



ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CALCIO EN SUELOS AGRÍCOLAS DE LA PROVINCIA DE BUENOS AIRES

Ferro, D.A.^{1,4}, B.L. Andreini², V.H. Merani¹, F.M. Bongiorno², N.G. Polich¹, L. Larriou¹,
G.J. Millán¹, E.I. Pereira², L.A. Lozano^{1,3,*}, C.G. Soracco^{1,3}

¹Centro de Investigación para la Sustentabilidad de Suelos Agrícolas y Forestales (CISSAF).

²Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales UNLP. ³Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). *Av. 60 y 119 s/n (CP 1900), La Plata, Buenos Aires,

*luislozanoarg@gmail.com.

RESUMEN: Las isotermas de adsorción relacionan la cantidad de nutriente adsorbido a un coloide respecto a su concentración en el equilibrio. Estas funciones se han utilizado para evaluar nutrientes en suelo como K, P y micronutrientes, entre otros. Los suelos de la Región Pampeana se han considerado bien dotados de bases, aunque hay evidencias sobre su disminución causada por actividades agropecuarias sin reposición de nutrientes básicos como calcio (Ca). El objetivo fue comparar diferentes isotermas de adsorción de calcio en suelos con historia de uso agrícola de Buenos Aires. Se pesaron 4 gramos de suelos secos, tamizados por 2 mm y homogeneizados de Bellocq, Inchausti y Belgrano y se agregaron 40 ml de soluciones con concentraciones de 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5; 1,75; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8 y 9 meq l⁻¹ de Ca. Se determinó su concentración en el equilibrio luego de su estabilización y se ajustaron los resultados según las isotermas de Langmuir, Freundlich, Van Huay y Temkin. La isoterma de Van Huay logró predecir con elevados grados de ajuste en los tres sitios ($R^2 > 0,98$) y solamente la ecuación de Freundlich se ajustó a Bellocq. El suelo de Belgrano se diferenció de los restantes sitios en los parámetros de la ecuación de Van Huay, sugiriendo una mayor afinidad con los coloides y mayor reserva del nutriente en el corto plazo, asociado a su mayor contenido de CO, CIC y posiblemente, P. Los resultados encontrados pudieron ser comparado con estudios realizados en K y/o en suelos tropicales. Estos estudios sugieren la posibilidad de utilizar las isotermas de adsorción como herramientas para la toma de decisiones en fertilización en suelos de Buenos Aires, conllevando la necesidad de continuar con la investigación en la temática.

PALABRAS CLAVE: bases del suelo, fertilización, nutriente.

INTRODUCCION

Las isotermas de adsorción se definen como una relación que describe el fenómeno que rige la movilidad de una sustancia de un medio acuoso poroso, incluyendo retención y liberación, hacia una fase sólida a temperatura y pH constante (Limousin et al., 2007). Se han utilizado estos modelos para evaluar la dinámica de nutrientes en suelo, siendo las isotermas de Langmuir, Freundlich, Temking y Van Huay las más utilizadas, y consideradas más precisas (Kenya, 2015). El tipo de isoterma de ajuste y sus parámetros permiten conocer la dinámica de los nutrientes y su relación con propiedades del suelo (Shaviv et al., 1985; McBride, 2000; Samadi, 2006; Farheen Nazli et al., 2018). Los procesos intervinientes dependerán del nutriente que se estudie, de su concentración y de la interacción compleja que pueda surgir con otros nutrientes y/o coloides, y es por ello, el ajuste con isotermas de adsorción suele ser dificultoso (McBride, 2000; Pannu et al., 2003, citado en Kassa et al., 2019). El estudio de isotermas de adsorción en calcio (Ca) no ha sido muy desarrollado. Aún así, Marcano Martinez & McBride (1989) han evaluado su adsorción en suelos oxisoles de Brasil, encontrando elevados coeficientes de ajuste ($R^2 > 0,99$). En la Región Pampeana no existen estudios realizados con estos modelos ya que los suelos naturalmente se encuentran

