓN GENERAL ACERCA DEL SUELO		DESCRIPCIÓN DEL HORIZONTE DEL SUELO	
Ubicación:	Chua Cocani	Material Parental:	Sedimentos Lacustricos de la formación de Ballivian.	Profundidad:	20 cm.
Fecha:	26-sep-06	Drenaje:	Clase 2; Imperfectamente drenado, el suelo se mantiene mojado durante periodos muy apreciables, pero no todo el tiempo.	Horizonte:	A.
Terreno:	Posición Geográfica: 3830 m.s.n.m	Condiciones de Humedad:	Perfil casi húmedo en su totalidad.	Color:	Café.
	Forma del Terreno Circundante: Casi plano, pendiente que no excede el 2 %.	Nivel Freático:	Aproximadamente 1 metro	Textura:	Franco arcillosa
	Microtopografía: Ninguna	Pedregosidad:	Clase 0, sin piedras	Estructura:	Grano suelto
	Pendiente: Clase 1; Casi llano 0-2%.			Raíces:	Raíces gruesas muy abundantes, mayores a 5mm. de diámetro.
Vegetación o uso de la tierra:	Pastos y matorrales, gramíneas, paja brava, partes cultivadas y en rotación, y pastoreo.			Poros	Poros finos con diámetro de 1 a 2 mm.

ANEXO IIB. DESCRIPCIÓN DE PERFIL DE SUELO

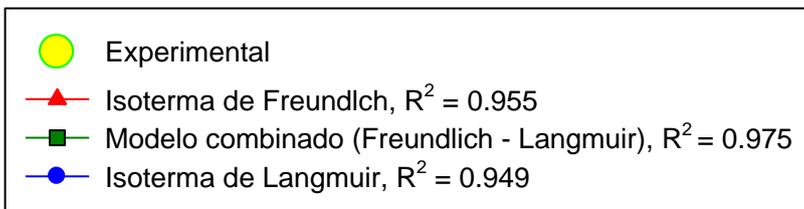
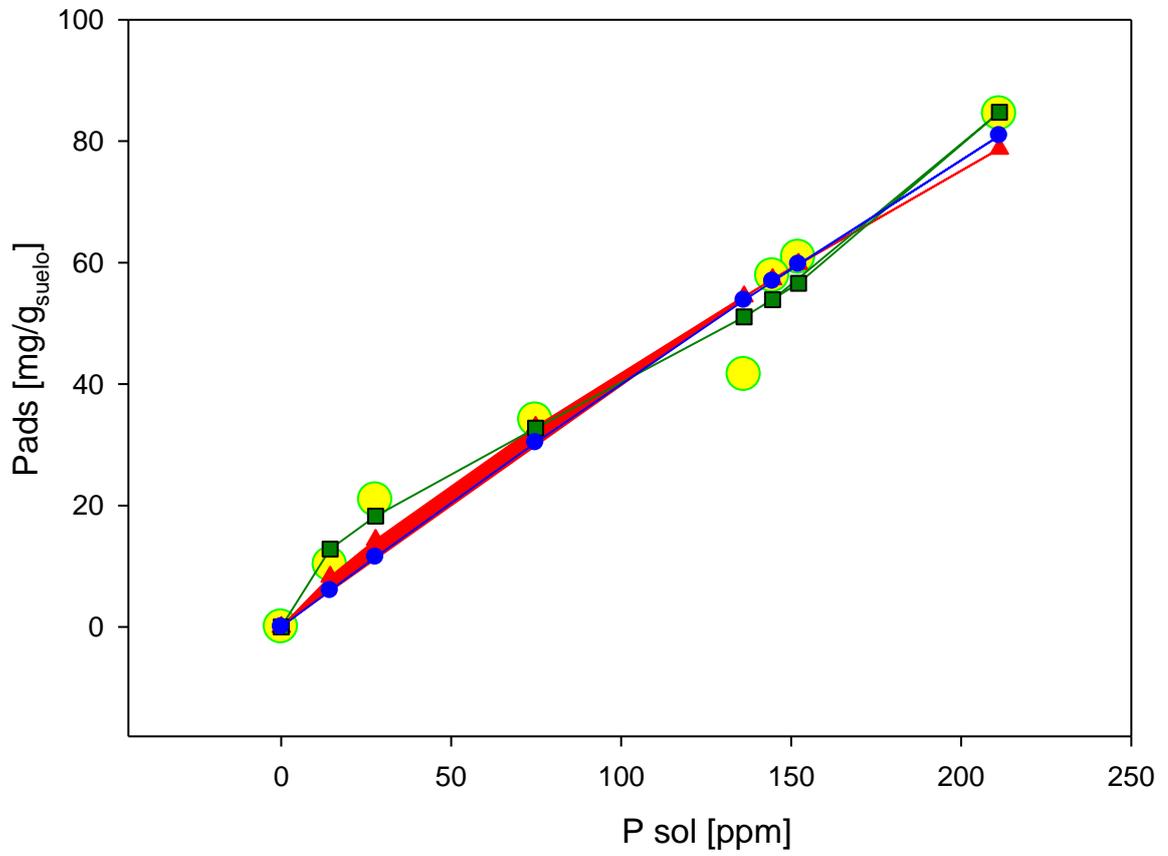
INFORMACIÓN DE LA MUESTRA		INFORMACIÓN GENERAL ACERCA DEL SUELO		DESCRIPCIÓN DEL HORIZONTE DEL SUELO	
Ubicación:	Huarina	Material Parental:	Roca pizarra y arenisca de material aluvial	Profundidad:	20 cm.
Fecha:	19-mar-07	Drenaje:	Clase 3 – Clase 4; Moderadamente a bien drenados, el agua es eliminada de suelo con lentitud y facilidad, permaneciendo mojado durante periodos cortos pero apreciables.	Horizonte:	A.
Terreno:	Posición Geográfica: 3950 m.s.n.m	Condiciones de Humedad:	50% del perfil húmedo	Color:	Café.
	Forma del Terreno Circundante: Ondulado, pendiente entre 2 y 8%.	Nivel Freático:	Aproximadamente 1 metro	Textura:	Franco a franco arenosa muy fina.
	Microtopografía: Ninguna	Pedregosidad:	Clase 0, sin piedras.	Estructura:	Grano suelto
	Pendiente: Clase 2; Suavemente inclinado entre 2 y 6%.			Raíces:	Raíces medianas abundantes 2-5 mm. de diámetro
Vegetación o uso de la tierra:	Paja brava, partes cultivadas, rotaciones, cultivos de papa y cebada.			Poros	Muy finos a finos de 0.075 a 2 mm. de diámetro

