

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE FÓSFORO EN UN SUELO FRANCO-ARENOSO EN PERUGORRÍA, CORRIENTES

Evaluation of phosphorus adsorption in a sandy-loam soil in Perugorría, Corrientes

Michellod, Alcides M.^{1,2} ; Burgos, Angela M.² 

¹Laboratorio Agronómico "San José". Lavalle 43. Perugorría Corrientes. C.P. 3461.

²Catedra de Cultivos III. Facultad de Ciencias Agrarias. Universidad Nacional del Nordeste. Sargento Cabral 2131, Corrientes. C.P. 3400

Email: miguelmichellod7@hotmail.com

RESUMEN

El estudio analiza la adsorción de fósforo en un suelo franco arenoso de la localidad de Perugorría ubicada al sur de la provincia de Corrientes, en la quinta sección del departamento de Curuzú Cuatiá. Se tomaron muestras a 20 cm de profundidad y se caracterizaron mediante análisis fisicoquímicos, evaluando la adsorción del fósforo a distintas concentraciones y temperaturas (5, 30 y 45 °C). Los resultados mostraron una adsorción baja, con valores entre 17,81 % y 26,19 %, lo que indica que gran parte del fósforo permanece en solución, aumentando el riesgo de lixiviación y lavado por escorrentía. Se encontró que la adsorción es favorecida por temperaturas más altas, con un incremento en las constantes de distribución (K_d) y el coeficiente de partición orgánica (K_{oc}), lo que sugiere una mayor interacción con la materia orgánica del suelo. El análisis de isotermas de adsorción mostró que el modelo de Langmuir se ajusta mejor que el de Freundlich indicando que la adsorción ocurre en sitios específicos y no en múltiples capas. Los parámetros termodinámicos revelaron que el proceso es espontáneo y endotérmico, con un aumento de la entropía, lo que sugiere que la movilidad del fósforo se ve favorecida a mayor temperatura. Se concluye que, debido a la baja capacidad de adsorción del suelo, es crucial mejorar el manejo de la fertilización para minimizar pérdidas por lixiviación y maximizar la disponibilidad de fósforo para las plantas, optimizando su uso en la productividad de cultivos y promoviendo la sostenibilidad del suelo agrícola.

Palabras clave: cultivo, disponibilidad de macroelemento, fertilización, isotermas.

ABSTRACT

The study analyzes phosphorus adsorption in a sandy loam soil in the town of Perugorría, located in the southern part of the province of Corrientes, in the fifth section of the department of Curuzú Cuatiá. Samples were taken at a depth of 20 cm and characterized through physicochemical analyses. Phosphorus adsorption was evaluated at different concentrations and temperatures (5, 30, and 45 °C). The results showed low adsorption, with values ranging between 17.81% and 26.19%. This indicates that a significant portion of phosphorus remains in solution, increasing the risk of leaching and runoff. Adsorption was found to be favored by higher temperatures, leading to an increase in distribution constants (K_d) and the organic partition coefficient (K_{oc}). This suggests a greater interaction with soil organic matter. The adsorption isotherm analysis showed that the Langmuir model fits better than the Freundlich model, indicating that adsorption occurs at specific sites rather than in multiple layers. The thermodynamic parameters revealed that the process is spontaneous and endothermic, with an increase in entropy. This suggests that phosphorus mobility is enhanced at higher temperatures. It is concluded that due to the soil's low adsorption capacity, improving fertilization management is crucial to minimizing losses by leaching and maximizing phosphorus availability for plants. This optimization will enhance crop productivity and promote agricultural soil sustainability.

Keywords: cultivation, macroelement availability, fertilization, isotherms.





INTRODUCCIÓN

El fósforo (P) es un macronutriente esencial en la nutrición vegetal, clave en procesos como la fotosíntesis, transferencia de energía (ATP, ADP), síntesis de ácidos nucleicos y activación enzimática. Es fundamental para el desarrollo radicular, floración y maduración de frutos, su disponibilidad en el suelo es limitada debido a la fijación en formas insolubles, reduciendo su absorción por las plantas.

