

# Algunas características de la fijación de fosfatos en suelos alofánicos de Chile<sup>1</sup>

Eduardo Schalscha B.<sup>2</sup>, Cecilia Nieto B.<sup>3</sup> y Frank T. Bingham<sup>4</sup>

## INTRODUCCION

La importancia de la fijación de fósforo en suelos derivados de cenizas volcánicas ha sido señalado en numerosos trabajos (Appelt, H. y Schalscha, E., 1970) (Besoin, E., 1969) (Gutnik *et al.*, 1967) (Letelier, E., 1969) (Valdés, A., 1969) (Schenkel, G. y Bleiholder, H., 1967) (Silva, B., 1968) y más del 80% del fósforo suministrado a estos suelos desaparece de la solución de suelo (Gutnik *et al.*, 1967) (Wada, K. y Ataka, H., 1958).

Los factores que están en juego en este fe-

nómeno son diversos y no cabe duda que sobre todo los compuestos de aluminio juegan un rol importante en este contexto. Indudablemente también ciertos óxidos de hierro y, en general, los compuestos amorfos intervienen en este fenómeno (Olsen, S. R. y Watanabe, F. S., 1963).

El presente trabajo tiene por objeto estudiar algunas de las características del fenómeno de fijación de fosfatos en este tipo de suelos y de algunas de las variables que la afectan, con el fin de allegar algunos antecedentes adicionales que podrían ser útiles en el estudio de este fenómeno.

## MATERIALES Y METODOS

### a) Suelos

Se seleccionaron cinco suelos derivados de cenizas volcánicas, utilizándose tanto parte superficial (hasta más o menos 25 cm de profundidad; A), como la profundidad si-

<sup>1</sup>El presente trabajo fue realizado en función del Proyecto de Química de Suelos del Convenio Universidad de Chile-Universidad de California y fue financiado, en parte, con fondos otorgados por la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT) a través del Proyecto N° 167 de 1971.

Recepción originales: 21 de junio de 1972.

<sup>2</sup>Profesor de Química Analítica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Chile. Casilla 233, Santiago, Chile.

<sup>3</sup>Estudiante de Licenciatura del Departamento de Química Inorgánica y Analítica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Chile.

<sup>4</sup>Profesor de Química de Suelos, Universidad de California, Riverside, EE. UU. de N. A.

guiente (25 a 50 cm: B y C) de las series Arrayán, Santa Bárbara, Osorno, Frutillar y Puerto Octay. Algunas propiedades generales de ellos se señalan en el Cuadro 1.

Las muestras fueron recogidas de cortes de camino no fertilizados y colocadas en bolsas plásticas selladas, llevadas al laboratorio para ser tamizadas a través de mallas de plástico de 2 mm y luego almacenadas en recipientes herméticos sin secar previamente. Las variaciones del nivel de humedad se mantuvieron lo más bajo posible con el fin de evitar posibles cambios en las propiedades físico-químicas provocadas por la deshidratación (Schalscha *et al.*, 1965).

#### b) Procedimiento experimental general

Se equilibraron 2,5 g de suelo con, cada vez, 25 ml de una solución de fosfato ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) de concentración conocida, agitando continuamente durante 24 horas. Luego se separaron las fases por centrifugación y se determinó la concentración de fósforo en el sobrenadante. Calculando la diferencia entre el fósforo agregado y el encontrado en el sobrenadante, se estableció la cantidad de fósforo fijado.

#### c) Procedimientos experimentales específicos

1. *Tiempo de reacción.* Se suspendieron 2,5 g de suelo en 25 ml de una solución 0,005 M

de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y se agitaron por períodos que iban, respectivamente, desde 15 hasta 1440 minutos, manteniendo el pH en 6,0. Luego se calculó el fósforo fijado de acuerdo con lo descrito en b.