ANEXO III. CURVAS DE ADSORCIÓN DE FÓSFORO EN FUNCIÓN AL TIEMPO DE MACERACIÓN Y MODELOS AJUSTADOS

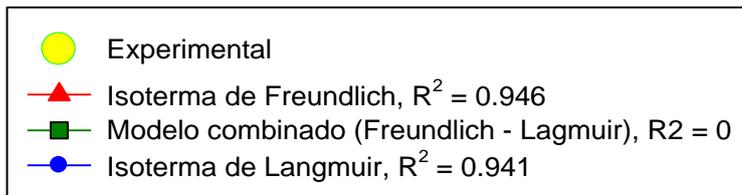
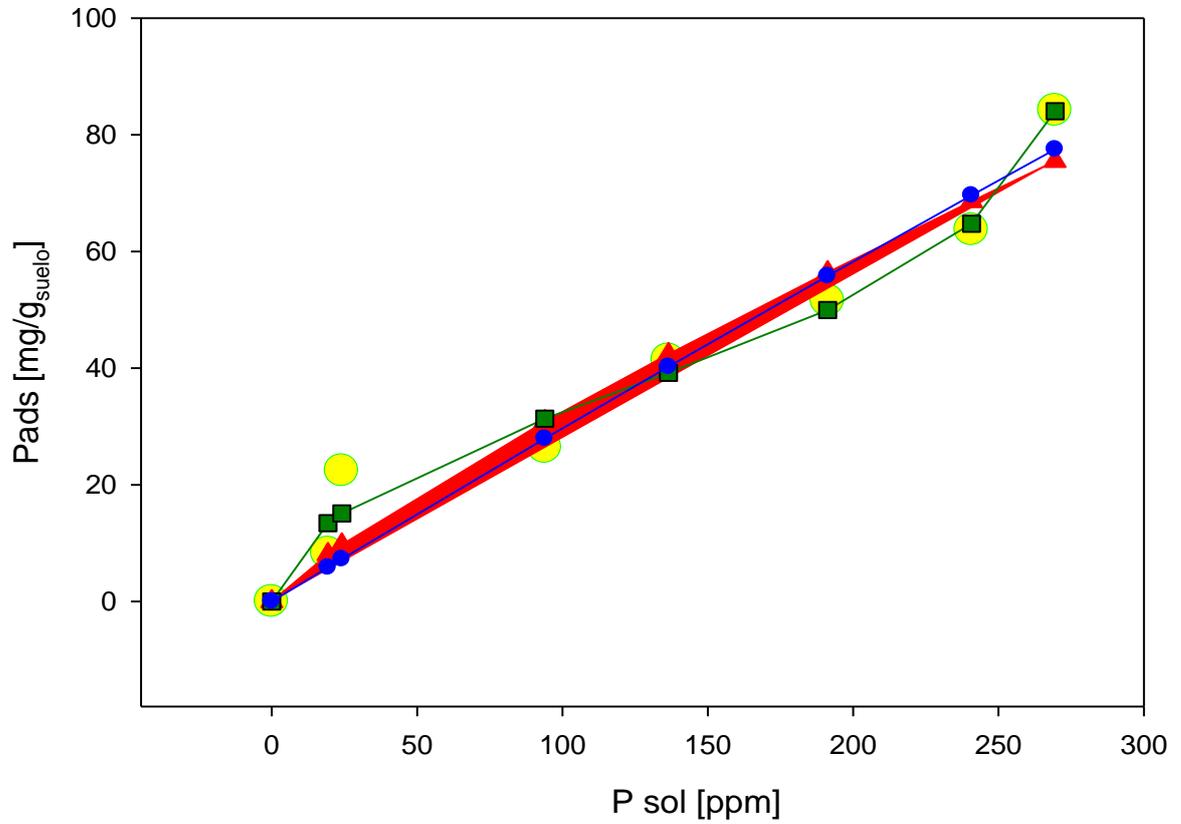
ADSORCIÓN DE FÓSFORO
CHUA COCANI (6 DÍAS)