bien provistos de Ca. Sin embargo, se han encontrado zonas deficientes y asociados a la extracción antrópica sin reposición de Ca por los sistemas agropecuarios (Sainz Rozas et al., 2019). Algunos autores, adicionalmente, encontraron respuesta ante fertilizantes calcicos en cultivos extensivos, evidenciando la problemática (Fontanetto et al., 2011; Barbieri et al.; 2015). El estudio del comportamiento del Ca en suelos agrícolas de Buenos Aires mediante isotermas de adsorción permitirá conocer su dinámica ante su incorporación con fertilizantes y ayudará a comprender su comportamiento en aquellos sitios donde resulte deficiente para el crecimiento de los cultivos. El objetivo de este trabajo fue comparar la pertinencia de diferentes isotermas de adsorción para predecir el comportamiento del calcio incorporado con fertilizantes en suelos agrícolas de la provincia de Buenos Aires.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizó el muestreo en tres suelos molisoles de la provincia de Buenos Aires, ubicados en posición de loma y con historia de uso agrícola: Bellocq (S 35°55'32,55"; O 61°29'17,78"), Inchausti (S 35°36'49,55"; O 60°32'23,46") y Belgrano (S 35°52'36,86"; O 58°33'44,20"). Las muestras fueron secadas en estufa mediante circulación forzada a 40 °C, mortereadas, tamizadas por 2 mm y homogeneizadas. Se realizaron los siguientes análisis por triplicado: pH actual (pH): relación suelo/agua de 1/2,5, determinación potenciométrica (SAMLA-PROMAR; 2004); textura: método de Bouyoucos: determinación de arena, limo y arcilla (Bouyoucos; 1962); carbono oxidable (CO) determinado por metodología Walkley & Black micrométodo (IRAM-SAGyP; 2016); nitrógeno total (Nt) por digestión ácida y destilación Kjeldahl (SAMLA-PROMAR; 2004); fósforo extractable (Pbk) por metodología Bray-Kurtz 1 (IRAM-SAGyP; 2010); CIC y cationes intercambiables: método del acetato de amonio 1N pH 7, determinación de CIC por destilación Kjeldahl, Ca (CaCIC) y Mg (MgCIC) por volumetría de formación de complejos, K (KCIC) y Na (NaCIC) por fotometría de llama (SAMLA-PROMAR; 2004); suma de bases intercambiables (S): CaCIC + MgCIC + NaCIC + KCIC; saturación con bases (S/CIC): se calcularon en base a S en relación a la CIC; relación CaCIC/S; relación CaCIC/CIC; conductividad eléctrica en extracto de saturación (CE): conductimetría (SAMLA-PROMAR; 2004); calcio soluble (CaCE): Ca en extracto de saturación: volumetría de formación de complejos con EDTA (SAMLA-PROMAR; 2004).

El ensayo se realizó siguiendo el procedimiento de cantidad/intensidad basado en el método descrito en Beckett (1964), modificado para Ca. Se pesaron 4 g de suelo por duplicado en tubos de plástico de 50 ml. Se agregaron 40 ml de soluciones con diferentes concentraciones de Ca formuladas a partir de una solución madre de 20 meq l⁻¹ de CaCl₂ (cloruro de calcio), en una matriz de 10 meq l⁻¹ de KCl (cloruro de potasio). Las dosis agregadas fueron de 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5; 1,75; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8 y 9 meq l⁻¹. Las suspensiones generadas se agitaron con agitador vaivén horizontal durante media hora (180 rpm y 25 ± 1°C) y se dejaron equilibrar durante 18 h. Luego de su estabilización, se filtraron utilizando un papel de filtro Whatman N°42 y se analizaron los extractos con el objetivo de cuantificar la concentración de Ca soluble final en el equilibrio mediante volumetría con formación de complejos utilizando EDTA (SAMLA-PROMAR, 2004). Las isotermas de adsorción se realizaron relacionando la concentración de Ca fijado por unidad de masa de suelo (Q_i, meq g⁻¹), calculado mediante la diferencia entre la concentración del Ca aportado (C₀, meq l⁻¹) y la concentración final de Ca en solución (C_i, meq l⁻¹), versus la concentración final de Ca en solución (C_i, meq l⁻¹).