2. *Efecto de la concentración.* Se suspendieron 2,5 g de suelo en, respectivamente, 25 ml de solución 0,0025 — 0,005 — 0,01 — 0,02 — 0,03 M de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y manteniendo el pH en 6,0 se agitó durante 24 horas, determinándose luego el P fijado de acuerdo con b. Tanto en los experimentos de tiempo de reacción como en los de concentración el pH se mantuvo con un buffer de trietanolamina y parnitrofenol.

3. *Efecto del pH.* Utilizando 2,5 g de suelo y 25 ml de solución 0,005 M de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , se varió el pH de la suspensión desde, respectivamente, 4,0 hasta 8,0 utilizando ya sea HCl 0,5 N o KOH 1 N y se agitó durante 24 horas determinándose luego el P fijado como ya se describió.

4. *Competencia de aniones.* Se suspendieron 2,5 g de suelo en 25 ml de solución 0,005 M de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y que simultáneamente contuviera cantidades variables de cloruros o sulfatos. La suspensión se mantuvo a pH 6,0 y se agitó por 24 horas, determinándose

Cuadro 1 — Algunas propiedades generales de los suelos empleados.

Suelo		Humedad %	pH	Superficie m <sup>2</sup> /g	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> libre	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> extraídos con NaOH 0,5 N	%SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Materia orgánica %
Arrayán	A	29,9	6,0	163	2,55	7,89	7,18	0,91	10,7
	B	29,8	6,1	194	2,87	9,07	6,94	0,77	11,4
Santa Bárbara	A	40,1	6,1	237	5,05	12,21	9,22	0,76	11,2
	B	28,7	6,0	253	4,27	9,69	6,78	0,70	11,3
	C	36,2	5,6	293	5,64	15,70	11,76	0,75	6,2
Collipulli	A	20,9	5,2	189	6,47	2,67	3,48	1,30	6,0
	B	20,4	5,3	178	6,39	4,22	5,58	1,32	4,6
	C	23,9	5,5	189	6,45	6,75	6,78	1,00	1,4
Osorno	A	36,8	5,3	261	4,69	9,40	8,15	0,87	14,9
	B	41,2	5,7	280	6,27	13,50	11,58	0,86	5,8
	C	46,5	6,0	349	7,13	13,70	10,31	0,75	4,5
Frutillar	A	45,8	5,3	264	2,30	7,59	5,11	0,67	29,5
	B	52,5	5,9	289	5,77	15,80	9,39	0,59	10,7
	C	53,1	5,5	288	4,50	14,90	9,89	0,66	7,0
Puerto Octay	A	34,8	5,8	340	5,03	13,10	7,34	0,56	15,8
	B	49,5	6,0	342	5,80	13,00	7,42	0,57	8,0

luego el P fijado en la forma ya descrita. El diseño experimental fue el siguiente:

P (Fósforo)	A (Anión)	P/A
0,005	0,001	5
0,005	0,005	1
0,005	0,050	0,1

#### d) Determinaciones analíticas

El pH fue determinado electrométricamente (Jackson, M. L., 1958). Las determinaciones de fósforo se realizaron por el método cloromolibdico (Jackson, M. L., 1958). Las superficies específicas fueron determinadas por el método del etilenglicol (Carter, D. L., Hoffman, M. D. y González, C., 1965). El "Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> libre" se obtuvo por una extracción reductiva con Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de acuerdo al método de Mehra, O. P., y Jackson, M. L. (1960). El contenido de alofán fue calculado en base a la suma de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> disueltos por NaOH 0,5 N (Hashimoto, I. y Jackson, M. L., 1958). La materia orgánica se determinó por el método de Walkley y Black (Black, C. A., 1965).

Todas las experiencias fueron realizadas por lo menos en triplicado y se informan los valores medios de acuerdo con las normas habituales para estos casos.

## RESULTADOS

### Efecto del factor tiempo de reacción

De acuerdo con los datos de la Figura 1, son aparentemente dos los procesos que ocurren en forma simultánea: uno más bien rápido y que se completa en aproximadamente cuatro horas, y un segundo que es mucho más lento y que se hace asintótico después de alrededor de seis horas. La primera reacción, más rápida, pudiera deberse a una adsorción del fosfato en las superficies reactivas naturales del alofán y de los hidróxidos amorfos de Fe y Al presentes en los suelos (Hsu, P. H., 1964). La segunda reacción, más lenta, podría involucrar la precipitación de Al (o Fe) con el fosfato agregado.