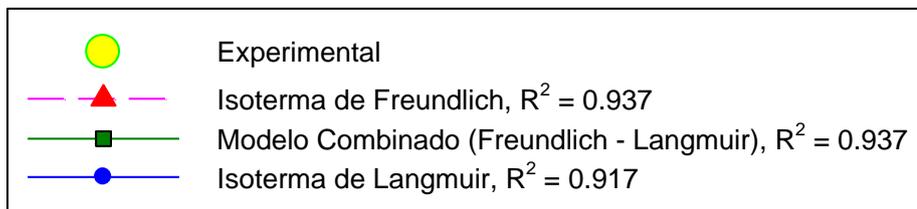
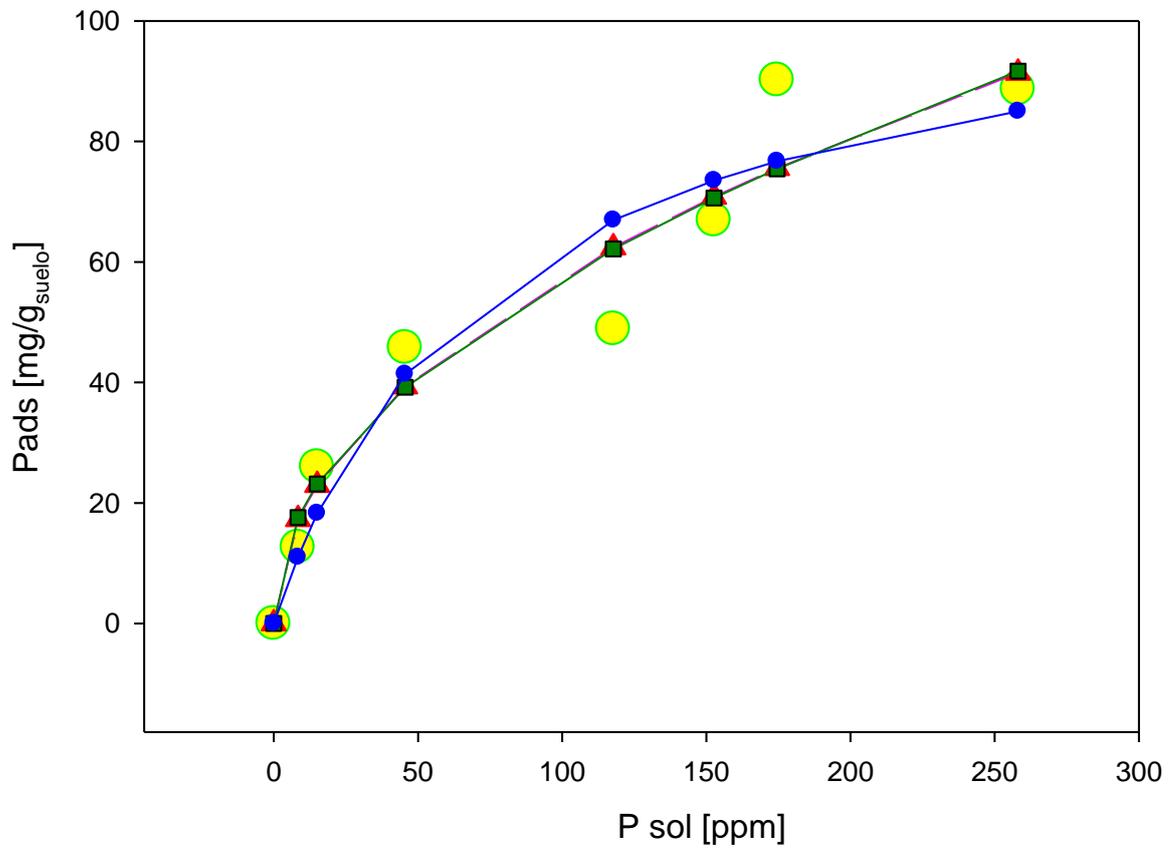
ADSORCIÓN DE FÓSFORO HUARINA (6 DÍAS)