Si bien existe heterogeneidad de suelos en la provincia de Corrientes, en todos ellos, el fósforo aprovechable es particularmente bajo (Ferragut, 2020). La región donde se encuentra Perugorría, pertenece al departamento de Curuzú Cuatiá y corresponde a las cuchillas mesopotámicas, su paisaje es el de una amplia llanura ondulada que cubre una superficie de 1.792.000 ha. En esta región se encuentra la mayor superficie sembrada de arroz (Pizzio et al., 2021). De hecho, de las 91,5 mil hectáreas sembradas con arroz en Corrientes en 2023, el 17% de la producción se concentró en el departamento de Curuzú Cuatiá (Informe Productivo Provincial, 2024).

La producción arrocerca requiere de rotación bianual o trianual de suelos, del cual resulta la articulación de un subsistema arrocerca/ganadero. La ganadería correntina, concentra el 24% de las existencias en los departamentos de Curuzú Cuatiá y Mercedes. El sistema ganadero es extensivo y se basa principalmente en el aprovechamiento de pasturas naturales de crecimiento primavero-estival que en muchos casos resultan con deficiencias de fósforo que rondan 0.1% de en la materia seca con lo que la ganancia de peso anual de un animal en recría no supera los 60-70 kg y las vacas de cría paren un ternero cada dos años (Mufarregge, 2005). De esta manera, las deficiencias de P en los suelos se traducen también en deficiencias en el aporte de P de los pastizales en la alimentación animal.

Consecuentemente, el único recurso para compensar la falta y exportación de este nutrimento es el empleo de fertilización fosfatada y estrategias como la inoculación con microorganismos solubilizadores. Un manejo eficiente del fósforo mejora la productividad agrícola y la sostenibilidad de los suelos (Marschner, 2012; Schachtman et al., 1998). Hay consenso entre numerosos autores que para describir el estado del fósforo del suelo no es suficiente el valor de fósforo asimilable, por tanto, los estudios de adsorción son útiles ya que el fosfato adsorbido da una estimación del fósforo requerido para mantener valores adecuados en la solución del suelo. Estos deberán desarrollarse de modo de poder complementar los análisis químicos y servir como elementos predictivos en las prácticas de fertilización (Giuffré de López Carmelo et al., 1984).

Los datos de adsorción de los suelos suelen representarse mediante isotermas de adsorción. Estas isotermas muestran la relación entre la concentración de la especie adsorbida (en este caso, el fósforo) y la concentración en la solución en equilibrio a una temperatura determinada. Las isotermas pueden ajustarse a diversos modelos matemáticos, siendo los más utilizados los modelos de Langmuir y Freundlich (López-Mateo et al., 2005). La adsorción es un proceso que implica la acumulación neta de moléculas químicas en la interfaz entre la fase sólida y la solución acuosa. Este fenómeno determina tanto la disponibilidad de los nutrientes nativos del suelo como la cantidad de nutrientes que deben aplicarse al mismo en forma de fertilizantes. En el caso del fósforo, la adsorción ocurre cuando los iones fosfato se retienen en los sitios activos de las superficies de las partículas del suelo. Este proceso es influenciado, principalmente, por la interacción con óxidos de hierro y aluminio, así como con materiales amorfos presentes en el suelo. Dichos factores afectan directamente el destino del fósforo aplicado y su disponibilidad para las plantas (Wang et al., 2013). Aunque las ecuaciones de las isotermas de adsorción permiten predecir los requerimientos de fertilizantes para los cultivos, el comportamiento del fósforo en la solución del suelo está estrechamente relacionado con los procesos de adsorción, los cuales dependen de las características fisicoquímicas del suelo. Estas características regulan, a su vez, la disponibilidad de los nutrientes esenciales para las plantas. En el caso del fósforo, su adsorción se ve influenciada por propiedades del suelo como la textura, el contenido de materia orgánica, el pH, la presencia de óxidos de hierro y aluminio, y el carbonato de calcio (CaCO_3), que pueden formar complejos específicos con los fosfatos. Si bien el fósforo es un anión, no se comporta como otros aniones móviles (ej. nitrato o cloruro), ya que su retención se da principalmente por adsorción específica, más que por intercambio aniónico (Muindi et al., 2015). Las isotermas de adsorción constituyen un criterio clave para estimar diferentes parámetros relacionados con el fósforo, tales como su concentración en la fase acuosa del suelo, la energía de adsorción, el valor máximo de adsorción por el suelo, la capacidad tampón del suelo frente a variaciones en la concentración de fósforo en solución, y el estado de