Más del 90% del P agregado es fijado en las primeras dos a cuatro horas y, aún más, entre un 50 a 60% es fijado en los primeros 15 minutos de contacto.

La fijación de fosfatos aumenta con la profundidad de la muestra de suelo, lo que era de esperar ya que disminuye la cantidad relativa de materia orgánica y con ello se produce un aumento relativo simultáneo de materiales amorfos.

De acuerdo con los datos obtenidos, un tiempo de equilibración de seis horas debiera ser suficiente para asegurar la completación de las reacciones de fijación que se estudian.

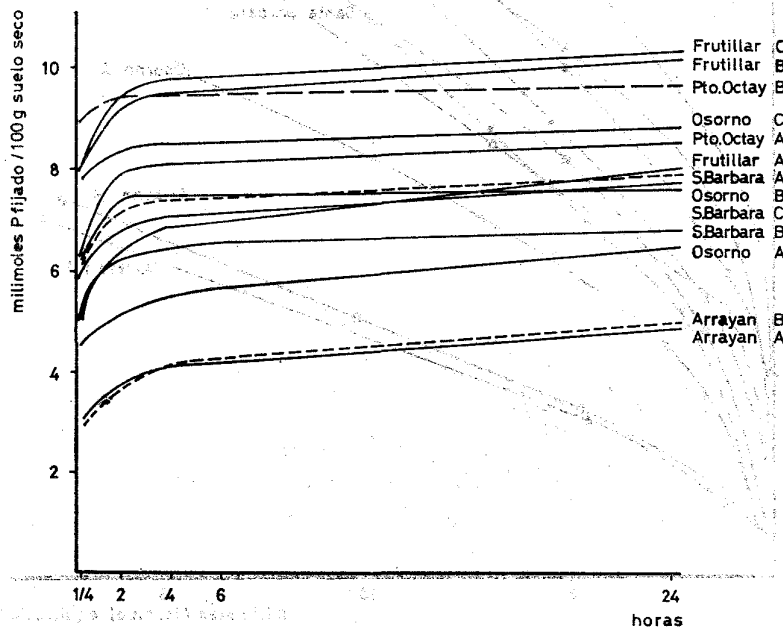


Figura 1 — Efecto del tiempo de contacto en la fijación de fósforo.

### Efecto de la concentración

Al utilizar concentraciones crecientes de fosfato se encontró que, presumiendo equilibrio, la fijación podía ser descrita sólo por la isoterma de Freundlich. La isoterma de Langmuir sólo resultó válida hasta concentraciones 4 mM. Las curvas encontradas (Figura 2) presentan dos pendientes diferentes: una, y que corresponde a la primera parte de la curva, tiene una pendiente mayor y podría deberse a una adsorción de iones fosfato sobre superficies activas de compuestos de Al y/o Fe; la otra, de menor pendiente, podría deberse a procesos lentos de precipitación.

La fijación de fosfatos correlaciona significativamente a nivel 0,1% ( $r = 0,886$ ) con el contenido de alofán y con la superficie activa ( $r = 0,880$ ). La fijación de iones fosfato correlaciona en forma estadísticamente significativa con la cantidad de  $Al_2O_3$  amorfo (procedimiento del NaOH 0,5N). También hay correlaciones significativas con la  $SiO_2$  amorfa y el  $Fe_2O_3$ .

Estos resultados parecen indicar que la fijación de fosfato se verifica en mayor grado a nivel de la arcilla (alofán) que es el material de menor tamaño y mayor superficie activa de estos suelos.