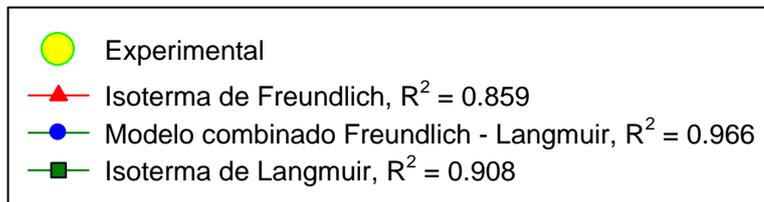
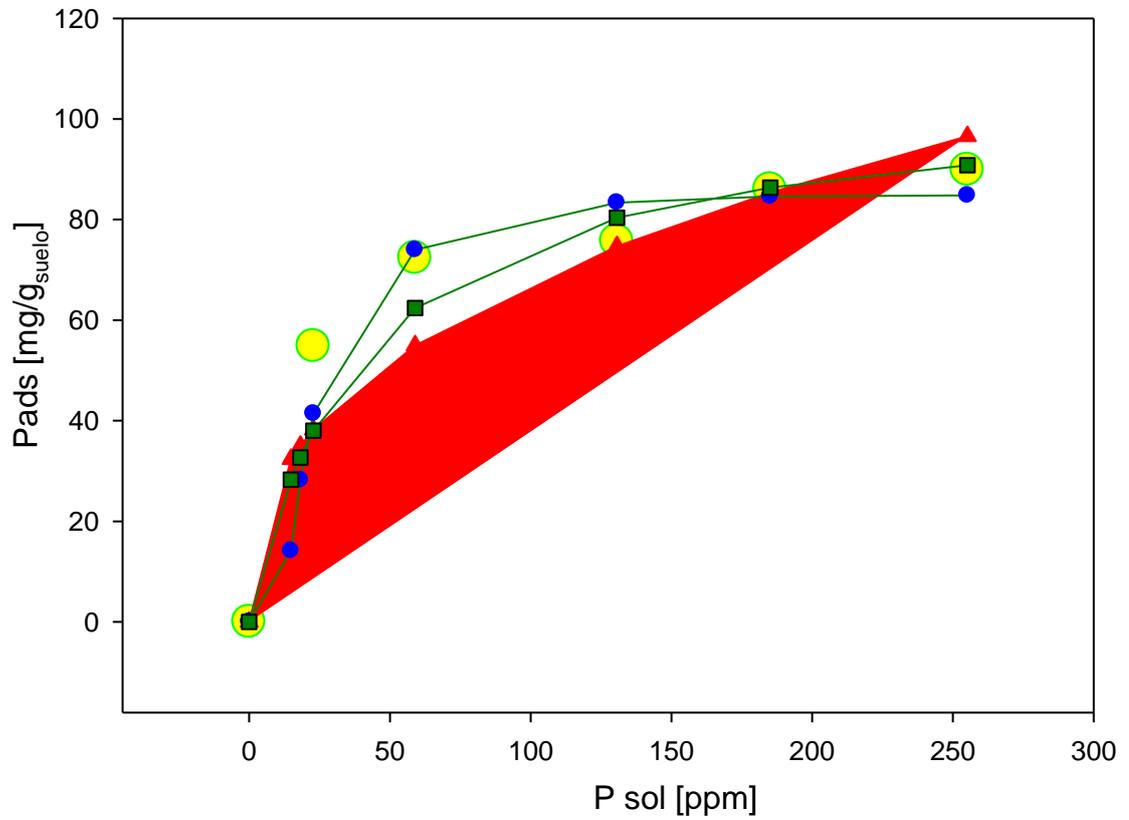
ADSORCIÓN DE FÓSFORO CHUA COCANI (13DÍAS)



