

# Capacidad base o inicial de retención de fósforo en un suelo soporte de un establecimiento de engorde a corral

Ileana Cecilia Ciapparelli\*, Alicia Rosa Fabrizio de Iorio, Ana Rosa García

Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires (UBA), Av. San Martín 4453, CP 1417,  
Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

(\*) [ciappare@agro.uba.ar](mailto:ciappare@agro.uba.ar)

Recibido: 03/11/2021

Revisado: 07/12/2021

Aceptado: 23/12/2021

## Resumen

Con el propósito de determinar la capacidad base o inicial de retención de fósforo en un suelo Argialbol, soporte de un establecimiento de engorde intensivo de Argentina, se tomaron muestras del mismo en profundidad y se analizaron sus características. Se realizaron ensayos de isotermas de adsorción de fósforo y los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich fueron ajustados a los datos experimentales. Los tres horizontes superiores presentaron partículas con sitios de mayor afinidad y energía de enlace que las de los horizontes profundos. Se demostró una adsorción favorable en todo el perfil, influenciada principalmente por variables como materia orgánica, arcilla y potasio.

**Palabras clave:** arcilla; fósforo; isotermas de adsorción; materia orgánica; suelo

## Abstract

**Background capacity of phosphorus retention in a supporting soil of a feedlot.** In order to determine the background capacity of phosphorus retention on an Argialboll soil, of a feedlot from Argentina, samples of it were taken in depth and its properties were analyzed. Phosphorus adsorption isotherms were performed and the Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich models were fitted to the experimental data. Particles with higher affinity and binding energy sites were exhibited for the three upper horizons than those of the lower horizons. A favorable adsorption was demonstrated throughout the profile. Clay, organic matter and potassium were some of the main parameters influencing the process.

**Keywords:** Adsorption isotherms; Clay; Organic matter; Phosphorus; Soil

## Introducción

Es ampliamente difundido que la producción intensiva de ganado bovino (*feedlot*) aporta un gran volumen de estiércol sólido y líquido, y que uno de sus principales componentes es el fósforo (P). Cuando estos residuos son depositados en el suelo, el exceso de P puede migrar hacia cursos de agua superficiales, y/o perderse verticalmente alcanzando la napa freática. En los cursos superficiales de agua, el enriquecimiento con P favorece el proceso de eutroficación, generando efectos adversos que limitan su funcionamiento ecosistémico.

Para evitar los procesos de eutroficación derivados de las actividades de engorde a corral y para cumplimentar con las normativas vigentes nacionales<sup>1</sup> e internacionales<sup>2,3</sup> relacionadas con la preservación del ambiente, se vienen realizando investigaciones para comprender las vías, los procesos y mecanismos que determinan el movimiento de fósforo hacia los cursos de agua.

La transferencia de P mediante escorrentía superficial y subsuperficial desde el estiércol hacia cuerpos de agua ha sido ampliamente investigada<sup>4-9</sup>, en tanto que las pérdidas de P a través de la matriz del suelo y por caminos preferenciales se han estudiado en menor grado. Considerando que en la región

Pampa Ondulada la napa freática se interconecta con los cursos superficiales dentro de una gran red hidrológica, el movimiento vertical de P en el suelo merece atención dado que gobierna el traslado de P hacia la napa<sup>10</sup> influyendo indirectamente en el proceso de eutroficación.

La migración de P dentro del suelo se ve condicionada tanto por su propia movilidad como por las características del medio en el que se encuentra, pudiendo ser evaluada mediante procesos de transporte de solutos y procesos de intercambio y transformación<sup>11,12</sup>. Los procesos de intercambio y transformación son aquellos que involucran reacciones físicas, químicas y/o biológicas que determinan la liberación, retención, degradación y/o pérdida de un contaminante en el suelo. Ejemplos de ellos son los procesos de sorción-desorción, disolución-precipitación, inmovilización-mineralización, reacciones ácido-base, de óxido-reducción, complejación iónica y filtración física<sup>13</sup>.

Los mecanismos de sorción-desorción son los que participan más activamente en la retención-liberación de este nutriente a la solución del suelo. Dichos mecanismos dependen entre otros factores de: la concentración de fosfatos y de P orgánico en la solución del suelo, la presencia de óxidos de hierro y aluminio y de carbonato de calcio, el pH, las condiciones

redox y el contenido de arcilla<sup>14,15</sup>. La materia orgánica (MO) incorporada con el estiércol determina que la concentración de ácidos orgánicos también sea otro factor de importancia a tener en cuenta<sup>16-18</sup>.

El estudio de la capacidad de sorción de P de un suelo permite entender qué capacidad tiene ese suelo para retener al nutriente y frenar así su salida del sistema. Las isotermas de adsorción permiten cuantificar la adsorción de P sobre la matriz del suelo a temperatura y presión constante, a través de la relación entre la cantidad del soluto sorbido y la concentración en el equilibrio del mismo<sup>19</sup>. La fórmula general de las isotermas explica que cuanto mayor sea la superficie ocupada con P adsorbido, menor será la energía con que ese P es retenido por el sorbente<sup>20</sup>. A partir de las isotermas también se puede cuantificar la máxima capacidad de retención que permite estimar el grado de saturación de ese suelo con el nutriente<sup>18</sup>.

El riesgo potencial de contaminación de un curso de agua superficial y/o subterránea puede ser evaluado considerando la vulnerabilidad del medio y la carga del contaminante presente<sup>21</sup>. Mientras los residuos generados por los establecimientos de engorde a corral (EEC) se caracterizan por tener una alta carga de P, la vulnerabilidad de cada ambiente es sitio-específica y necesita ser considerada en forma particular. Por consiguiente, en un sitio sobre el cual se asienta o se asentará un EEC uno de los primeros aspectos a diagnosticar es la capacidad de retención química de nutrientes del suelo y, en este caso específico de P, para luego elaborar estrategias de manejo de los residuos. El objetivo entonces fue determinar la capacidad base o inicial de retención de fósforo (también llamada capacidad *background*) en un suelo Argialbol, soporte de un EEC de la Pampa ondulada (Argentina), y estimar las variables edáficas que la favorecen. Esta información servirá como precedente en trabajos subsiguientes, en los cuales se espera evaluar cómo se ve afectada dicha capacidad cuando el suelo recibe aplicaciones de estiércol bovino.

## Materiales y métodos

### Área de estudio

El estudio se realizó en un EEC de Argentina, ubicado en la provincia de Buenos Aires dentro de la región Pampa Ondulada. La principal actividad de este establecimiento es el engorde intensivo de bovinos a corral, principalmente de las razas Bradford y Brangus. Desde hace alrededor de 20 años mantiene una producción con una capacidad de hasta 12000 animales por ciclo productivo. En cuanto a sus instalaciones,

además de los corrales, cuenta con: lagunas, parcelas destinadas a la producción agrícola y forrajera, y con parcelas destinadas al apilamiento del estiércol sólido cuando es removido de los corrales, entre otras áreas.

Los datos meteorológicos provistos por la Estación Meteorológica Ezeiza AERO (Lat. -34°49' Long. -58°32') del Servicio Meteorológico Nacional<sup>22</sup> para el período 1981-2010 indicaron una temperatura media anual de 16,7°C y una precipitación anual media de 1020 mm.

La unidad taxonómica dominante del suelo en estudio es el Argialbol típico cuyo rasgo característico es la presencia de al menos un horizonte iluvial Bt. Según la carta de suelos<sup>23</sup> los principales horizontes que lo conforman son: A (0-30 cm), E (30-40 cm), 2Bt1 (40-90 cm, en adelante Bt1), 2Bt2 (90-140 cm, en adelante Bt2), 3BCt (140-180 cm, en adelante BCt).

### Muestreo

Dentro del EEC se seleccionó una superficie destinada a la producción de forraje, que no recibió influencia de estiércol ni de efluentes. Allí se definieron cinco puntos de muestreo equidistantes entre sí (a más de 50 m), constituyendo cada uno de ellos una réplica.

La recolección de muestras se realizó en forma sistemática, cada 10 cm desde la superficie hacia los horizontes más profundos; los estratos 80-90 cm, 150-160 cm y 160-170 cm no se muestrearon dado que sus características morfológicas se veían representadas por los demás estratos del horizonte al que pertenecían cada uno. Las muestras se acondicionaron en bolsas plásticas, se rotularon y llevaron al laboratorio. Luego se dejaron secar al aire, se molieron y tamizaron utilizando una malla de 2 mm de diámetro. Finalmente se las conservó en bolsas plásticas para posteriores análisis.

### Caracterización del suelo

Para determinar la capacidad de retención de fosfatos del suelo del EEC fue necesario establecer previamente las propiedades físicas y químicas del mismo. Las variables pH, P Bray, carbono orgánico (CO), nitrógeno Kjeldahl (NKj), carbonato de calcio equivalente (CaCO<sub>3</sub> Eq), cationes intercambiables (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y conductividad eléctrica (CE) fueron medidas siguiendo métodos estandarizados<sup>24-25</sup>, en el laboratorio de la cátedra de Química Inorgánica y Analítica de la Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires (FAU-BA). En la tabla 1 se presentan algunas de las características analizadas.