Por otra parte, se encontró que la cantidad de P fijada a partir de una solución 0,005 M y a pH 6,0, varía, según los suelos, desde 3,0 hasta 9,8 mM de P/100 g de suelo seco. La fijación de P aumenta con la profundidad de la muestra y se hace mayor mientras más al sur estén los suelos, siguiendo el orden: Arrayán — Santa Bárbara — Osorno — Frutillar — Puerto Octay.

### Efecto del pH

La fijación de fosfatos aumenta al hacerse más ácido el medio (Figura 3). Se puede observar que a medida que el pH baja de 7,62 a 4,5, la fijación de P por ejemplo en el suelo Arrayán va de 3,98 a 6,71 mM/100 g de suelo seco. Ambos horizontes siguen un comportamiento similar y esto es válido, aunque

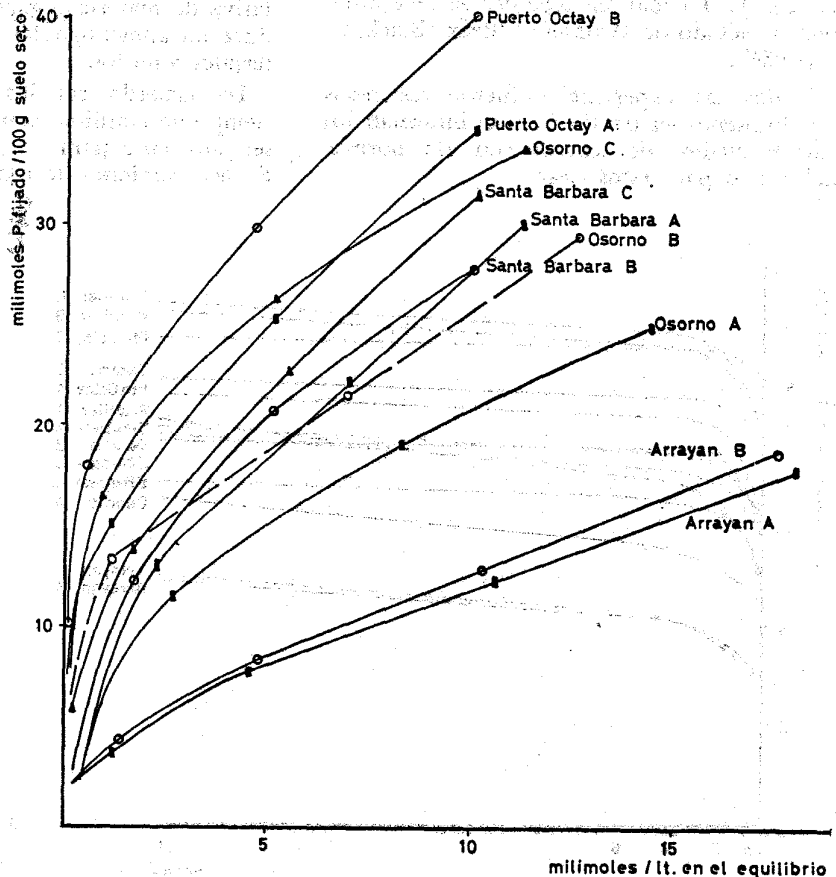


Figura 2 — Efecto de la concentración de fosfatos sobre la cantidad de P fijado.

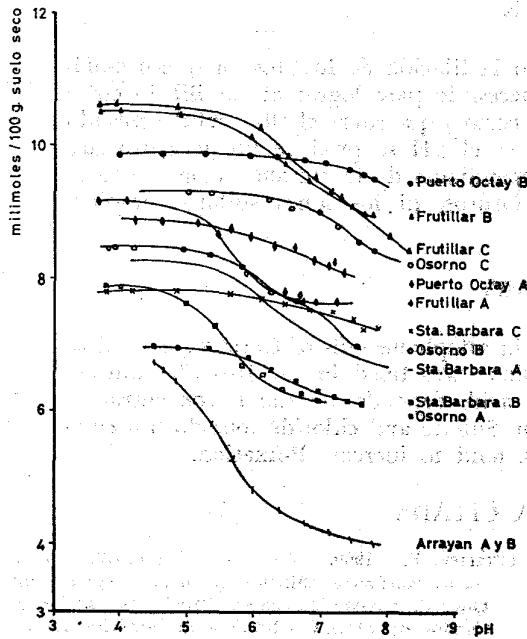


Figura 3 — Efecto del pH en la cantidad de fosfato adsorbido.