Se ajustaron los datos en diferentes tipos de isotermas linealizadas:

Langmuir (Langmuir, 1916, citada en Foo & Hameed, 2010): $C_i/Q_i = 1/Q_m K + C_i/Q_m$

Donde Q_i es la masa de Ca adsorbido por unidad de masa de suelo (meq g⁻¹), C_i es el equilibrio de las concentraciones de Ca en solución (meq l⁻¹), K es una constante relacionada con energía de unión y Q_m es una constante relacionada con la adsorción máxima de la monocapa.

Freundlich (Freundlich, 1906, citada en Foo & Hameed, 2010): $\log Q_i = \log K_f + \log C_i/n$

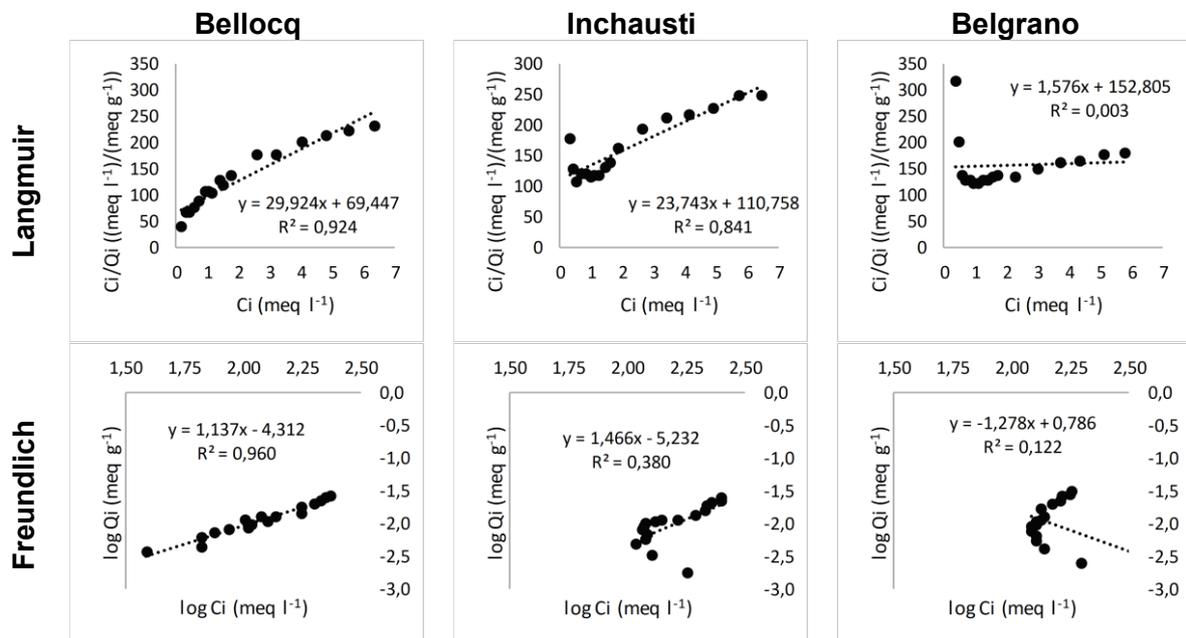
Donde Q_i es la masa de Ca adsorbido por unidad de masa de suelo (meq g⁻¹), C_i es el equilibrio de las concentraciones de Ca en solución (meq l⁻¹), K_f constante de equilibrio de adsorción relacionada con la energía de enlace en la superficie y n es una constante cuyo valor depende de los coloides.

Van Huay (Pegal & Van Huay, 1976, citada en Abbas et al., 1996): $Q_i = b + n \sqrt{C_i}$
 Donde Q_i es la masa de Ca adsorbido por unidad de masa de suelo (meq g⁻¹), C_i es el equilibrio de las concentraciones de Ca en solución (meq l⁻¹), n es una constante relacionada con la afinidad del catión a los coloides y b la intersección o teóricamente la cantidad desorbida del Ca