**Tabla 1.** Características físicas y químicas de los horizontes del perfil del suelo (valores medios junto a sus desvíos estándar).

Variable	Horizonte Profundidad (cm)	A (0-30)	E (30-40)	Bt1 (40-90)	Bt2 (90-140)	BCt (140-180)
pH (en agua 1:2,5)		5,8±0,6	6,7±0,8	7,0±1,0	7,6±0,8	7,1±0,1
CE (mS.cm <sup>-1</sup> )		0,36±0,19	0,38±0,25	0,59±0,24	0,54±0,15	0,41±0,02
CO (%)		1,80±0,43	0,63±0,34	0,56±0,20	0,29±0,16	0,31±0,05
P Bray (mg.kg <sup>-1</sup> )		6,5±5,2	2,3±1,8	2,1±1,6	2,0±1,2	2,9±0,5
n*		15	5	19	12	2

\* El número de muestras depende de las réplicas y del espesor de cada horizonte muestreado. En algunos casos no se pudo contar con réplicas como en BCt.

**Tabla 2.** Clases texturales, composición de roca total, de la mineralogía de la fracción arcilla y contenido de hierro y aluminio del perfil del suelo.

Horizonte	Textura	Roca Total						Filosilicatos			Fe g.100g <sup>-1</sup>	Al
		Qz	Fel K	Pl	Fil	Afb	Amf	Sm	I/M	C		
A	FL	xxx	x	xx	xx	x	xx	xxx	xxx	x	2,13	4,03
E	FL	xxx	x	xx	xx	x	xx	-	xxx	xx	2,34	4,10
Bt1	AL	xxx	x	xx	xx	x	xx	xxx	xx	x	4,66	9,73
Bt2	FAL	xxx	x	xx	xx	x	xx	xxx	xx	x	4,03	8,39
BCt	AL	xxx	x	xx	xx	x	xx	xxx	xx	x	4,34	7,50

FL: franco limosa; AL: arcillo limosa; FAL: franco arcillo limosa. Qz: cuarzo; Fel K: feldespatos potásicos; Pl: plagioclasas; Fil: filosilicatos; Afb: anfíbol; Amf: amorfos; Sm: esmectita; I/M: illita/mica; C: caolinita. Contenido relativo: xxx: mayoritario; xx: minoritario; x: accesorio.

Asimismo, en la tabla 2 se presenta la textura de los horizontes<sup>23</sup>. El contenido de arcilla, limo y arena fue analizada por el método hidrométrico de Bouyoucos<sup>24</sup> en la FAUBA.

El estudio mineralógico por difracción de rayos X (difractómetro marca Philips, modelo X'Pert MPD, con tubo de rayos X de cobre, goniómetro vertical theta/2theta, monocromador secundario curvo de grafito) fue realizado por el instituto SEGEMAR (Servicio Geológico Minero Argentino), y también se presenta en la tabla 2. En la composición mineralógica el contenido de filosilicatos dentro de la fracción de roca total es minoritario. La esmectita es un filosilicato que se expande libremente bajo condiciones de hidratación y deshidratación, y su espesor de capa varía de acuerdo al catión de intercambio y al grado de solvatación del espacio entre capas<sup>19</sup>. La illita es dominante en el loess pampeano<sup>27</sup> y el menor contenido de illita/mica en horizontes Bt pudo deberse a la argiluvación y neoformación de arcilla esmectítica a partir de illita<sup>28</sup>. El escaso contenido de caolinita es propio de suelos de pradera de región templada<sup>28</sup>. El análisis del contenido de Fe y de Al recuperable, que incluye a sus respectivos óxidos amorfos (espectrometría de emisión atómica por plasma inductivo previa digestión débil bajo norma EPA 3050<sup>26</sup>) también fue realizado por el SEGEMAR y se observa en la tabla 2.

#### Ensayo de isothermas de adsorción

Para determinar la capacidad de retención de P del suelo se realizó un ensayo de isothermas de adsorción. Para ello, se analizó la concentración de P en la solución de equilibrio (C) por colorimetría a 680 nm, y se construyeron las isothermas trazando la cantidad de fosfato sorbida (Q) en función de la concentración en el equilibrio (C).

Las isothermas fueron conducidas por una modificación de la técnica estándar propuesta por Nair *et al.* (1984)<sup>29</sup>. Se agitó 1 g de suelo con solución KNO<sub>3</sub> (0,03 M) que contiene fósforo en una concentración definida, en una relación suelo:solución de 1:10. Las concentraciones de P agregadas abarcaron un rango desde 6 hasta 155 mg P.L<sup>-1</sup> como KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, considerando que el proceso de adsorción se da a bajas concentraciones<sup>30,31</sup>.

Para mantener la fuerza iónica de la solución de equilibrio se trabajó con solución de KNO<sub>3</sub>. El estado de equilibrio se logró al cabo de 24 hs de agitación. Posteriormente se centri-

fugó y filtró con filtro de 0,45 µm. En el filtrado se analizó la concentración de P en la solución de equilibrio (C), por colorimetría a 680 nm a partir del método de azul de molibdeno<sup>32</sup>.

Los ensayos fueron conducidos por triplicado manteniendo el valor de pH original del suelo, a 25°C. De esta manera, se contemplaron las principales variables que condicionan la adsorción: tiempo, concentración de P, temperatura y pH del medio<sup>33</sup>; relación suelo:solución, fuerza iónica y catión interviniente, entre otros<sup>29</sup>. No se utilizó cloroformo para inhibir el crecimiento microbiano puesto que al producir la lisis celular puede incrementar la concentración de P disuelto en el sobrenadante, y porque así se representa mejor el ambiente natural<sup>34</sup>.

Las isothermas fueron construidas trazando la cantidad de fosfato sorbida (Q) en función de la concentración en el equilibrio (C) para estratos del suelo de 10 cm de espesor, desde la superficie hasta los 180 cm de profundidad; los ensayos de los estratos 80-90 cm, 150-160 cm y 160-170 cm no se realizaron debido a que no fueron muestreados.

#### Análisis de datos

Los datos fueron analizados utilizando estadística descriptiva e inferencial, mediante el software InfoStat<sup>35</sup>. Para evaluar la presencia de diferencias significativas se realizaron análisis de varianza ( $\alpha=0,05$ ), y la comparación de medias se hizo con el test de Tukey ( $\alpha=0,05$ ).

Se aplicaron modelos matemáticos a los valores experimentales de las isothermas de adsorción, y se utilizó análisis de regresión lineal para evaluar el ajuste de los datos observados sobre los predichos. Para explicar la relación entre los parámetros de los modelos se realizaron análisis de correlación (Pearson) con un nivel de significancia de  $\alpha=0,05$ , previo descarte de aquellas relaciones en las que se detectó presencia de multicolinealidad y de aquellos parámetros que no presentaron diferencias significativas a lo largo del perfil.

Para estimar comportamientos de los parámetros de los modelos de las isothermas se establecieron ecuaciones de regresión lineal múltiple utilizando como variables predictoras las características edáficas relacionadas con la adsorción de P. Las ecuaciones fueron seleccionadas mediante el procedimiento *Stepwise*, con un valor de  $\alpha=0,30$  para ingresar y  $\alpha=0,10$  para retener variables. Se establecieron

así ecuaciones con mínimo cuadrado medio del error, máximo ajuste, mínimo sesgo posible y sin efectos de multicolinealidad.

#### Ajuste a modelos predictivos

Los datos obtenidos mediante las isotermas fueron ajustados a los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich.

Langmuir<sup>19,34,36,37</sup>:

$$Q = \frac{k_L \cdot C \cdot Q_{max}}{1 + k_L \cdot C} \quad \text{Ec. 1}$$

que se expresa linealmente:

$$\frac{C}{Q} = \frac{1}{k_L \cdot Q_{max}} + \frac{C}{Q_{max}} \quad \text{Ec. 2}$$

donde: C= concentración de P en el equilibrio, después de 24 hs de incubación,  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ; Q= cantidad de fósforo total sorbido por la fase sólida,  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $k_L$ = constante relacionada con la fuerza de enlace,  $\text{ml}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ ;  $Q_{max}$ = cantidad máxima de P que puede adsorberse,  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Los supuestos de este modelo (Langmuir<sup>19,34,36,37</sup>) indican que: 1) La energía de adsorción es constante, independientemente del grado de la superficie cubierta (considera una superficie homogénea); 2) La adsorción se produce en sitios específicos, sin interacción entre las moléculas adsorbidas; 3) La máxima adsorción se produce cuando se forma una capa monomolecular completa sobre todas las superficies adsorbentes y reactivas; 4) La adsorción se produce principalmente por quimisorción. Con los parámetros  $Q_{max}$  y  $k_L$  también se puede calcular la máxima capacidad *buffer* de fosfatos (MCBP), como estableció Kuo en 1991<sup>38</sup>, cuyas unidades se expresan en  $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$  de P:

$$MCBP = Q_{max} \cdot k_L \quad \text{Ec. 3}$$

y el factor de separación, R, que es la distancia entre la superficie del sorbente y el sorbato, utilizando la concentración inicial de P agregada (C0):

$$R = \frac{1}{1 + (1 + k_L \cdot C0)} \quad \text{Ec. 4}$$

Freundlich<sup>19,37,39,40</sup>:

$$Q = k_F \cdot C^{1/n} \quad \text{Ec. 5}$$

que se expresa linealmente:

$$\log Q = \frac{1}{n} \cdot \log C + \log k_F \quad \text{Ec. 6}$$

donde: C= concentración de P en el equilibrio, después de 24 hs de incubación,  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ; Q= cantidad de fósforo total sorbido por la fase sólida,  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $k_F$ = constante relacionada con la capacidad de retención de P; es la cantidad de P adsorbido por el suelo cuando C= 1,  $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$ ; n= constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato; adimensional.