equilibrio entre el fósforo en las fases acuosa y sólida. Estas isotermas describen, de manera cuantitativa, la relación de equilibrio entre la cantidad de fosfato adsorbido y disuelto a temperatura constante. Para ello, se ajustan a modelos matemáticos como los de Langmuir, Freundlich, Temkin, Lineal o Van Huay, entre otros. Sin embargo, se ha reportado que el modelo de Freundlich ofrece el mejor ajuste en numerosas regiones del mundo (Muindi et al., 2015).

El objetivo del presente trabajo fue analizar el comportamiento de la adsorción de fósforo en un suelo, evaluando su variación en función de la temperatura, y ajustar modelos teóricos de adsorción, como los de Freundlich y Langmuir, para identificar cuál de ellos describe de manera más adecuada dicho comportamiento.

MATERIALES Y MÉTODOS

El trabajo se realizó en la localidad de Perugorriá, departamento de Curuzú Cuatiá, ubicado al suroeste de la provincia de Corrientes, donde las precipitaciones medias son de 1300 mm y la temperatura media anual de 20° C. Se analizaron muestras de suelo bajo cultivo de tabaco, con una distribución de 30 puntos en el lote antes de ser cultivado, el mismo posee una dimensión de 1 hectárea y todos los puntos se tomaron con un barreno hasta los 20 cm de profundidad. Con todos los puntos muestreados se mezcló y se obtuvo una muestra compuesta. Para el análisis de parámetros físico-químicos como el pH se determinó con un electrodo potenciométrico con una relación suelo agua de 10 gramos y 25 mL de agua destilada, la textura se determinó mediante el método de Bouyoucos, el calcio, magnesio, potasio y sodio se hicieron las extracciones con acetato de amonio pH 7, para el calcio y magnesio se cuantificó mediante titulometría con EDTA 0,02 N, el potasio y el sodio por fotometría de llama (Dewis y Freitas, 1970). La capacidad de intercambio catiónico se realizó mediante la saturación con amonio y posterior lavado del amonio fijado y destilación (Dewis y Freitas, 1970). El estudio de adsorción se realizó en tubos Falcón de 50 mL con 2 gramos de suelo y 20 mL de soluciones con diferentes concentraciones que fueron 20, 50, 100, 250 y 500 mg L⁻¹ de fósforo preparadas a partir de KHPO₄ disueltas en una solución de 2 μM KCl para mantener la fuerza iónica (Silva Rossi, 2011). Los tubos se mantuvieron en contacto con el suelo durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio y se agregó unas gotas de tolueno para disminuir la actividad de los microorganismos. El tiempo de equilibrio se realizó utilizando diferentes concentraciones de fósforo en solución, 100 mg L⁻¹ a 5, 30 y 45 °C de temperatura, y diferentes tiempos en contacto con las soluciones, a la media hora, a la hora, a las 4, 8, 12, 24, 48 y 72 horas. La determinación de fósforo en solución en equilibrio con el suelo, se realizó mediante el método del paramolibdato de amonio en presencia de ácido sulfúrico, con tartrato de antimonio y potasio como catalizador, y posterior reducción con ácido ascórbico que luego se determinó absorbancia por espectrofotometría de absorción molecular a una longitud de onda de 890 nm siguiendo el método descrito por Murphy y Riley (1962), las temperaturas de trabajo una vez determinado el tiempo de equilibrio fue la mencionada anteriormente de 5, 30 y 45 °C. Para iniciar la experiencia de adsorción, lo primero que se llevó a cabo fue determinar el tiempo de equilibrio esto es el período necesario para que el sistema alcance un estado estable en el cual no se produce un cambio significativo en la cantidad de analito adsorbido (q_t) sobre el adsorbente, en este punto la velocidad de adsorción y desorción se iguala, y la concentración del analito en la solución permanece constante (Aranda, 2010). Para ello, se trabajó con una única concentración del analito, 100 mg L⁻¹, y con las tres temperaturas de estudio: 5 °C, 30 °C y 45 °C. Se establecieron diferentes tiempos de contacto, específicamente 0,5, 1, 4, 8, 12, 24, 48 y 72 horas. En cada uno de estos intervalos se determinó la concentración en la solución en equilibrio, a partir de la cual se calcularon los valores de la cantidad adsorbida (q_t) utilizando la siguiente fórmula:

$$q_t = \frac{(C_o - C_e)}{m} * V \quad (1)$$

Donde C_o es la concentración inicial de fósforo, C_e es la concentración en la solución en equilibrio, m es la masa en kilogramos y V es el volumen en litros. Estos valores de q_t se graficaron en función del tiempo de ensayo anteriormente mencionado.



El constante de distribución representa mediante K_D que es la relación entre la cantidad de fósforo adsorbido y la cantidad que queda en solución donde:

$$K_D = \frac{Cad}{Ce} \quad (2)$$

Donde Cad es la concentración de fósforo adsorbido sobre el suelo en mg Kg^{-1} entonces el valor de Cad será el valor de q_e y Ce es la concentración de fósforo en la fase líquida en mg L^{-1} . Se obtienen diferentes valores del coeficiente de distribución para cada par de datos, pero se trabaja con la concentración más diluida (Pila, 2018). El $K_{O.C.}$ es un parámetro que mide la tendencia de un compuesto a ser adsorbido por la fracción orgánica del suelo. Valores altos de $K_{O.C.}$ indican una mayor afinidad del fósforo por la fracción orgánica del suelo, mientras que valores bajos sugieren una menor interacción con dicha fracción, lo que resulta en mayores velocidades de migración (Michellod, 2022).

$$K_{oc} = \frac{Kd * 100}{\%C.O.} \quad (3)$$

El valor de $K_{O.C.}$ se calcula mediante la ecuación 3, donde KD es el coeficiente de distribución y $\% C.O.$ es el porcentaje de carbono orgánico en el suelo. Por otra parte, se calculó el porcentaje de adsorción mediante la ecuación 4.

$$\%Adsorción = \frac{(Co - Ce)}{Co} * 100 \quad (4)$$

En el sobrenadante se determinó la concentración de equilibrio (Ce), las diferencias entre Co y Ce se asumieron como debidas a procesos de adsorción, calculándose la cantidad adsorbida (q_e) por unidad de peso del suelo según la siguiente fórmula:

$$q_e = \frac{(Co - Ce)}{m} * V \quad (5)$$

Donde Co es la concentración inicial, Ce la concentración de equilibrio, V el volumen de la solución utilizado y m la masa del suelo. Las isothermas de adsorción se realizaron representando las cantidades adsorbidas (q_e) frente a las concentraciones de equilibrio (Ce) correspondientes a cada concentración inicial. Los parámetros termodinámicos reflejan la viabilidad y la naturaleza espontánea del proceso; por lo tanto, el potencial químico, cambio de energía libre, cambio de entalpía y cambio de entropía superficial pueden estimarse utilizando la variación de la constante de equilibrio con la temperatura absoluta. Cuando el proceso de adsorción se lleva a cabo por la interacción de una solución con un adsorbente sólido, se puede definir el cambio en el potencial químico ($\Delta\mu$) del sistema si se conocen las concentraciones iniciales Co , y de equilibrio Ce ; de tal forma se tiene que el potencial químico se calcula con la ecuación 5.

$$\Delta\mu = R.T. \ln \frac{Ce}{Co} \quad (6)$$

Donde R es la constante universal de los gases $8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, T es la temperatura en grados Kelvin, \ln representa el logaritmo natural, Co es la concentración inicial de fósforo en la solución estudiada; y Ce es la concentración de fósforo en solución luego de alcanzado el equilibrio con el adsorbente. La variación de la energía libre de Gibbs (ΔG^0) se calculó con la ecuación 6.