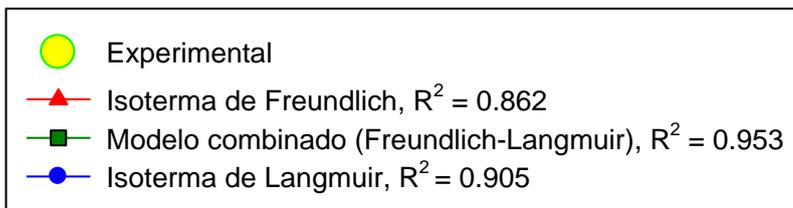
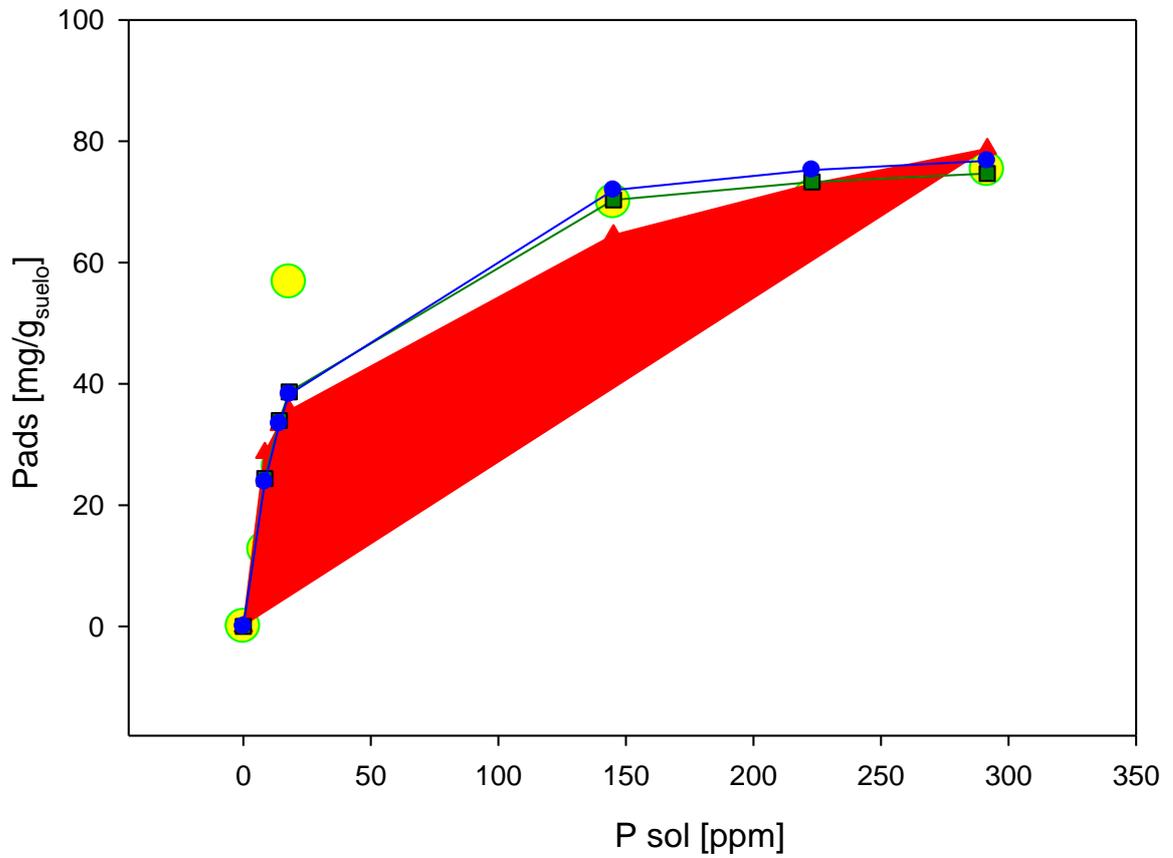
ADSORCIÓN DE FÓSFORO HUARINA (13DÍAS)



ADSORCIÓN DE FÓSFORO CHUA COCANI (21DÍAS)



ADSORCIÓN DE FÓSFORO HUARINA (21DÍAS)



ANEXO IV. CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE FIJACIÓN DE FÓSFORO EN AMBOS SUELOS ESTUDIADOS A DISTINTOS TIEMPOS DE SORCIÓN

Para el cálculo del porcentaje de fijación se utilizó la siguiente fórmula:

$$\% \text{ fijación} = \frac{P_o - P_{sol}}{P_o} \times 100$$

Donde:

P_o = Concentración inicial de fósforo en ppm,

P_{sol} = Concentración de fósforo en la solución del suelo.

Tabla A4.1 Porcentaje de fijación para Chua Cocani a los 6 días de adsorción.

P_o [pppm]	P_{ads}	P_{sol}	% fijación
40,00	15,75	6,30	84,25
80,00	27,55	10,30	87,13
160,00	99,19	24,17	84,90
240,00	152,68	34,91	85,45
320,00	221,94	39,22	87,74
400,00	278,06	48,77	87,81
480,00	331,65	59,34	87,64
560,00	399,39	64,25	88,53
640,00	478,26	64,70	89,89

Tabla A4.2 Porcentaje de fijación para Huarina a los 6 días de adsorción.

P_o [ppm]	P_{ads}	P_{sol}	% fijación
40,00	10,25	10,25	74,38
80,00	20,91	20,91	73,87
160,00	34,07	34,07	78,71
240,00	41,55	41,55	82,69
320,00	60,88	60,88	80,98
400,00	84,50	84,50	78,88
480,00	57,82	57,82	87,95

Tabla A4.3 Porcentaje de fijación para Chua Cocani a los 13 días de adsorción.

P_o [ppm]	P_{ads}	P_{sol}	% fijación
40,00	14,85	10,05	74,88
80,00	18,20	24,70	69,13
160,00	22,85	54,85	65,72
240,00	58,90	72,40	69,83
320,00	130,65	75,75	76,33
400,00	185,10	86,00	78,50
480,00	255,20	89,90	81,27

Tabla A4.3 Porcentaje de fijación para Huarina a los 13 días de adsorción.