Los supuestos de este modelo (Freundlich<sup>19,37,39,40</sup>) indican que: 1) La energía de adsorción no es constante, depende del grado de la superficie cubierta (considera una superficie hete-

rogénea); 2) La adsorción se produce en sitios específicos, con interacción entre las moléculas adsorbidas; 3) Se puede aplicar a modelos multicapa.

Temkin<sup>37,39,41-44</sup>:

$$Q = B \cdot \ln(A \cdot C) \quad \text{Ec. 7}$$

que se expresa linealmente:

$$Q = k_T + B \cdot \ln C \quad \text{Ec. 8}$$

siendo  $k_T = B \cdot \ln A$  Ec. 9

con  $B = \frac{R \cdot T}{b}$  Ec. 10

y con  $\ln A = \frac{-\Delta G^\circ}{R \cdot T}$  Ec. 11

donde: C= concentración de P en el equilibrio, después de 24 hs de incubación,  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ; Q= cantidad de fósforo total sorbido por la fase sólida,  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $k_T$ = constante de Temkin, es la cantidad de P adsorbido por el suelo cuando C= 1; B= constante relacionada con el calor de adsorción; es la intensidad de la adsorción, es decir, la capacidad de retención del P adsorbido; adimensional; A= constante de unión relacionada a la máxima energía de enlace en el equilibrio,  $\text{ml}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ ; R= constante universal de los gases,  $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; T= temperatura absoluta en grados Kelvin. Condiciones del experimento: 25°C; b= entalpia de adsorción,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta G^\circ$ = variación de la energía libre de Gibbs,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Los supuestos de este modelo (Temkin<sup>37,39,41-44</sup>) indican que: 1) La distribución de las energías de enlace es uniforme hasta alcanzar un valor máximo; 2) El calor de adsorción decrece linealmente al aumentar la superficie que se recubre (considera una superficie heterogénea), debido a la repulsión entre el adsorbato y el adsorbente. A partir de los parámetros estimados en el modelo se puede calcular la concentración de P en el equilibrio (C) cuando el P adsorbido Q= 0 (CPEO).

Dubinin-Radushkevich (DR)<sup>36,37,45,46</sup>:

$$Q = Q_{maxDR} \cdot e^{(-k_{DR} \cdot \varepsilon^2)} \quad \text{Ec. 12}$$

que se expresa linealmente:

$$\ln Q = \ln Q_{maxDR} - k_{DR} \cdot \varepsilon^2 \quad \text{Ec. 13}$$

siendo  $\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln(1 + 1 \cdot C^{-1})$  Ec. 14

donde: C= concentración de P en el equilibrio, después de 24 hs de incubación,  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ; Q= cantidad de fósforo total sorbido por la fase sólida,  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $Q_{maxDR}$ = capacidad de saturación de una monocapa,  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $k_{DR}$ = coeficiente de actividad relacionada con la energía de adsorción,  $\text{mol}^2\cdot\text{J}^{-2}$ ;  $\varepsilon$ = potencial de adsorción para solutos poco solubles en superficies sólidas microporosas de Polanyi; R= constante universal de los gases,  $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; T= temperatura absoluta en grados Kelvin. Condiciones del experimento: 25°C.

Los supuestos de este modelo (Dubinin-Radushkevich<sup>36,37,45,46</sup>) indican que: 1) La energía de adsorción no es constante (considera una superficie heterogénea); 2) El adsor-

bente tiene una estructura porosa bien desarrollada; los más relevantes son los microporos; 3) La adsorción se produce en multicapas. Este modelo es frecuentemente utilizado para distinguir si el fenómeno de adsorción es físico o químico a través del cálculo de la energía media de adsorción ( $E$ ) por molécula de adsorbato.  $E$  representa la energía liberada cuando se remueve una molécula adsorbida de una ubicación espacial en el adsorbente y se calcula como:

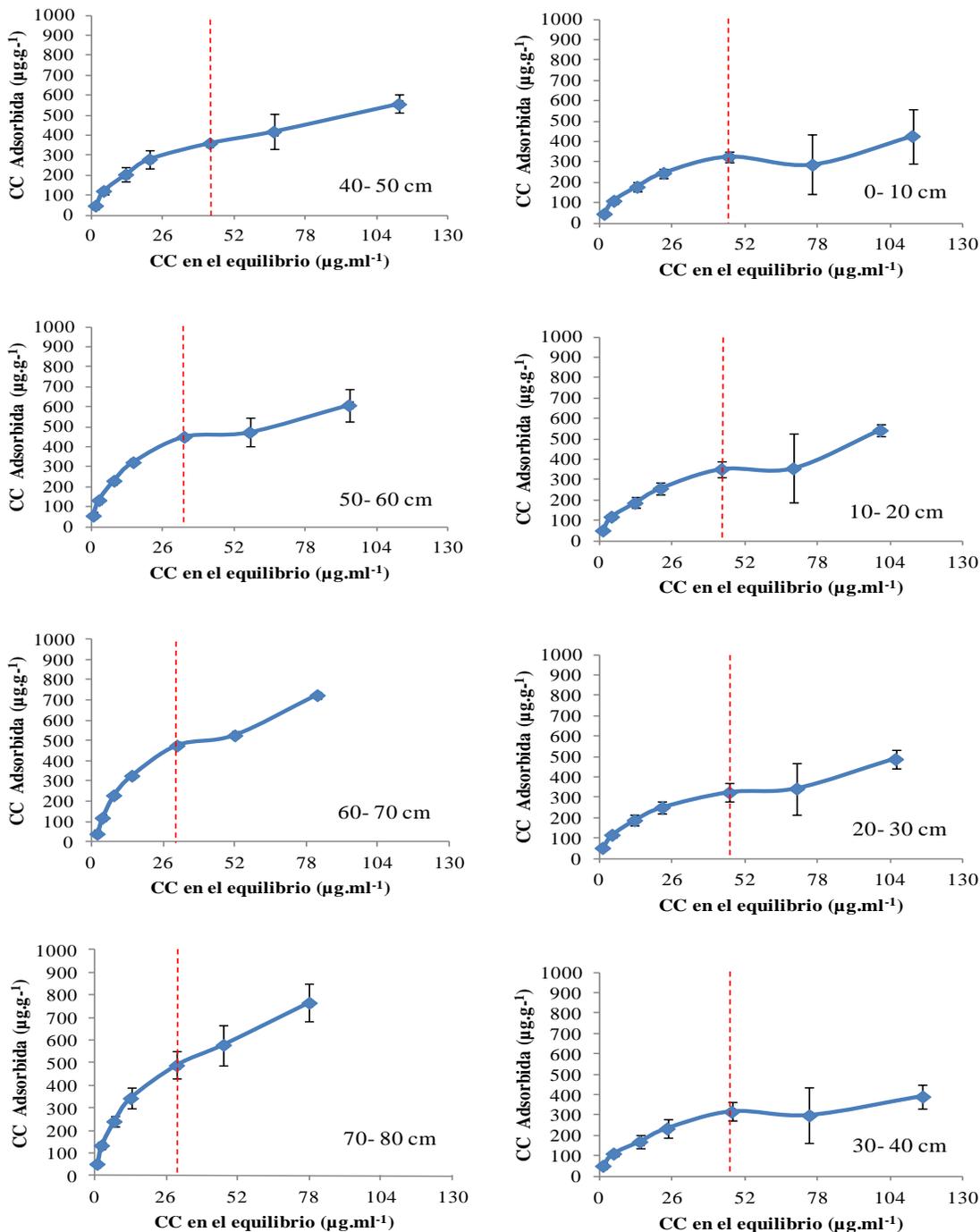
$$E = 1. (\sqrt{-2k_{DR}})^{-1} \quad \text{Ec. 15}$$

donde:  $k_{DR}$ = constante de la isoterma,  $\text{mol}^2.\text{J}^{-2}$ ;  $E$ = energía media de adsorción,  $\text{J}.\text{mol}^{-1}$ .