con cifras diversas, para los demás suelos estudiados. Este aumento en la fijación al hacerse más ácido (más bajo) el pH puede explicarse por un desplazamiento en la protonación de la especie fosfatada asociada simultáneamente con una disociación de grupos  $AlOH$  de los aluminosilicatos amorfos, tal como los postulan Wada, K. y Ataka, H. (1958).

*Competencia con cloruros y sulfatos*

Tal como puede apreciarse en la Figura 4, los iones cloruros no compiten con los fosfatos. Incluso, al aumentar la concentración de cloruros, la fijación de P se hace mayor. Esto podría deberse a una activación de cargas superficiales del suelo (Kurtz, T., de Turk, E. E. y Bray, R. H., 1946). Tampoco el ion sulfato (Figura 4) compite con los iones fosfato en la fijación de éstos y el efecto observado es similar al de los cloruros.

Estos resultados están en concordancia con los descritos por Mattson, S. (1927) pero contradicen los informados por Ensminger, L. E. (1954) y Kamprath, E. J., Nelson, W. L. y Fitts, J. W. (1956).

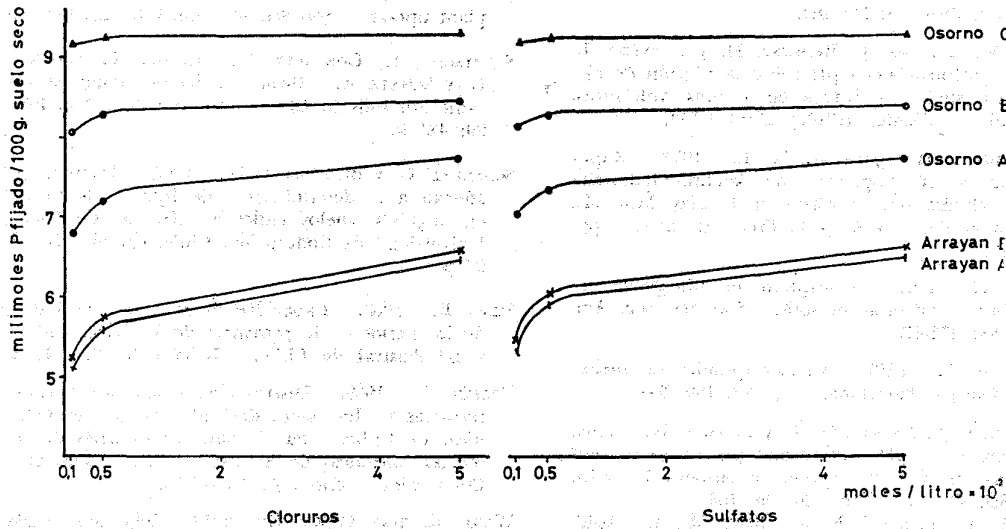


Figura 4 — Competencia aniónica.

## RESUMEN

Se estudiaron algunos factores que afectan la fijación de fosfatos en suelos alofánicos de Chile. Se encontró que el tiempo necesario para lograr el equilibrio entre solución de fosfato y suelo, es relativamente corto y que sobre el 60% del P agregado se fija en los primeros 60 minutos. Al decrecer el pH se produce un aumento sustancial de la fijación de P. La fijación es dependiente de la concentración y se rige por la isotérma de Freundlich. Ni los iones cloruros, ni los iones sulfato compiten con los fosfatos en su fijación.

## SUMMARY

Some factors affecting phosphate fixation in allophane soils of Chile were studied. It was found that over 60% of added phosphate was fixed in the first 60 minutes. Fixation increases as the pH becomes more acid, depends on the P concentration and is described by the Freundlich isotherm. Sulfate and chloride ions do not compete with phosphates and, on the contrary, tend to increase P-fixation.