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_D) \quad (7)$$

Donde R es la constante universal de los gases ($8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T es la temperatura en grados Kelvin, y \ln representa el logaritmo natural. K_D es la constante de distribución. El cambio en la energía libre (ΔG^0) indica el grado de espontaneidad del proceso; valores más negativos reflejan una mayor favorabilidad de la adsorción. Su variación puede expresarse como una función del cambio en la entalpía (ΔH^0 , en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y la entropía (ΔS^0 , en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). La entalpía (ΔH^0) y la entropía (ΔS^0) de adsorción se calcularon a partir del gráfico de $\ln K_D$ en función de $1/T$, donde la pendiente de la línea (mx) de regresión corresponde a $-\Delta H^0/R$, y la intersección con el eje (b) representa $\Delta S^0/R$. Esto se describe mediante las siguientes ecuaciones:

Relación de la energía libre:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

Relación con la constante de distribución:

$$\ln KD = \frac{\Delta H^0}{R.T} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (9)$$

Formula linealizada:

$$\ln K_D = \left(\frac{\Delta H^0}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (10)$$

Donde la entalpía se calcula despejando de la pendiente $\Delta H^0 = m \cdot R$ en unidades de Kj mol^{-1} y la entropía $\Delta S^0 = -b \cdot R$ en unidades de $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Los detalles del equilibrio del proceso, generalmente conocidos como isoterma de adsorción, describen el comportamiento de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, y proporcionan información sobre la capacidad del adsorbente estudiado (Cuadra et al., 2023). Dos modelos Langmuir y Freundlich cada uno con dos constantes características, se estudian para este sistema de adsorción. La isoterma de Langmuir es un modelo teórico válido para la adsorción en una monocapa sobre una superficie completamente homogénea con un número finito de sitios de adsorción idénticos y específicos, y con una interacción despreciable entre las moléculas, representada por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (11)$$

Donde el parámetro q_m (mg g^{-1}) es una constante que denota la capacidad máxima de adsorción, mientras que la constante K_L (L mg^{-1}) define la afinidad del adsorbato por el adsorbente, para calcular los parámetros de Langmuir se utiliza la forma lineal de la ecuación que es la siguiente:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (12)$$

Una vez obtenida K_L es una herramienta importante en el cálculo de los parámetros de equilibrio adimensional (R_L) que explica la favorabilidad del proceso de adsorción; R_L se calcula utilizando la ecuación 13:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (13)$$



Donde C_0 (mg L^{-1}) es la concentración inicial de adsorbato. El valor de R_L indica que la forma de las isotermas es desfavorable ($R_L > 1$), lineal ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) o irreversible ($R_L = 0$) (Michellod, 2022).

El modelo de Freundlich es una ecuación empírica que asume que no hay homogeneidad en la energía de los sitios de la superficie y que no existe un límite para la carga máxima de adsorción. Además, muestra una consistencia con una distribución exponencial de centros activos, característica de una superficie heterogénea, representada por la siguiente ecuación.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (14 \text{ a})$$