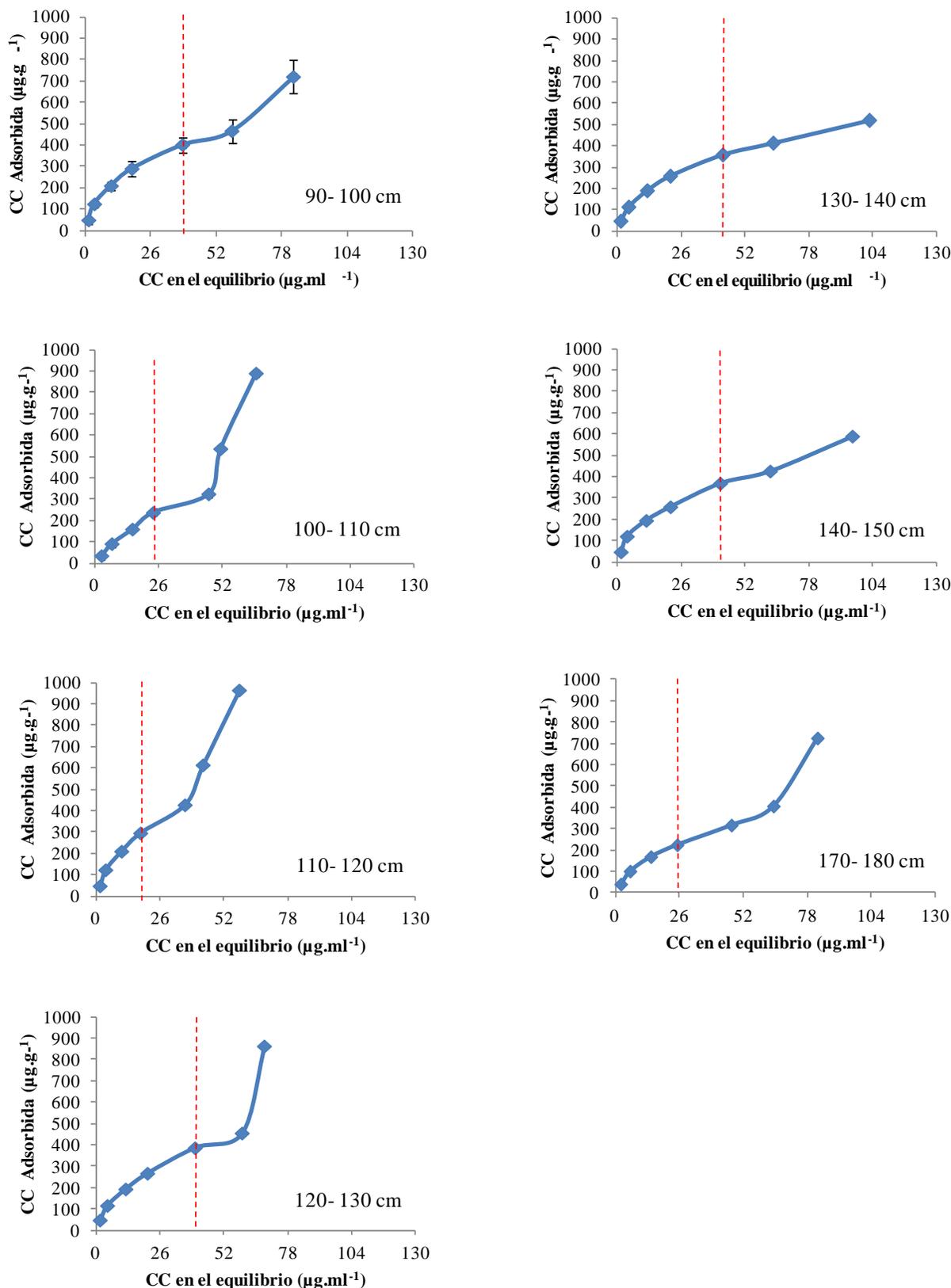
## Resultados y discusión

### Capacidad de adsorción del suelo

A partir del ensayo de adsorción de P se construyeron las isotermas que se observan en las figuras 1 y 1 bis. Puede apreciarse en todos los estratos que la concentración adsorbida tiene un comportamiento ascendente ante el incremento de la concentración en la solución de equilibrio. Asimismo, el cálculo de la derivada de la función en distintos puntos de la curva permitió hallar, en la mayoría de los estratos, que su valor mínimo se alcanzaba cuando la concentración de P en el equilibrio se encontraba entre 30 y 47  $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ . Ese valor per-



**Fig. 1:** Isotermas de adsorción de P en el suelo. Línea punteada: punto de la curva de mínima pendiente de la recta tangente. CC: Concentración.



**Fig. 1 bis:** Isotermas de adsorción de P en el suelo. Línea punteada: punto de la curva de mínima pendiente de la recta tangente. CC: Concentración.

mitió delimitar (línea punteada en la figura 1) dos zonas en el gráfico: una previa a la línea donde los datos de la concentración adsorbida se incrementaron logarítmicamente y presentaron menor variabilidad (CV 1-21%); y una posterior a la línea donde los datos se incrementaron exponencialmente, con

mayor variabilidad (CV 5-51%). Según Sui y Thompson (2000)<sup>47</sup> citando a Larsen (1967)<sup>48</sup>, valores iguales o superiores a 20  $\mu\text{g.ml}^{-1}$  de P en el equilibrio estarían favoreciendo las reacciones de precipitación antes que las de adsorción a la hora de remover el P de la solución, explicando así los dife-

rentes comportamientos observados desde la línea punteada, tanto en contenido como en variabilidad. Al respecto, García *et al.* (2006)<sup>49</sup> en un suelo Argiudol de la región pampeana determinaron que por debajo de 29  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  de P en equilibrio, semejante a los hallados en este estudio (30 a 47  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ), se establecen predominantemente los procesos de adsorción.

Los datos experimentales fueron a su vez ajustados a los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich (DR), cuyos parámetros se sintetizan para cada horizonte del suelo en la tabla 3. Estos parámetros fueron analizados mediante correlaciones; los coeficientes (r) y los valores *p* asociados se muestran en la tabla 4.

Los resultados evidenciaron que los modelos de Langmuir

( $R^2=0,96-0,99$ ), Freundlich ( $R^2=0,95-0,99$ ) y Temkin ( $R^2=0,89-0,97$ ) ajustaron mejor a los datos observados que el modelo DR ( $R^2=0,33-0,64$ ), indicando que el fenómeno de adsorción puede darse tanto sobre superficies homogéneas como heterogéneas. En general, los modelos de Langmuir y de Freundlich son los que mejor ajustan a las isothermas de adsorción de P, seguidos por el de Temkin<sup>50</sup>, mientras que el de DR, aunque fue citado por Goldberg (2005)<sup>51</sup> en adsorción de fosfatos, es generalmente utilizado para evaluar adsorción de iones metálicos sobre superficies microporosas<sup>27,37,52</sup>.

Los valores medios de los parámetros que caracterizan al modelo de Langmuir mostraron que la máxima capacidad de adsorción de P ( $Q_{max}$ ) alcanzó un valor mínimo de 382  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

**Tabla 3.** Valores medios de los parámetros de los modelos de adsorción de P en el suelo.

		Horizontes	A	E	Bt1	Bt2	BCt
		Profundidad (cm)	(0-30)	(30-40)	(40-90)	(90-140)	(140-180)
Modelo	Parámetro						
Langmuir	$Q_{max}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )		418,8 ab	381,8 a	655,5 b	551,1 ab	458,3 ab
	$k_L$ ( $\text{ml}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ )		0,089 a	0,082 a	0,096 a	0,060 a	0,044 a
	MCBP ( $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$ )		36,1 ab	32,1 ab	56,3 b	32,4 ab	20,1 a
	$R^2$		0,97*	0,96*	0,98*	0,99*	0,99**
Freundlich	$k_F$ ( $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$ )		50,9 ab	53,6 ab	65,0 b	40,6 ab	25,5 a
	$1/n$		0,49 ab	0,43 a	0,55 ab	0,66 b	0,70 b
	$R^2$		0,95*	0,98*	0,97*	0,95*	0,99**
Temkin	$A$ ( $\text{ml}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ )		1,10 a	1,13 a	1,14 a	0,93 a	0,81 a
	$B$		180,3 ab	159,2 a	260,7 c	233,3 bc	200,5 abc
	CPE0 ( $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ )		0,82 a	0,82 a	0,79 a	0,88 a	0,81 a
	$R^2$		0,91*	0,91*	0,89*	0,94*	0,97**
DR $\pm$	$Q_{max_{DR}}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )		267,5 a	247,6 a	350,8 b	299,8 ab	253,6 a
	$k_{DR}$ ( $\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$ )		$-4\cdot 10^{-6}$ a	$-4,3\cdot 10^{-6}$ a	$-2,5\cdot 10^{-6}$ a	$-4\cdot 10^{-6}$ a	$-6\cdot 10^{-6}$ a
	$E$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )		377,6 ab	358,1 ab	527,9 b	382,6 ab	280,4 a
	$R^2$		0,52*	0,33***	0,46*	0,53*	0,64*
n			9	3	9	7	2

$\pm$ : En el cálculo de los parámetros se consideraron valores de concentración media. n: número de muestras. Letras diferentes en una misma fila indican diferencias significativas con  $\alpha=0,05$ . \*: Significativo con  $\alpha=0,01$ ; \*\*: Significativo con  $\alpha=0,05$ ; \*\*\*: Significativo con  $\alpha=0,1$ .