Temkin (Temkin & Pyzhev, 1940, citada en Foo & Hameed, 2010): $Q_i = B \ln AT + B \ln C_i$
 Donde Q_i es la masa de Ca adsorbido por unidad de masa de suelo (meq g⁻¹), C_i es el equilibrio de las concentraciones de Ca en solución (meq l⁻¹), AT es la constante de unión de equilibrio isotérmico de Temkin y B está relacionado constantemente con el calor de sorción. Se evaluó la significancia de las regresiones ($p < 0,05$) mediante análisis de la varianza (ANOVA) y de los parámetros (t-Student), y se seleccionaron las ecuaciones más adecuadas en cada situación. El grado de ajuste de cada uno se evaluó mediante el coeficiente de regresión (R^2). Se realizaron pruebas estadísticas utilizando variables auxiliares con el objetivo de evaluar si los parámetros de isothermas similares entre diferentes suelos se diferenciaron estadísticamente ($p < 0,05$). Se utilizó el InfoStat® como software estadístico (Di Rienzo et al., 2015)

RESULTADOS

En la Figura 1 se observa que Bellocq es el único de los tres suelos que presentó grados de ajustes significativos para los cuatro modelos de estimación, siendo los mejores estimadores las isothermas de Freundlich ($R^2 = 0,960$) y Van Huay ($R^2 = 0,991$). A pesar que la isoterma de Temkin presento los peores resultados en este suelo, el valor de ajuste R^2 fue de 0,857. El suelo de Inchausti presento ajustes elevados en la isoterma de Van Huay ($R^2 = 0,987$) y en el modelo de Langmuir ($R^2 = 0,841$). El suelo de Belgrano, finalmente, sólo se logró ajustar con elevados valores de R^2 al modelo de Van Huay ($R^2 = 0,998$). Es destacable que la isoterma propuesta por Van Huay logró ajustarse significativamente en todos los parámetros para los tres suelos estudiados y con elevados valores de ajuste ($p < 0,05$; $R^2 > 0,98$).



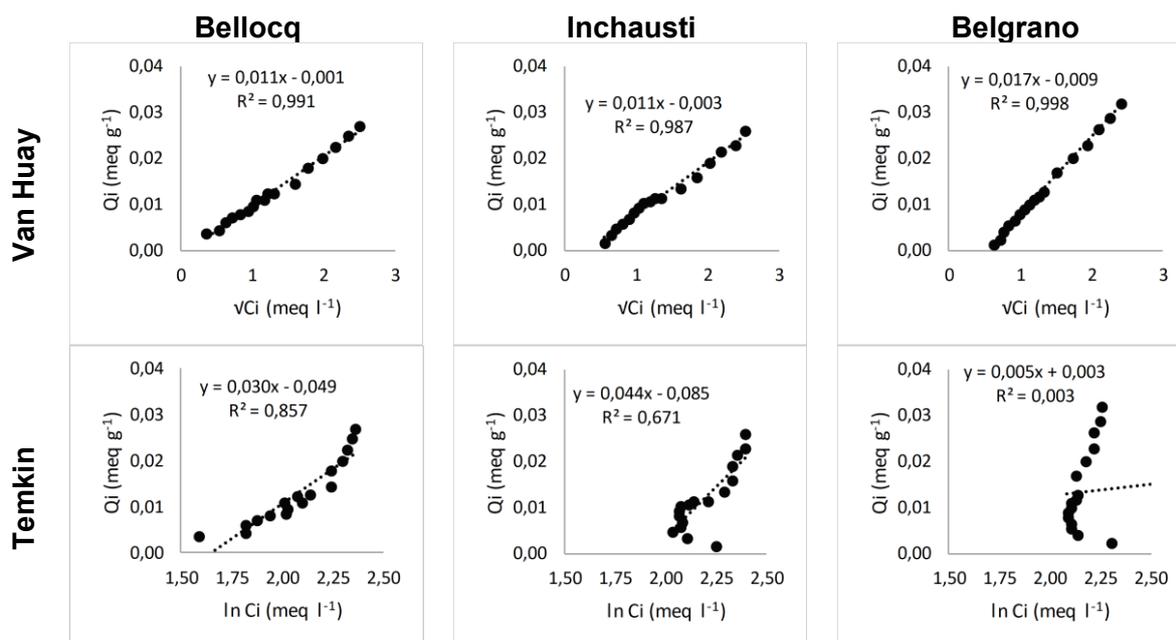


Figura 1. Ajuste de las isothermas de adsorción linealizadas de Langmuir, Freundlich, Van Huay y Temkin para los suelos de Bellocq, Inchausti y Belgrano con sus respectivas ecuaciones y coeficientes de ajuste R². Qi es la masa de Ca adsorbido por unidad de masa de suelo (meq g⁻¹) y Ci es la concentración de Ca en el equilibrio (meq l⁻¹).