En el modelo de Freundlich, K_F es un parámetro que representa la capacidad de adsorción del adsorbente y está relacionado con la intensidad de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Matemáticamente, K_F se interpreta como el valor de q_e (cantidad adsorbida por unidad de masa) cuando la concentración de equilibrio (C_e) es igual a 1 en las unidades del sistema utilizado, su valor expresado en unidades específicas dependiendo del sistema de medición proporciona una medida de la eficiencia del adsorbente para retener moléculas en su superficie, por ende, un valor indica una mayor capacidad de adsorción (Pila, 2018). El parámetro $1/n$ es un parámetro adimensional que describe la intensidad de la adsorción y la heterogeneidad de la superficie del adsorbente, su valor proporciona información sobre la favorabilidad del proceso: cuando $1/n$ está entre 0 y 1, la adsorción es favorable, siendo más eficiente cuanto más cerca de 0 se encuentre, así como valores cercanos a 1 indican una adsorción más lineal, típica de superficies homogéneas, mientras que valores menores reflejan una mayor heterogeneidad en el adsorbente, si el valor de es mayor a 1 indica un comportamiento no favorable en el proceso de adsorción (Gimenez, 2020). Para calcular los parámetros del modelo de Freundlich, se linealiza la ecuación (14) aplicando el logaritmo en base diez tanto a la concentración de equilibrio (C_e) como a la cantidad adsorbida (q_e). A partir de esta transformación, se construye un gráfico donde el eje y representa $\log(q_e)$ y el eje x representa $\log(C_e)$, esto genera una ecuación lineal cuya pendiente es igual a $1/n$, mientras que la ordenada al origen permite determinar el valor de K_F como se ve en la ecuación 14 b.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (14 \text{ b})$$

Para conocer el ajuste de los datos experimentales a los modelos teóricos de Freundlich y Langmuir se utiliza la siguiente formula:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (q_{e,\text{exp},i} - q_{e,\text{calc},i})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{e,\text{exp},i} - \overline{q_{e,\text{exp}}})^2} \quad (15)$$

Donde:

$q_{e,\text{exp},i}$: Valores experimentales.

$q_{e,\text{calc},i}$: Valores predichos por el modelo.

$\overline{q_{e,\text{exp}}}$: Media de los valores experimentales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra los parámetros físico-químicos y químicos del suelo en el cual se realizaron los estudios de adsorción; el mismo, mostró un valor de pH de 5,78. La conductividad eléctrica de 0,06 dS m⁻¹ indica una baja salinidad lo que es favorable para el desarrollo de la mayoría de los cultivos. En cuanto a la composición catiónica, el calcio predomina con 8,89 meq 100 g⁻¹, seguido por el magnesio con 2,22 meq 100 g⁻¹, valores adecuados para la estabilidad estructural del suelo y la nutrición vegetal. El potasio, con 0,17 meq 100 g⁻¹ se encuentra en un nivel bajo, lo que podría afectar el crecimiento de las plantas. Por otro lado, el sodio, con 0,08 meq 100 g⁻¹ está en una concentración mínima, lo que evita problemas de sodicidad. La capacidad de intercambio catiónico (C.I.C.) del suelo es de 11,56 meq 100 g⁻¹, lo que indica una moderada capacidad para retener y liberar nutrientes esenciales para el cultivo. Este valor permite una adecuada disponibilidad de cationes como calcio, magnesio y potasio, necesarios para el crecimiento vegetal. Desde la perspectiva de la Ley del Mínimo, una deficiencia en cualquiera de estos nutrientes puede limitar el aprovechamiento del fósforo disponible, por lo que la C.I.C. constituye un parámetro relevante dentro del enfoque integral de la fertilidad del suelo.

Tabla 1. Valores de parámetros físico-químicos y químicos en la muestra de suelo de Perugorria, Corrientes, bajo cultivo de tabaco a una profundidad de 0- 20 cm.