**Tabla 4.** Coeficientes de correlación (r) y valores *p* asociados entre los parámetros de los modelos de adsorción.

	$Q_{max}$	$k_L$	MCBP	$k_F$	$n$	$B$	CPE0	$A$	$Q_{max_{DR}}$	$k_{DR}$	$E$
$Q_{max}$	1*				$1,1\cdot 10^{-3}$				$1,2\cdot 10^{-5}$		
$k_L$		1			$1,1\cdot 10^{-4}$		0,01			$3,3\cdot 10^{-6}$	$1,3\cdot 10^{-6}$
MCBP			1		0,02		0,01		$5,4\cdot 10^{-5}$		
$k_F$				1	$2,2\cdot 10^{-4}$				$5,4\cdot 10^{-4}$		
$n$	-0,57	0,65	0,41	0,63	1	$2,3\cdot 10^{-4}$		$2,2\cdot 10^{-5}$		0,02	
$B$					-0,62	1			$2,5\cdot 10^{-7}$		
CPE0		-0,47	-0,46				1	0,01			
$A$					0,69		-0,49	1	0,04	$4\cdot 10^{-7}$	$4,1\cdot 10^{-7}$
$Q_{max_{DR}}$	0,71		0,67	0,59		0,79		0,37	1	$1,7\cdot 10^{-4}$	$9,3\cdot 10^{-6}$
$k_{DR}$		0,74			0,44			0,78	0,63	1	
$E$		0,76						0,78	0,71		1

\*Por encima de la diagonal: valores *p*. Por debajo de la diagonal: coeficientes de correlación (r). Sólo se muestran valores significativos con  $\alpha=0,05$ . n=30.

en el horizonte eluvial E y un máximo de  $656 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  en el estrato Bt1 debido a su mayor contenido de arcilla y de óxidos de Fe y Al (tabla 2); partículas que favorecen los procesos de fijación por adsorción específica (intercambio de  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$  por  $\text{OH}^-$  de los óxidos de Fe y Al) o no específica (atracción electrostática sobre las láminas de los filosilicatos)<sup>18,19</sup>. De modo similar, el mayor valor de  $Q_{\text{maxDR}}$  se obtuvo en el horizonte Bt1 ( $p < 0,05$ ), y los menores valores en los estratos A, E y BCt. Aunque los parámetros  $Q_{\text{max}}$  y  $Q_{\text{maxDR}}$  se relacionan significativamente ( $r = 0,71$ ,  $p < 0,05$ ; tabla 4), se define a  $Q_{\text{max}}$  de Langmuir como la cantidad máxima de P que puede adsorberse en una capa monomolecular completa dado que este modelo alcanzó un mejor ajuste a los datos que el de DR. De esta manera, según la clasificación de Juo y Fox (1977)<sup>53</sup>, el suelo posee una capacidad media de adsorción ( $100\text{-}500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) con una tendencia hacia valores superiores ( $500\text{-}1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en los horizontes Bt. Sharpley (1982)<sup>54</sup> evaluó la capacidad de sorción en superficie de 20 suelos y encontró valores de  $Q_{\text{max}}$  muy similares a los de este estudio. En cuanto a los estratos más profundos del perfil, García *et al.* (2006)<sup>49</sup> determinaron un valor de  $Q_{\text{max}}$  de  $740 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  en un suelo Argiudol de la región Pampeana, semejante al alcanzado en este trabajo para el horizonte Bt1.

Las constantes relativas a la energía de enlace ( $k_L$ , A, y  $k_{\text{DR}}$ ) no presentaron diferencias significativas entre horizontes ( $p > 0,05$ ; tabla 3). El parámetro  $E$  calculado a través de la ecuación de DR evidenció valores de energía media de adsorción entre  $280$  y  $528 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , con datos superiores en el horizonte Bt1 e inferiores en el BCt ( $p < 0,05$ ). Valores de  $E$  entre  $40$  y  $800 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  de  $\text{P-PO}_4^{3-}$  ubican a este tipo de adsorción como quimisorción, caracterizada por ser sitio-específica, producirse generalmente en una monocapa, y ser poco reversible<sup>55</sup>. Los altos valores del horizonte Bt1 se corresponden con la acumulación de arcilla y de Fe y Al que caracterizan a ese estrato (tabla 2).

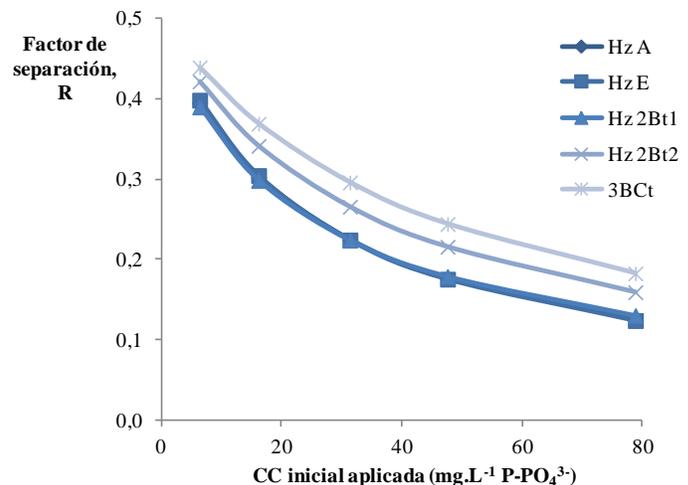
La constante asociada con el calor de adsorción,  $B$ , mostró un valor medio en el horizonte Bt1 superior ( $p < 0,05$ ) al de los horizontes A y E. Dicha constante indica que cuando su valor es mayor, a temperatura constante, menor es la entalpía de adsorción (Ec. 10), evidenciando un bajo costo energético para retener fosfatos. Valores semejantes de  $B$  (tabla 3) se hallaron en los trabajos de Mendoza (1986)<sup>39</sup>, Afsar *et al.* (2012b)<sup>56</sup> y Afsar y Hossain (2012)<sup>57</sup> en suelos con porcentajes de arcilla entre 17 y 47%. Por otra parte, el cálculo de la variación de la energía libre de Gibbs (Ec. 11) indica que la adsorción se produce espontáneamente ( $\Delta G < 0$ ) sólo en los tres primeros horizontes de este suelo.

El  $k_F$  del modelo de Freundlich, que se define como la capacidad de adsorción cuando la concentración en el equilibrio es de  $1 \mu\text{g P}\cdot\text{ml}^{-1}$ , fue superior ( $p < 0,05$ ) en el horizonte Bt1 e inferior en el estrato profundo (140-180 cm). Esto coincide precisamente con la mayor y menor capacidad de saturación dado por  $Q_{\text{maxDR}}$  ( $r = 0,59$ ) y con la energía media de adsorción  $E$  ( $r = 0,90$ ) de cada estrato. Los valores  $k_F$  de este trabajo fueron similares a los determinados por López Camelo *et al.*

(1984)<sup>58</sup>, Mendoza (1986)<sup>39</sup> y Zamuner y Culot (1999)<sup>59</sup> en suelos Molisoles y Vertisoles.

Por otra parte, el CPE0 (Temkin), que indica la concentración de P en el equilibrio cuando la cantidad de P adsorbido es 0, presentó valores que oscilaron entre  $0,79$  y  $0,88 \mu\text{gP}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Pose *et al.* (2013)<sup>60</sup> también hallaron una concentración inferior a la unidad en un suelo Molisol de Buenos Aires no afectado por estiércol, de  $0,24 \mu\text{gP}\cdot\text{ml}^{-1}$ . No obstante, analizando el CPE0 del sitio afectado por estiércol (corral de engorde), los autores informaron que dicha concentración se incrementaba a  $19 \mu\text{gP}\cdot\text{ml}^{-1}$ , sugiriendo así que el suelo puede presentar mayor riesgo de pérdida de P por escurrimiento que el sitio no afectado<sup>60</sup>. Considerando entonces que el CPE0 del suelo no impactado con estiércol ( $0,79\text{-}0,88 \mu\text{gP}\cdot\text{ml}^{-1}$ ), supera el valor de concentración de P total en agua para protección de la vida acuática (entre  $0,035$  y  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ )<sup>3</sup>, podría ocurrir que ante determinados eventos lluviosos este nutriente se movilice y alcance los cuerpos de agua cercanos. Situación que se agravaría en un suelo de un EEC impactado con estiércol, presentando un mayor riesgo de pérdida del nutriente al ambiente.