DISCUSION

El elevado ajuste del comportamiento del Ca aportado con Van Huay se asocia con la heterogeneidad en los coloides presentes en los suelos en concordancia con lo mencionado por Hannan (2008). Según Limousin et al., (2007) y McBride (2000), este modelo reflejaría una saturación progresiva de los sitios de adsorción y manifestaría una elevada afinidad del Ca con los coloides del suelo. La similitud en los parámetros de las ecuaciones de Inchausti y Bellocq podría deberse a la mayor semejanza en la cantidad y tipos de coloides existentes entre ambos suelos. Asimismo, la mayor tasa de adsorción en el suelo de Belgrano (relacionada con la mayor afinidad del Ca a los coloides) y la menor ordenada al origen observada (relacionada con una mayor capacidad de desorción de Ca en concentraciones bajas) se podría deber al contenido en CO y CIC. En adición, el mayor contenido de Ca soluble en el extracto de pasta de saturación observado para este suelo se podría asociar con su mayor contenido de CO y CIC, sugiriendo que el aumento de materia orgánica incrementaría su capacidad para retener el Ca agregado y, en consecuencia, para liberarlo en el mediano plazo (Samadi, 2006). Sería posible considerar que la mayor tasa de adsorción también podría deberse a la interacción del Ca con este elemento según los posibles destinos mencionados por McBride (2000). Estos resultados no podrían asegurar completamente la funcionalidad de la isoterma de Freundlich tal como mencionó Kassa et al. (2019) debido a que solamente logró ajustarse en el suelo de Bellocq. Sin embargo, es importante destacar que tanto Kassa et al. (2019) como Kenya (2015), si bien encontraron para sus suelos mejores resultados en los modelos de Freundlich, hallaron valores de R² muy prometedores en el modelo de Van Huay (R²>0,82 y R²>0,91). Estos estudios permiten suponer que el modelo de Van Huay podría ser más pertinentes para la predicción del comportamiento de Ca en diferentes suelos. Utilizando concentraciones de Qi expresadas en mmol kg⁻¹ y Ci en mM en el modelo de Freundlich para el suelo de Bellocq con fines comparativos a los resultados encontrados por Marcano Martinez & McBride (1989) en suelos oxisoles de Brasil, se observa que el Kf se fue mayor en los suelos argentinos en una magnitud superior al 200% (2,29 vs 6,95), mientras que el parámetro n se incrementó solamente un 23% (1,39 vs 1,92). El mayor valor de Kf evidenciaría una mayor afinidad entre el Ca con los coloides y/o el Pbk de Bellocq más que con el suelo de Brasil (McBride, 2000). Los resultados de este trabajo evidenciarían la posibilidad de desarrollar un estudio sobre el comportamiento del Ca en la Región Pampeana

similar al realizado en suelos oxisoles por Marcano Martínez & McBride (1989), como así también en otras bases del suelo (Beckett, 1964; Samadi, 2006). Aún así, este estudio preliminar no permitió evaluar el impacto de los principales parámetros de suelo en extenso como se ha realizado en otros nutrientes (Shaviv et al., 1985). Predecir el comportamiento en la disponibilidad de Ca utilizando esta metodología en suelos de la provincia de Buenos Aires permitirá ampliar la base cognitiva para realizar recomendaciones de fertilización cálcica en sitios cada vez más deficientes en este elemento y en donde aún no se considera un nutriente importante para ser analizado, a pesar de que haya evidencias de respuesta ante su agregado y cuya situación podría agravarse en el futuro si no se modifica el planteo agroproductivo (Fontanetto et al., 2011; Barbieri et al., 2015; Ciarlo et al., 2018; Sainz Rozas et al., 2019).