P_o [ppm]	P_{ads}	P_{sol}	% fijación
40	8,40	12,65	68,38
80	15,05	26,00	67,50
160	45,55	45,80	71,38
240	117,75	48,90	79,63
320	152,65	66,95	79,08
400	174,55	90,20	77,45
480	258,10	88,70	81,52

Tabla A4.4 Porcentaje de fijación para Chua Cocani a los 21 días de adsorción.

P_o [ppm]	P_{ads}	P_{sol}	% fijación
40,00	19,30	8,30	79,25
80,00	24,10	22,40	72,00
160,00	93,95	26,40	83,50
240,00	136,50	41,40	82,75
320,00	191,20	51,55	83,89
400,00	240,75	63,70	84,08
480,00	269,50	84,20	82,46

Tabla A4.5 Porcentaje de fijación para Huarina a los 21 días de adsorción.

P_o [ppm]	P_{ads}	P_{sol}	% fijación
40,00	8,40	12,65	68,38
80,00	14,15	26,35	67,06
160,00	18,00	56,80	64,50
240,00	145,10	70,00	70,83
320,00	223,00	70,80	77,88
400,00	291,70	75,30	81,18



ANEXO V. TRATAMIENTO DE DATOS ANALÍTICOS ANÁLISIS ESTADÍSTICO

En este anexo se presentan las pruebas de significancia que se utilizaron para determinar si existe o no una diferencia significativa entre los valores obtenidos en porcentaje de fijación en Huarina y Chua Cocani. Para este criterio se recurrió al criterio de la t de Student. Comprobando la validez de la hipótesis planteada.

Hipótesis nula: no existe diferencia significativa entre ambas medias al 5% de exactitud.

La ecuación de la t de Student tiene la siguiente forma

$$t = \frac{x_1 - x_2}{S \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

Donde S es la desviación normal, x_1 y x_2 son las dos medias consideradas de Huarina y Chua Cocani respectivamente y n_1 y n_2 corresponden al número respectivo de mediciones realizado en cada serie.

La ecuación de S presenta la siguiente forma:

$$S = \sqrt{\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Y s_1 y s_2 representan las desviaciones estándar correspondientes

$$s_1 = \sqrt{\frac{(x_i - x_1)^2}{n - 1}}$$

$$s_2 = \sqrt{\frac{(x_i - x_2)^2}{n - 1}}$$

Para determinar la validez de la hipótesis nula se deberá justificar que el valor de t de Student calculada es menor que el valor encontrado en tablas a un 95% de exactitud ($t_{exp} < t_{teo}$).

Se asume que los valores de las desviaciones normales de s_1 y s_2 no son significativamente diferentes.

Se tienen los siguientes datos para Huarina y Chua Cocani:

Huarina: $x_1 = 75,42$

No.	x_i	$x_i - x_1$	$(x_i - x_1)^2$
1	79.634	4.214	17.758
2	74.989	-0.431	0.186
3	71.637	-3.783	14.311
			$\Sigma = 32.255$

Chua Cocani: $x_2 = 80,612$

No.	x_i	$x_i - x_2$	$(x_i - x_2)^2$
1	87.040	6.428	41.139
2	73.664	-6.948	48.274
3	81.132	0.52	0.274
			$\Sigma = 89.867$

Reemplazando en s_1, s_2, S y t se tiene:

$$s_1 = \frac{(x_i - x_1)^2}{n - 1} = \frac{32.255}{2} = 4.016$$

$$s_2 = \frac{(x_i - x_2)^2}{n - 1} = \frac{89.867}{2} = 6.703$$

$$S = \frac{(3-1)4.026^2 + (3-1)6.703^2}{3 + 3 - 2} = 5.525$$

$$t_{exp} = \frac{75.42 - 80.612}{5.525 \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}} = 1.151$$

El valor de t de Student encontrado en tablas al 95% es de 2.78, por los que la hipótesis nula se justifica ya que $t_{exp} < t_{teo}$, indicando que las 2 medias correspondientes a ambos porcentajes de fijación no varían.

ANEXO VI. DATOS ESPECTOFOTOMÉTRICOS Y CÁLCULOS DE ADSORCIÓN PARA CHUA COCANI Y HUARINA A 6 DIAS DE ADSORCIÓN

Dilución	ppm	Abs	Conc ins [mg/l]	Creal = Cins(aforo/alicuota)	Media Creal	P ads	P ads/g	Media P ads/g
40	40	0,132	0,097	24,240	24,240	15,75	6,3	6,3
40	80	0,251	0,217	54,23	54,23	27,55	10,3	10,3
40	160	0,0389	0,357	89,23	99,195	70,77	28,31	24,165
40	160	0,0471	0,44	109,96	99,195	50,04	20,02	24,165
20	240	0,034	0,307	153,69	152,68	86,31	34,52	34,91
20	240	0,0336	0,303	151,67	152,68	88,33	35,33	34,91
20	320	0,0407	0,375	187,56	21,94	132,44	52,98	39,223
20	320	0,0543	0,513	256,32	21,94	63,68	25,17	39,223
10	400	0,0234	0,2	200,2	278,06	199,8	79,9	48,765
10	400	0,338	0,356	355,92	278,06	44,08	17,63	48,765
10	480	0,364	0,332	331,65	331,65	148,35	59,34	59,34
10	560	0,0459	0,428	427,7	339,39	132,3	52,92	64,25
10	560	0,0403	0,371	371,08	339,39	188,92	75,57	64,25
10	640	0,0509	0,478	478,26	478,26	161,74	64,7	64,7