En la figura 2 se observa el factor de separación, R, que entre la superficie del sorbente (partículas de arcilla, óxidos e hidróxidos, MO) y el sorbato ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) disminuye a medida que se incrementa la concentración de P agregada, dado que se van ocupando cada vez más los sitios de adsorción. También se aprecia que los tres horizontes superiores (A, E, Bt1) siguen el mismo comportamiento. Valores de R entre 0 y 1 demarcan una adsorción favorable sobre la superficie de las partículas de suelo<sup>37</sup>. Por otra parte, la inversa de la afinidad ( $1/n$ ) entre el adsorbente y el adsorbato mostró una tendencia hacia valores más bajos en los horizontes superiores. Por consiguiente, si bien la adsorción es favorable en todo el perfil, los estratos superiores son los que presentan sitios con mayor afinidad ( $n$ ) y mayor energía de enlace ( $k_L$ ) por lo que el factor R tiende a ser menor (horizontes A, E, Bt1, figura 2); posiblemente esto es debido a la tendencia hacia mayores



**Fig. 2:** Factor R medio para cada horizonte en función de las concentraciones aplicadas de P. Hz.: Horizonte.  $n_{\text{Hz A}} = 45$ ;  $n_{\text{Hz E}} = 15$ ;  $n_{\text{Hz Bt1}} = 45$ ;  $n_{\text{Hz Bt2}} = 35$ ;  $n_{\text{Hz BCt}} = 10$ .

contenidos de CO respecto de los horizontes inferiores, lo que a su vez determina una adsorción espontánea ( $\Delta G < 0$ ) de P en esos sitios. López Camelo *et al.* (1984)<sup>58</sup>, Mendoza (1986)<sup>39</sup> y Zamuner y Culot (1999)<sup>59</sup> también hallaron valores entre 0,4 y 0,9 para la constante  $1/n^{-1}$  en suelos Molisoles de Argentina.

En relación a la máxima capacidad *buffer* de fosfatos (MCBP) se ha establecido que cuando dicho parámetro aumenta, también se incrementa la capacidad para resistir los cambios de la concentración de P en la solución del suelo<sup>62</sup>. Por consiguiente, este parámetro permite caracterizar al perfil general del suelo con una capacidad *buffer* muy baja (10-50  $\text{ml.g}^{-1}$ ), excepto el estrato Bt1 con una MCBP baja (50-100  $\text{ml.g}^{-1}$ ), de acuerdo a la clasificación de Moody y Bolland (1999)<sup>61</sup>. El valor medio de MCBP en la superficie de este suelo fue similar al determinado por Mendoza (1991)<sup>63</sup> en suelos Argialboles, de 36  $\text{ml.g}^{-1}$ , y se encontró dentro del rango publicado por Bolaño de Daniel (1984)<sup>64</sup>, entre 23 y 50  $\text{ml.g}^{-1}$ . Asimismo, el valor medio del horizonte Bt1 se relaciona con su contenido de filosilicatos y de óxidos de Fe y Al (tablas 1 y 2). Dado que horizontes con diferentes características físicas y químicas (tablas 1 y 2) pueden tener la misma MCBP (por ejemplo, los horizontes E y Bt2, tabla 3), cuando se analizan las reacciones de adsorción es necesario considerar, además de la cantidad de sitios disponibles, la energía con que dichos sitios pueden retener al nutriente. Relaciones significativas de MCBP con  $Q_{maxDR}$  y  $E$  ( $r=0,67$ ,  $r=0,94$ ) sustentan este concepto.

De acuerdo a la tabla 4, hay horizontes con gran cantidad de sitios de adsorción ( $Q_{max}$ ) pero de baja afinidad ( $n$ ,  $r=0,54$ ),

y por ende, de bajo calor intercambiado con el ambiente ( $b$ ) para adsorber fosfatos ( $r=0,94$ ). Estas características son las que definen a los horizontes profundos. Así, el fosfato proveniente de aplicaciones de estiércol al suelo que migre en el perfil y no llegue a ser retenido por el horizonte Bt1 (horizonte que presentó la mayor MCBP de los estratos del suelo bajo estudio) continuará desplazándose verticalmente, dado que los horizontes subsiguientes poseen menor cantidad de sitios de sorción y de baja energía de enlace (tabla 3).

#### Relación entre la capacidad de adsorción de P y las características edáficas

Con el propósito de comprender qué factores edáficos están involucrados en la retención del elemento, se establecieron ecuaciones matemáticas que permiten estimar los parámetros de los modelos de adsorción a partir de ellos. Dichas ecuaciones se presentan en la tabla 5 y allí se puede observar que sólo aquellas que estiman los parámetros  $Q_{maxDR}$  y  $B$  alcanzaron un ajuste a los datos superior al 60%, mientras todas las demás ajustaron por debajo de ese valor.

La máxima capacidad de adsorción de P puede ser explicada casi en un 70% por el contenido de MO (representada por el NKj) y de arcilla según la ecuación que estima  $Q_{max}$  de DR (Ec. 24). Ambos participan contribuyendo significativamente ( $p < 0,05$ ) con una gran superficie específica donde pueden sorberse los iones fosfato. Asimismo, la MO a través de sus diversos grupos funcionales también influye en la disponibilidad de esos sitios, ya que puede ocuparlos por reacciones de adsorción o bien por reacciones de intercambio de ligando con el fosfato<sup>64</sup>.

**Tabla 5.** Ecuaciones matemáticas que explican los parámetros de los modelos a partir de las características edáficas del perfil del suelo.

Parámetros de los modelos estimados	n	R <sup>2</sup>	p-valor*	Ec.
<b>Langmuir</b>				
$Q_{max} = 120,18 + 11,17.Arcilla + 95,12.CO$	28	0,43	0,0008; 0,1029	16
$k_L = 0,11 + 0,01.K^+ + 1,1.10^{-3}.Arcilla - 2,3.10^{-4}.CE$	29	0,46	0,0246; 0,1190; 0,0023	17
$MCBP = 22,70 + 7,48.K^+$	29	0,38	0,0004	18
<b>Freundlich</b>				
$k_F = 36,77 + 6,47.K^+$	29	0,32	0,0013	19
$1/n = 0,26 + 0,01.Ca^{2+} - 0,03.K^+ + 6,0.10^{-4}.CE$	29	0,51	0,1279; 0,0347; 0,0001	20
<b>Temkin</b>				
$B = 52,92 + 13,78.Al + 19,66.CO + 0,13.CE$	29	0,65	0,0027; 0,0983; 0,0550	21
$A = 0,95 + 1,91.NKj + 0,02.Arcilla - 1,6.10^{-3}.CE$	29	0,46	0,0257; 0,0006; 0,0003	22
$CPE0 = 0,72 + 0,01.CaCO_3Eq - 0,01.Ca^{2+} - 0,10.Na^+ + 3,8.10^{-4}.CE$	29	0,42	0,0704; 0,0230; 0,0182; 0,0359	23
<b>DR</b>				
$Q_{maxDR} = 149,03 + 417,14.NKj + 4,16.Arcilla$	29	0,69	0,0013; <0,0001	24
$k_{DR} = -5,2.10^{-6} + 6,5.10^{-7}.K^+$	29	0,30	0,0022	25
$E = 343,62 + 40,39.K^+ + 4,77.Arcilla - 0,41.CE$	29	0,56	0,0021; 0,0193; 0,0416	26

Unidades: NKj, Arcilla, Al, CO,  $CaCO_3Eq$  en %; CE en  $\mu S.cm^{-1}$ ;  $Na^+$ ,  $K^+$  y  $Ca^{2+}$  en meq.100g<sup>-1</sup>. \*Valores p de cada variable.

La ecuación que estima la constante  $B$  de Temkin alcanzó un ajuste a los datos del 65% (Ec. 21), e indica que dicha constante se incrementa significativamente ( $p < 0,05$ ) con el contenido de Al, pero también con el aporte de MO (representada por el CO) y de sales ( $p < 0,1$ ). Dentro del suelo, el Al se encuentra formando iones complejos con ácidos orgánicos<sup>65</sup>, y

formando óxidos e hidróxidos cuya carga superficial es pH dependiente<sup>19</sup>, entre otros compuestos. Estos óxidos e hidróxidos libres de Al y el borde los silicatos laminares se caracterizan por presentar un punto de carga cero (PCC) elevado (por ej.: PCC gibsita= 9,8)<sup>66</sup>. Si bien en el suelo estos compuestos de Al se presentan muchas veces asociados a

silicatos laminares, reduciendo su PCC por compensación de cargas<sup>67</sup>, en el rango de pH estudiado se caracterizan por presentar una densidad de cargas positivas en superficie que facilitan la adsorción de fosfatos. Así, los horizontes con mayor proporción de compuestos de aluminio y de MO requieren una menor entalpía de adsorción ( $b$ ) de fosfatos ( $B$  se relaciona inversamente con  $b$ ) dado que poseen mayor cantidad de sitios ( $r_{Qmax}=0,94$ ,  $r_{QmaxDR}=0,79$ ,  $p<0,05$ ; tabla 4) favorables a la sorción de los mismos. La presencia de sales también reduce la entalpía de adsorción, posiblemente debido al aumento de la fuerza iónica de la solución<sup>65,68</sup>.

En este suelo, cuyo pH osciló entre 5,8 y 7,6 (tabla 1), se destaca que los iones también intervienen en la adsorción del nutriente (Ec. 17-20, 23, 25-26). Particularmente, el catión potasio podría actuar como un intermediario del proceso, favoreciendo significativamente ( $p<0,05$ ) la formación de enlaces de mayor energía y afinidad ( $n$ ) que inciden a su vez en la capacidad *buffer* del mismo (Ec. 17-20, 25-26). La concentración de este ion en la solución del suelo o fijado electrostáticamente sobre la superficie coloidal contribuye a la reducción del potencial eléctrico negativo, facilitando así la adsorción de  $P^{65}$ . Se destaca asimismo que los feldespatos potásicos (tabla 2) forman parte de la mineralogía de este suelo.