## LITERATURA CITADA

- APELT, H. y SCHALSCHA, E. 1970. Effect of added phosphate on the inorganic P-fractions of volcanic ash soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34: 599-602.
- BESOAÍN, E. 1969. Mineralogía de las arcillas de los suelos de cenizas volcánicas. Panel sobre suelos derivados de cenizas volcánicas de América Latina. Turrialba, Costa Rica. Sección B 1.1 — 1.17.
- BLACK, C. A. 1965. Methods of soil analysis. Part 2. Amer. Soc. of Agron. Madison, Wisconsin, U. S. A. p. 1312.
- CARTER, D. L., HOFFMAN, M. D. and GONZÁLEZ, C. 1965. Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. *Soil Sci.* 100: 356-360.
- ENSMINGER, L. E. 1954. Some factors affecting the adsorption of sulfate by Alabama soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 18: 259-264.
- GUTNIK, V., BALCARS, J., BEHRENS, H. y ACEVEDO, E. 1967. Influencia del pH sobre la fijación de fósforo en suelos derivados de cenizas volcánicas. *Agricultura Técnica (Chile)* 27: 141-143.
- HASHIMOTO, I. and JACKSON, M. L. 1958. Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. *In Clays and Clay Minerals*, Pergamon Press, New York. Proc. 7th Conf. pp. 102-113.
- Hsu, P. H. 1964. Adsorption of phosphate by aluminum and iron in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 28: 474-478.
- JACKSON, M. L. 1958. Análisis químico de suelos. Edic. Omega, Barcelona. pp. 78, 190, 357.
- KAMPRATH, E. J., NELSON, W. L. y FITTS, J. W. 1956. The effects of pH, sulfate and phosphate concentrations on the adsorption of sulfates by soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 20: 463-466.
- KURTZ, T., DE TURK, E. E. and BRAY, R. H. 1946. Phosphate adsorption by Illinois soils. *Soil Sci.* 61: 111-124.
- LETELIER, E. 1969. Respuesta a la fertilización de suelos volcánicos chilenos (trumaos) según resultados de ensayos de campo. Panel sobre suelos derivados de cenizas volcánicas de América Latina. Turrialba, Costa Rica. Sección 3.1 — 3.14.
- MATTSON, S. 1927. Anionic and cationic adsorption by soil colloidal materials of varying  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  ratios. *Trans. 1st Int. Congress of Soil Science (Washington)*. 2: 199-211.
- MEHRA, O. P. and JACKSON, M. L. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *In Clays and Clay minerals*. Pergamon Press, New York. Proc. 7th Conf. pp. 317-327.
- OLSEN, S. R. and WATANABE, F. S. 1963. Diffusion of phosphorus as related to soil texture and plant uptake. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 27: 648-653.
- SCHALSCHA, E., GONZÁLEZ, C., VERGARA, I., GALINDO, G. y SCHATZ, A. 1965. Effect of drying on volcanic ash soils in Chile. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 29: 481-482.
- SCHENKEL, G. y BLEIHOLDER, H. 1967. Factores que afectan a la determinación de fijación de fósforo en algunos suelos chilenos. Depto. de Suelos, Universidad de Concepción, Chile. Circular Nº 15. 27 p.
- SILVA, B. 1968. Capacidad de retención de fósforo de los suelos de la provincia de Valdivia. Universidad Austral de Chile. Boletín Nº 7. 17 p.
- VALDÉS, A. 1969. Distribución geográfica y características de los suelos derivados de cenizas volcánicas de Chile. Panel sobre suelos derivados de cenizas volcánicas de América Latina. Turrialba, Costa Rica. Sección, A. 1.1 — 1.15.
- WADA, K. and ATAKA, H. 1958. The ion uptake mechanism of allophane. *Soil and Plant Nutrition.* 4: 12-18.