ANEXO VII. DATOS ESPECTOFOTOMÉTRICOS Y CÁLCULOS DE ADSORCIÓN PARA HUARINA A 6 DIAS DE ADSORCIÓN

Dilución	ppm	Abs	Conc ins [mg/l]	Creal = Cins(aforo/alicuota)	Media Creal	P ads	P ads/g	Media P ads/g
0	0							
40	40	0,0113	0,078	19,46	14,38	20,54	8,22	10,25
100	40	0,0128	0,093	9,3	14,38	30,7	12,28	10,25
80	80	0,0268	0,235	29,32	27,74	50,68	20,77	20,905
80	80	0,0243	0,209	26,16	27,74	53,84	21,54	20,905
60	160	0,0503	0,472	78,7	74,825	81,3	32,52	34,07
60	160	0,0457	0,426	70,95	74,825	89,05	35,62	34,07
40	240	0,0577	0,547	136,75	136,12	103,25	41,3	41,55
40	240	0,0572	0,542	135,49	136,12	104,51	41,8	41,55
20	320	0,0296	0,263	131,45	149,65	188,55	75,42	68,14
20	320	0,0368	0,336	167,85	149,65	152,15	60,8	68,14
15	400	0,0316	0,283	188,74	260,195	211,26	84,5	60,92
25	400	0,0528	0,497	331,65	260,195	68,35	27,34	60,92

ANEXO VIII. DATOS ESPECTOFOTOMÉTRICOS Y CÁLCULOS DE ADSORCIÓN PARA CHUA COCANI A LOS 13 DÍAS DE ADSORCIÓN								
Dilución	ppm	Abs	Conc ins [mg/l]	Creal = Cins(aforo/alicuota)	Media Creal	P ads	P ads/g	Media P ads/g
0	0	0						
40	40	0,0073	0,0772	19,3	21,1	20,7	8,3	7,55
40	40	0,0091	0,00916	22,9	21,1	17,1	6,8	7,55
40	80	0,0096	0,0964	24,1	16,95	55,9	22,4	25,25
40	80	0,0028	0,0392	9,8	16,95	70,2	28,1	25,25
40	160	0,0027	0,2409	60,2	93,95	99,8	39,9	26,4
40	160	0,0594	0,5109	127,7	93,95	32,3	12,9	26,4
20	240	0,028	0,249	124,5	136,5	115,5	46,2	41,4
20	240	0,032	0,2927	148,5	136,5	91,5	36,6	41,4
20	320	0,0426	0,371	185,5	191,2	134,5	53,8	51,55
20	320	0,0454	0,3937	169,9	191,2	123,2	49,3	51,55
15	400	0,0406	0,354	236	240,75	164	65,6	63,7
15	400	0,0423	0,3628	245,5	240,75	154,5	61,8	63,7
15	480	0,0466	0,4042	269,5	269,5	210,5	84,2	84,2
10	560	0,0542	0,4671	46,7	41,8	513,3	205,3	207,25
10	560	0,0424	0,3691	36,9	41,8	523,1	209,2	207,25
10	640	0,0643	0,5516	55,2	53,6	584,8	233,9	234,55
10	640	0,0604	0,5195	52	53,6	588,1	235,2	234,55

* Los números con formato cursivo y negrilla indican un cambio de comportamiento de adsorción, posiblemente el comienzo de saturación de los sitios disponibles