CONCLUSIONES

La isoterma de Van Huay es el modelo más adecuado en la predicción del comportamiento del calcio ante su agregado con fertilizantes en los suelos estudiados. La isoterma de Freundlich es pertinente para ser utilizada solamente en el suelo de Bellocq, aunque con menores coeficientes de ajustes. Las isotermas de Langmuir y Temkin no serían recomendables para el estudio de Ca en los suelos estudiados. Estos estudios preliminares predijeron el comportamiento de Ca en suelos de zonas donde no existe fertilización con bases, aunque se deberá continuar con las investigaciones para generar nuevos conocimientos en el ámbito de las relaciones intervinientes en el suelo y los comportamientos en el mediano plazo para ser utilizadas como herramientas en los criterios de fertilización.

BIBLIOGRAFIA

- Abbas, H.H., S.A. Soltan, M.H. Mahmoud & M.A. Nasef. 1996. Sorption-desorption reactions of zinc and copper by some newly reclaimed soils in Egypt. *Annals of Agricultural Science, Moshtohor* 34(1): 407-427.
- Barbieri, P., Echeverría, H., Sainz Rozas, H., & J. Martínez, J. 2015. Soybean and wheat response to lime in no-till Argentinean mollisols. *Soil and Tillage Research*, 152: 29–38.
- Beckett, P. 1964. Studies on soil potassium II. The 'immediate' Q/I relations of labile potassium in the soil. *Journal of Soil Science*, 15(1): 9-23.
- Bolt, G. H., de Boodt, M. F., Hayes, M. H., McBride, M. B., y de Strooper, E. B. 2013. *Interactions at the Soil Colloid: Soil Solution Interface (Vol. 190)*. Springer Science & Business Media. Netherlands. 604 pp.
- Bouyoucos, G.J. 1962. Hydrometer method for making particle size analysis de soils. *Agrom. Jor.* 54: 464-465.
- Chaganti, VN & SW Culman. 2017. Historical Perspective of Soil Balancing Theory and Identifying Knowledge Gaps: A Review. *Crop Forage Turfgrass Manage* 3: 1-7.
- Ciarlo, E., D. Cosentino, M. García & F. González. 2018. Analisis de participacion de laboratorios de suelos en el programa PROINSA. Acta de conferencias, mesas panel, trabajos completos, comunicaciones y resúmenes. XXVI Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo: 45-49.
- Di Rienzo, JA., F Casanoves, MG Balzarini, L Gonzalez, M Tablada, CW Robledo. 2015. *InfoStat versión 2015*. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.
- Farheen, N., M. Iqbal, B. Fatima, M. Kashif & A. Maqshoof. 2018. Modeling the potassium requirements of potato crop for yield and quality optimization. *Asian Journal of Agriculture and Biology* 6(2): 169-180.
- Fassbender, H. & Bornemisza, E. 1987. *Química de suelos con énfasis en América Latina (2da ed.)*. San José, Costa Rica: Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA). San José, Costa Rica. 420 p.
- Foo, K.Y. & B.H. Hameed. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal* 156(1): 2-10.
- Fontanetto, H., Gambaudo, S., Keller, O., Albrecht, J., Weder, E., Sillón, M., y otros. 2011. Fertilización cálcica en soja en la zona central de Santa Fe. *Información Técnica en Cultivos de Verano. Campaña 2011*. Publicación Miscelánea N° 121 94-99.
- Freundlich, H.M.F. 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57: 385–471.