Los cationes calcio y sodio, de radios iónicos inferiores al potasio, parecen incidir reduciendo significativamente ( $p < 0,05$ ) el CPE0 (Ec. 23); posiblemente también se comporten como intermediarios del proceso, habilitando nuevos sitios de unión, aunque de menor afinidad que con el  $K^+$  (Ec. 20). Por el contrario, el  $CaCO_3$  no reduciría el CPE0 (Ec. 23) dentro de las concentraciones de P ensayadas en este suelo, dado que en las isotermas a muy bajas concentraciones se favorecen las reacciones reversibles de adsorción<sup>30</sup> mientras que las de precipitación y coprecipitación, en las que estaría involucrado el  $CaCO_3$ , se producen a mayores concentraciones.

Asimismo, las sales al incrementar la fuerza iónica de la solución reducen ( $p<0,05$ ) la energía de enlace (Ec. 17, 22, 26) y la afinidad (Ec. 20) por lo que podrían generar enlaces débiles entre el sorbato y el sorbente favoreciendo la concentración del nutriente en la solución de equilibrio (Ec. 23), y así una mayor posibilidad de pérdida hacia el ambiente.

## Conclusiones

A partir de este trabajo se ha podido estimar la máxima capacidad de adsorción de un suelo Argialbol de la Pampa Ondulada argentina, cuya función es la de sostén de un EEC. Los resultados indicaron que si bien la adsorción de P es favorable en todo el perfil, los estratos superiores (A, E, Bt1) son los que presentaron partículas con sitios de mayor afinidad y energía de enlace que las de los horizontes profundos. La MO y las partículas de tamaño arcilla intervienen este resultado proveyendo los sitios de adsorción de P, mientras que los cationes como el  $K^+$  podrían actuar como intermediarios de la reacción. Por consiguiente, el fosfato proveniente del estiércol que ingrese al suelo, si no llega a ser retenido por el primer

horizonte Bt (mayor capacidad *buffer*), continuará desplazándose verticalmente, pudiendo salir del sistema al llegar a la napa. Además, dado que los valores del CPE0 superaron a los valores guías de P total en agua para protección de la vida acuática, es posible que el suelo del EEC efectivamente impactado con estiércol presente mayor riesgo de pérdida de P al ambiente.

## Agradecimientos

Esta investigación fue realizada con subsidio del estado nacional, otorgado por medio de un proyecto UBA bajo la dirección de la Dra. Ana R. García (FAUBA). Se agradece a todo su equipo de investigación y a la Cátedra de Química Inorgánica y Analítica (FAUBA) por su colaboración en este trabajo. Se destaca al Lic. Guillermo Cozzi y a su equipo del Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR) quienes llevaron adelante el análisis de roca total y de filosilicatos por difracción de rayos X. Asimismo se agradece al EEC por abrir sus puertas y colaborar en todo con esta investigación.

## Referencias bibliográficas

1. Autoridad del Agua (ADA). Resolución 336/2003. Disponible en: <http://www.ada.gba.gov.ar/sites/default/files/2019-04/Resoluci%C3%B3n%20336-03%20ADA%20parametros%20de%20descarga%20adminisble.pdf> Consultado: octubre 2021
2. National Water Quality Management Strategy (NWQMS). Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. Paper N° 4. Volume 1: The Guidelines (2000). Disponible en: <https://www.waterquality.gov.au/sites/default/files/documents/anzecc-armcanz-2000-guidelines-vol1.pdf> Consultado: octubre 2021
3. Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life (2004). Disponible en: <http://st-ts.cme.ca/en/index.html?chems=all&chapters=1> Consultado: octubre 2021
4. AN Sharpley, I Sisak. Differential availability of manure and inorganic sources of phosphorus in soil. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, **61**, 1503-1508 (1997).
5. A García, AF de Iorio. Phosphorus distribution in sediments of Morales Stream (tributary of the Matanza-Riachuelo River, Argentina). The influence of organic point source contamination. **Hidrobiología**, **492**, 129-138 (2003).
6. A García, AF de Iorio. Incidencia de la descarga de efluentes de un feedlot en la calidad de agua del arroyo Morales, Buenos Aires-Argentina. **Rev. Facultad de Agronomía UBA**, **25(2)**, 167-176 (2005).
7. MA Elrashidi, MD Mays, TJ Zimmer. Changes in release characteristics and runoff phosphorus for soils amended with manure. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, **36(13-14)**, 1851-1873 (2005).
8. CI Chagas, MV Piazza, M De Siervi, OJ Santanatoglia, J Morrettón, M Paz, *et al.* Overland run-off water quality in extensive and intensive farming systems of Argentina. **Agrochimica**, **51(2-3)**, 130-136 (2007).

9. T Borda, L Celi, L Zavattaro, D Sacco, E Barberis. Effect of agronomic management on risk of suspended solids and phosphorus losses from soil to waters. **J. Soils Sediments**, **11**, 440–451 (2011).
10. PM Haygarth, AN Sharpley. Terminology for phosphorus transfer. **J. Environ. Qual.**, **29**, 10-15 (2000).
11. WJ Gburek, E Barberis, PM Haygarth, B Kronvang, C Stamm. Phosphorus mobility in the landscape. En: *Phosphorus: agriculture and the environment*. Eds. JT Sims y AN Sharpley. Agronomy Series N°46. American Society of Agronomy, Inc.; Crop Science Society of America, Inc.; Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, US (2005).
12. GM Pierzynski, RW McDowell, JT Sims. Chemistry, cycling, and potential movement of inorganic phosphorus in soils. En: *Phosphorus: agriculture and the environment*. Eds. JT Sims y AN Sharpley. Agronomy Series N°46. American Society of Agronomy, Inc.; Crop Science Society of America, Inc.; Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, US (2005).
13. JT Sims, GM Pierzynski. Chemistry of phosphorus in soils. En: *Chemical processes in soils*. Eds. MA Tabatabai y DL Sparks. Soil Science Society of America Book Series N°8. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, US (2005).
14. F Djodjic. Displacement of phosphorus in structured soils. Doctoral thesis. Swedish University of Agricultural Sciences. Uppsala, Suecia (2001). Disponible en: <http://pub.epsilon.slu.se/21/1/91-576-5826-9.fulltext.pdf> Consultado: octubre 2021
15. MJ Cabello, FH Gutiérrez Boem, CE Quintero, G Rubio. Soil characteristics involved in phosphorus sorption in Mollisols. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, **80**, 1585-1590 (2016).
16. WJ Chardon, OF Schoumans. Solubilization of phosphorus: Concepts and process description of chemical mechanisms. En: *Phosphorus losses from agricultural soils: Processes at the field scale*. Eds. WJ Chardon y OF Schoumans. COST Action 832. Alterra, Wageningen, Holanda, 42-52 (2002).
17. BS Sekhon. Modeling of soil phosphorus sorption and control of phosphorus pollution with acid mine drainage floc. Dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Plant and Soil Sciences. Davis College of Agriculture, Forestry, and Consumer Sciences. West Virginia University. Virginia, US (2002). Disponible en: <https://researchrepository.wvu.edu/etd/1713/> Consultado: octubre 2021
18. AR García. Actividades de engorde a corral (feedlot): retención y movilización de nitrógeno y fósforo en un suelo Hapludol éntico, y su potencial impacto en el ambiente. Tesis para obtener el grado de Magister de la Universidad de Buenos Aires, área Ciencias del Suelo. Escuela para Graduados. Facultad de Agronomía. UBA (2009).
19. H Bohn, B Mc Neal, G O'Connor. Química del Suelo. Ed. Limusa S.A. Grupo Noriega Editores. México DF (1993).
20. OS Heredia. Fósforo. En: *Principios de edafología con énfasis en suelos argentinos*. Coord. M Conti. 2° ed. Editorial Facultad de Agronomía – UBA. Buenos Aires, Argentina (2000).
21. A Andriulo (Coord.). Guía de buenas prácticas para el manejo de nutrientes (N y P) en la Pampa Ondulada. Desarrollo de Índices de Riesgo de contaminación por N y P. Grupo Medio Ambiente. Estación Experimental INTA Pergamino. Buenos Aires, Argentina (2010).
22. Servicio Meteorológico Nacional (SMN). Ministerio de Defensa, Presidencia de la Nación. Disponible en: <https://www.smn.gob.ar/> Consultado: noviembre 2021
23. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA). Instituto de Suelos. Carta de suelos de la República Argentina. Ed. INTA. Disponible en: <http://anterior.inta.gob.ar/suelos/cartas/index.htm> Consultado: noviembre 2021
24. J Dewis, F Freitas. Métodos físicos y químicos de análisis de suelos y aguas. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. Roma (1970).
25. AL Page, RH Miller, DR Keeney. Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. 2° ed. Agron. 9, ASA and SSSA, Madison, Wisconsin (1982).
26. US Environmental Protection Agency (USEPA). Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Revision 2. En: *Test methods for evaluating solid wastes. Physical/chemical methods*. SW-846, Vol. 1, Section A, Part I, Chapter 3. USEPA. Washington DC, US (1996).
27. AF de Iorio. Capacidad de sorción de Cu y Zn en Natracuoles de la Pampa Deprimida (Argentina). Relación con las distintas fases geoquímicas. Memoria para optar al grado de Doctora de la Universidad de Vigo. Vigo, España (2010).
28. M Orgeira, C Vásquez, R Compagnucci, I Raposo, F Pereyra. Magnetismo de rocas en suelos actuales de la Pampa Ondulada, provincia de Buenos Aires, Argentina: Vinculación del clima con el comportamiento magnético. **Rev. Mex. Cienc. Geol.**, **26(1)**, 65-78 (2009).
29. P Nair, T Logan, A Sharpley, L Sommers, M Tabatabai, T Yuan. Interlaboratory comparison of a standardized phosphorus adsorption procedure. **J. Environ. Qual.**, **13**, 591-595 (1984).
30. A Lindsay. Chemical equilibria in soils. Wiley and Sons. New York (1979).
31. W Lindsay, P Vlek, S Chien. 1989. Phosphate minerals. En: *Minerals in Soil Environment* Eds. J Dixon y S Weed, 2° ed. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, US, 1089–1130 (1989).
32. J Murphy, H Riley. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Anal. Chim. Acta**, **27**, 31-36 (1962).
33. F Cabrera Capitán. Estudio de la adsorción isoterma de aniones ortofosfato por óxidos metálicos existentes en la naturaleza. Resumen de Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Universidad de Sevilla (1975). Disponible en: <https://digital.csic.es/handle/10261/78057> Consultado: octubre 2021
34. D Graetz, V Nair. Phosphorus sorption isotherm determination. En: *Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals and waters*. Ed. G Pierzynski. SERA-IEG 17 (Southern Extension/Research Activity - Information Exchange Group). Virginia Tech University, Virginia, US, 33-37 (2000).