ANEXO IX. DATOS ESPECTOFOTOMÉTRICOS Y CÁLCULOS DE ADSORCIÓN PARA HUARINA A LOS 13 DIAS DE ADSORCIÓN

Dilución	ppm	Abs	Conc ins [mg/l]	Creal = Cins(aforo/alicuota)	Media Creal	P ads	P ads/g	Media P ads/g
0	0							
40	40	0,0037	0,0468	11,5	8,4	28,3	11,3	12,65
40	40	0,0015	0,0205	5,1	8,4	34,9	14	12,65
40	80	0,0047	0,0552	13,8	15,05	66,2	26,5	26
40	80	0,0059	0,065	16,3	15,05	63,8	25,5	26
40	160	0,0173	0,1601	40	45,55	120	48	45,8
40	160	0,0226	0,2044	51,1	45,55	108,9	43,6	45,8
20	240	0,0397	0,2721	136,1	117,75	104	41,6	48,9
20	240	0,0219	0,1988	99,4	117,75	140,6	56,2	48,9
20	320	0,0415	0,3621	181,1	152,65	139	55,6	66,95
20	320	0,0272	0,2483	124,2	152,65	195,5	78,3	66,95
15	400	0,0291	0,2587	172,5	174,55	227,5	91	90,2
15	400	0,0299	0,2649	176,6	174,55	223,4	89,4	90,2
15	480	0,0446	0,3872	258,1	258,1	221,9	88,7	88,7
10	560	0,0378	0,3311	33,1	28,8	526,9	210,8	212,5
10	560	0,0275	0,245	24,5	28,8	535,5	214,2	212,5
10	640	0,0343	0,3098	31	37,85	609	243,6	240,85
10	640	0,0517	0,4465	44,7	37,85	595,4	238,1	240,85

* Los números con formato cursivo y negrilla indican un cambio de comportamiento de adsorción, posiblemente el comienzo de saturación de los sitios disponibles

ANEXO X. DATOS ESPECTOFOTOMÉTRICOS Y CÁLCULOS DE ADSORCIÓN PARA CHUA COCANI A LOS 21 DÍAS DE ADSORCIÓN								
Dilución	ppm	Abs	Conc ins [mg/l]	Creal = Cins(aforo/alicuota)	Media Creal	P ads	P ads/g	Media P ads/g
0	0	0						
40	40	0,0091	0,0607	15,2	14,85	24,8	9,9	10,05
40	40	0,0088	0,058	14,5	14,85	25,5	10,2	10,05
40	80	0,01	0,0686	17,2	18,8	62,9	25,1	24,7
40	80	0,0109	0,0766	19,2	18,8	60,9	24,3	24,7
40	160	0,013	0,0949	23,7	22,85	136,3	54,5	54,85
40	160	0,0122	0,0879	22	22,85	138	55,2	54,85
40	240	0,0168	0,1275	31,9	45,4	208,1	83,3	77,85
40	240	0,0292	0,2357	58,9	45,4	181,1	72,4	77,85
30	320	0,0335	0,2724	90,8	130,65	229,2	91,7	75,75
30	320	0,061	0,5115	170,5	130,65	149,2	59,8	75,75
20	400	0,0377	0,3097	154,9	185,1	245,2	98,1	86
20	400	0,0517	0,4306	215,3	185,1	184,7	73,9	86
15	480	0,0462	0,3828	255,2	255,2	224,8	89,9	89,9
10	560	0,0376	0,3081	30,8	39,55	529,2	211,7	208,2
10	560	0,0578	0,4832	48,3	39,55	511,7	204,7	208,2
10	640	0,0668	0,5613	56,1	47,55	583,9	235,3	237
10	640	0,0466	0,3869	38,7	47,55	601,3	350,5	237

* Los números con formato cursivo y negrilla indican un cambio de comportamiento de adsorción, posiblemente el comienzo de saturación de los sitios disponibles

ANEXO XI. DATOS ESPECTOFOTOMÉTRICOS Y CÁLCULOS DE ADSORCIÓN PARA HUARINA A LOS 21 DIAS DE ADSORCIÓN								
Dilución	ppm	Abs	Conc ins [mg/l]	Creal = Cins(aforo/alicuota)	Media Creal	P ads	P ads/g	Media P ads/g
0	0	0						
40	40	0,0106	0,0744	18,6	8,4	21,4	8,6	12,65
40	40	0,0011	0,007	1,8	8,4	41,8	16,7	12,65
40	80	0,0087	0,0579	14,5	14,15	65,5	26,2	26,35
40	80	0,0084	0,0551	13,8	14,15	66,2	26,5	26,35
40	160	0,0094	0,0638	16	18	144,1	57,6	56,8
40	160	0,0113	0,0799	20	18	140	56	56,8
40	240	0,0308	0,0249	6,2	6,1	233,8	93,5	93,55
40	240	0,0298	0,024	6	6,1	234	93,6	93,55
30	320	0,0247	0,1967	65,6	105,35	254,4	101,8	85,9
30	320	0,0512	0,4353	145,1	105,35	174,9	70	85,9
20	400	0,0284	0,2283	114,2	168,65	285,9	114,3	92,55
20	400	0,0535	0,4462	223,1	168,65	176,9	70,8	92,55
15	480	0,0525	0,4376	291,7	291,7	188,3	70,3	75,3
10	560	0,0538	0,4488	44,9	51	515,1	206	203,6
10	560	0,0679	0,5711	57,1	51	502,9	201,2	203,6
10	640	0,0479	0,3924	39,2	36,05	600,8	240,3	241,55
10	640	0,04	0,3291	32,9	36,05	607,1	242,8	241,55

* Los números con formato cursivo y negrilla indican un cambio de comportamiento de adsorción, posiblemente el comienzo de saturación de los sitios disponibles