- Fuentes, F.R. 1971. Comportamiento de la capacidad de intercambio catiónico en algunos suelos ácidos de origen volcánico. Tesis de grado de maestro en ciencias. Instituto Interamericano de ciencias agrícolas de la OEA. Costa Rica. 18 pp.
- Hannan, A. 2008. Evaluation of sorption isotherm based soil solution potassium concentration levels for maximizing crop yields. Doctoral dissertation, University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan. 126 pp.
- IRAM-SAGyP. 2010. Norma N° 29.570-1:2010 Calidad ambiental - Calidad del suelo. Determinación de fósforo extraíble en suelos. Parte 1 - Método Bray Kurtz 1 modificado.
- IRAM-SAGyP. 2016. Norma N° 29.571-3:2016 Calidad ambiental. Calidad del suelo. Determinación de materia orgánica en suelo. Parte 3: Determinación de carbono orgánico oxidable por mezcla oxidante fuerte, microescala.
- Jaramillo, D. 2002. Las propiedades químicas del suelo. En D. Jaramillo (Ed.), *Introducción a la ciencia del suelo*. Medellín, Universidad Nacional de Colombia: 319-342.
- Kassa, M., W. Haile & F. Kebede. 2019. Evaluation of adsorption isotherm models for potassium adsorption under different soil types in Wolaita of Southern Ethiopia. *Communications in soil science and plant analysis*, 50(4), 388-401.
- Kenyanya, O. 2015. Studies on Potassium Requirements for Maize in Nyamira County, Kenya. A PhD Dissertation, Kenyatta University. 70 pp.
- Kirkby, E., & Pilbeam, D. 1984. Calcium as a plant nutrient. *Plant, Cell and Environment* 7: 397-405.
- Kumar, A., Singh, U. M., & Manohar, M. 2015. Calcium transport from source to sink: understanding the mechanism(s) of acquisition, translocation, and accumulation for crop biofortification. *Acta Physiol Plant* 37: 1722.
- Langmuir, I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 38(11): 2221–2295.
- Limousin, G., J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes & M. Krimissa. 2007. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*, 22(2), 249-275.
- McBride, M.B. 2000. Chemisorption and precipitation reactions. In: *Handbook of Soil Science*. Sumner, M.E. CRC Press, London, UK: B265-B302.
- Marcano Martinez E. & M.B. McBride. 1989. Calcium and Sulfate Retention by Two Oxisols of the Brazilian Cerrado. *Soil Science Society of America Journal* 53(1): 63-69.
- Navarro-Blaya, S. & Navarro-García, G. 2003. *Química Agrícola*. 2 edición. Mundiprensa. Barcelona, España. 479 pp
- Pagel, H. & H. van Huay. 1976. Wichtige Parameter der Phosphatsorptionkurven einiger BOden der Tropen und Subtropen und ihre zeitliche Veränderung durch P-Düngung. *Arch. Acker- u. Pflanzenbau u. Bodenk* (20): 765-778.
- Pannu, R.P, Y. Singh & B. Singh. 2003. Effect of long-term application of organic materials and inorganic N fertilizers on potassium fixation and release characteristics of soil under rice-wheat cropping system. *Journal of Potassium Resource* 19: 1-10.
- Sainz Rozas, H., Eyherabide, M., Larrea, G., Martínez Cuesta, N., & H. Angelini. 2019. Relevamiento y determinación de propiedades químicas en suelos de aptitud agrícola de la región pampeana. *Actas Simposio Fertilidad*. Rosario, Santa Fe, Argentina: FERTILIZAR Asociación Civil: 141-158.
- Samadi, A. 2006. Potassium exchange isotherms as a plant availability index in selected calcareous soils of Western Azarbaijan Province, Iran. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 30(3): 213-222.
- SAMLA-PROMAR. 2004. Sistema de Apoyo Metodológico a los Laboratorios de Análisis de Suelos. Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina: Secretaría de Agricultura Ganadería y Pesca. Versión en CD.
- Shaviv, A., S. Mattigod, P. Pratt & H. Joseph. 1985. Potassium Exchange in Five Southern California Soils with High Potassium Fixation Capacity 1. *Soil Science Society of America Journal*, 49(5): 1128-1133.
- Snakin, V. V., Prisyazhnaya, A. A., y Kovács-Láng, E. 2001. Soil Liquid Phase Composition. *El Sevier Science B. V. Amsterdam, The Netherlands*. 319 pp.

- Tempkin, M.I. & V. Pyzhev. 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys. Chim. USSR* 12: 327–356.
- Vázquez, M. & A. Pagani. 2015. Calcio y magnesio. Manejo de fertilización y enmiendas. En: H. Echeverría & F. García, eds. *Fertilización de suelos y fertilización de cultivos*. Buenos Aires: INTA: 317-350 pp.
- White, P. 2001. The pathways of calcium movement to xylem. *Journal of Experimental Botany* 52: 891-899.
- Zhang, X., & Zhao, A. 1997. Surface charge. En T. Yu (Ed.), *Chemistry of Variable Charge Soils*. New York: Oxford University Press Inc: 17-63.