35. J Di Rienzo, F Casanoves, M Balzarini, L Gonzalez, M Tablada, C Robledo. InfoStat. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba. Argentina (2008).
36. A Dąbrowski. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, **93**, 135-224 (2001).
37. A Dada, A Olalekan, A Olatunya, O Dada. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of  $Zn^{2+}$  unto phosphoric acid modified rice husk. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, **3(1)**, 38-45 (2012).
38. S Kuo. Phosphate buffering and availability in soils. **Trends in Soil Sci.**, **1**, 203-213 (1991).
39. RE Mendoza. Isothermas de adsorción de fósforo en suelos argentinos: I. Métodos de ajuste y comparación entre ecuaciones. **Ciencia del Suelo**, **2**, 107-116 (1986).
40. NA Mórtola. Comportamiento de las formas de fósforo en un Ultisol con diferentes manejos de implantación forestal. Tesis presentada para optar al título de Magister de la UBA, Área Ciencias del Suelo. Escuela para Graduados. Facultad de Agronomía. UBA (2013).
41. MF Ahmed, IR Kennedy, ATMA Choudhury, ML Kecske's, R Deaker. Phosphorus adsorption in some Australian soils and influence of bacteria on the desorption of phosphorus. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, **39**, 1269-1294 (2008).
42. MM Areco. Métodos alternativos para el tratamiento de la contaminación ambiental por metales pesados. Tesis para optar al título de Doctor de la UBA, área Ciencias Biológicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA (2011).
43. MZ Afsar, S Hoque, KT Osman. A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate sorption characteristics of some representative soils of Bangladesh. **Int. J. Soil Sci.**, **7(3)**, 91-99 (2012a).
44. F Obiri-Nyarko, J Kwiatkowska-Malina, G Malina, T Kasela. Removal of lead and benzene from groundwater by zeolite and brown coal: isotherm and kinetic studies. En: *Proceedings of the 4th International Conference on Environmental Pollution and Remediation*. Prague, Czech Republic, 2013.
45. F Granados-Correa, J Bonifacio Martínez, J Serrano Gómez. Estudio cinético y termodinámico de la adsorción de Cr (VI) presente en solución acuosa sobre fosfato de calcio sintético. **Rev. Soc. Quím. Perú**, **75(2)**, 201-212 (2009).
46. AF Chamorro, RA Sánchez Andica. Estudio de la adsorción de plomo en suelos de la región minera en el distrito de Buenos Aires en el departamento del Cauca, Colombia. **Revista de Ciencias. Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle**, **16**, 145-160 (2012).
47. Y Sui, ML Thompson. Phosphorus sorption, desorption, and buffering capacity in a biosolids-amended Mollisol. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, **64**, 164-169 (2000).
48. S Larsen. Soil phosphorus. **Advances in Agronomy**, **19**, 151-210 (1967).
49. A García, C Weigandt, V Rodríguez, I Ciapparelli, M Navarro, AF de Iorio Sorción-desorción de P en un suelo calcáreo y su potencial impacto sobre la calidad de agua. En: *XX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, I Reunión de Suelos de la Región Andina*. Salta, Argentina, 2006.
50. I Dubus. La rétention du phosphore dans les sols: principes d'étude, modélisation, mécanismes et compartiments du sol impliqués. ORSTOM Nouméa, Doc. Sci. Tech. III3 (1997).
51. S Goldberg. Equations and models describing adsorption process in soils. En: *Chemical Processes in Soils*. Eds. MA Tabatabai y DL Sparks. SSSA Book Series no. 8, Soil Science Society of America Inc. Madison, Wisconsin, US (2005).
52. C de Santiago. La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental. Ministerio De Fomento, Ministerio De Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, Centro De Estudios y Experimentación De Obras Públicas (2012). Disponible en: <https://es.scribd.com/doc/86917380/FISISORCION-NITROGENO> Consultado: octubre 2021
53. ASR Juo, RL Fox. Phosphate sorption characteristics of some benchmark soils of West Africa. **Soil Science**, **124(6)**, 370-376 (1977).
54. AN Sharpley. Prediction of water extractable phosphorus content of soil following a phosphorus addition. **J. Environ. Qual.**, **11(2)**, 166-170 (1982).
55. AR Moreno Marengo. Estudio de diferentes bioadsorbentes como posibles retenedores de fosfatos en aguas. Tesis para obtener el título de Magister en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia (2013). Disponible en: <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/49446/52978683.2013.pdf?sequence=1&isAllowed=y> Consultado: octubre 2021
56. MZ Afsar, S Hoque, KT Osman. Phosphate desorption characteristics of some representative soils of Bangladesh: effect of exchangeable anions, water molecules and solution to soil ratios. **Open Journal of Soil Science**, **2(3)**, 234-241 (2012b).
57. MZ Afsar, ME Hossain. Characterization of some representative calcareous soils of Bangladesh with respect to soil phosphorus requirements. **Int. J. Agric. Res.**, **7(8)**, 388-397 (2012).
58. LG de López Camelo, OS Heredia, A Nervi, ZMM de Sese. Adsorción de fósforo en algunos suelos argentinos. 1 - Condiciones experimentales e isothermas de adsorción. **Rev. Facultad de Agronomía**, **5(3)**, 165-174 (1984).
59. E Zamuner, JP Culot. Efecto de la fertilización en la capacidad de sorción de fósforo. **Invest. Agr.: Prod. Prot. Veg.**, **14(1-2)**, 107-116 (1999).
60. N Pose, E Zamuner, G Eyherabide, L Picone, C Videla, N Maiceira. Características de sorción de fósforo del suelo en un sistema de engorde intensivo a corral y en una pastura natural. **Chilean J. Agric. Anim. Sci., ex Agro-Ciencia**, **29(1)**, 35-44 (2013).
61. PW Moody, MDA Bolland. Phosphorus. En: *Soil analysis: an interpretation manual*. Eds. KI Peverill, LA Sparrow y DJ Reuter. CSIRO. Melbourne, Australia, 187-220 (1999).
62. P Ehlert, C Morel, M Fotyma, J-P Destain. Potential role of phosphate buffering capacity of soils in fertilizer management

- strategies fitted to environmental goals. **Z. Pflanzenernähr. Bodenk**, **166**, 409-415 (2003).
63. RE Mendoza. Efecto del fósforo nativo adsorbido en el suelo sobre la media de la capacidad “buffer” de fosfato. **Turrialba**, **41(3)**, 350-358 (1991).
64. AAB de Daniel. Determinación de la capacidad reguladora y concentración ajustada de fósforo, en suelos de la región Pampeana. **Ciencia del Suelo**, **2(1)**, 99-106 (1984).
65. E Oburger, DL Jones, WW Wenzel. Phosphorus saturation and pH differentially regulate the efficiency of organic acid anion-mediated P solubilization mechanisms in soil. **Plant Soil**, **341**, 363–382 (2011).
66. DG Strawn, HL Bohn, G O’Connor. Soil Chemistry. 4° ed. Wiley Blackwell. New York (2015).
67. M Arias, MT Barral, F Díaz Fierros. Hidróxidos de aluminio sintéticos y agregación en muestras de caolinita y cuarzo. **Suelo y planta**, **2**, 395-410 (1992).
68. NJ Barrow. Modelling the effects of pH on phosphate sorption by soils. **Journal of Soil Science**, **35**, 283-297 (1984).