Parámetro Analizado	Unidad	Valor
pH	-	5,78
Conductividad Eléctrica	dS m ⁻¹	0,06
Carbono Orgánico	%	0,72
Materia Orgánica	%	1,23
Nitrógeno Total	%	0,03
Fósforo	mg Kg ⁻¹	3,14
Calcio	meq 100 g ⁻¹	8,89
Magnesio	meq 100 g ⁻¹	2,22
Potasio	meq 100 g ⁻¹	0,17
Sodio	meq 100 g ⁻¹	0,08
Capacidad de Intercambio Catiónico (C.I.C.)	meq 100 g ⁻¹	11,56

El suelo presenta un contenido de fósforo de 3,14 mg kg⁻¹, lo que indica una disponibilidad muy baja de este nutriente esencial para el desarrollo radicular y la floración de las plantas, el nitrógeno total con un valor de 0,03 %, también es bajo, lo que puede limitar el crecimiento vegetal si no se aplican estrategias adecuadas de fertilización. La materia orgánica, con un 1,23 %, esta en un valor de concentración bajo, lo que afecta la retención de humedad y la disponibilidad de nutrientes (Tabla 1).

Tabla 2. Valores de las fracciones granulométricas de arena, limo y arcilla en la muestra de suelo de Perugorria, Corrientes, bajo cultivo de tabaco a una profundidad de 0- 20 cm.

Profundidad	Arcilla	Limo	Arena	Tipo de Suelo
cm	%	%	%	
0 - 20	12	16	72	Franco-Arenoso

En la Tabla 2 se presenta la composición granulométrica del suelo en estudio, que evidencia un alto contenido de arena. La elevada proporción de esta fracción, que carece de carga y aporta una superficie específica reducida, sugiere que su capacidad de adsorción es considerablemente menor en comparación con suelos con mayor contenido de arcilla o limo. La textura franco-arenosa del suelo estudiado sugiere una rápida permeabilidad y baja capacidad de retención de nutrientes, lo que podría favorecer el lixiviado de fósforo bajo ciertas condiciones, especialmente en presencia de lluvias o riego excesivo, en comparación con suelos arcillosos, que suelen presentar mayores capacidades de adsorción debido a su alta superficie específica y carga negativa, por lo que el suelo franco-arenoso estudiado podría requerir mayor cuidado en la gestión de fertilizantes fosfatado (Pernasetti et al., 2017). El efecto de la temperatura en los procesos de adsorción puede ser más notable en suelos franco-arenosos debido a la menor interacción de las partículas del suelo con los solutos en solución (Ochoa Padrón, 2008).

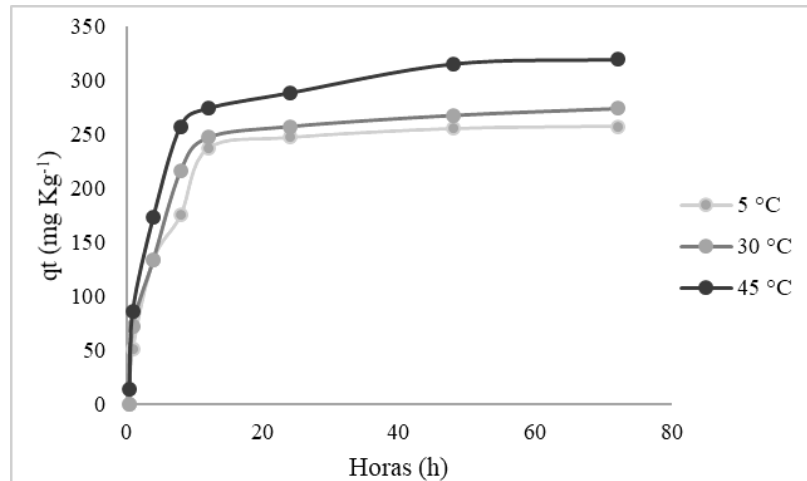


Figura 1. Valores de q_t en función del tiempo (h) de contacto de la solución con el adsorbente a las tres temperaturas de trabajo (5, 30 y 45°C).

En la Figura 1 se puede ver como el valor de q_t aumenta a medida que transcurre el tiempo de contacto con el adsorbente (suelo). Este valor de q_t aumenta hasta que, en un determinado tiempo, la línea se hace asíntota al eje x del tiempo, es en ese segmento se ha alcanzado el tiempo de equilibrio, que para este caso ha sido a las 20 horas, similar a al valor de tiempo de equilibrio encontrado por Silva Rossi (2011) para el mismo analito en estudio.

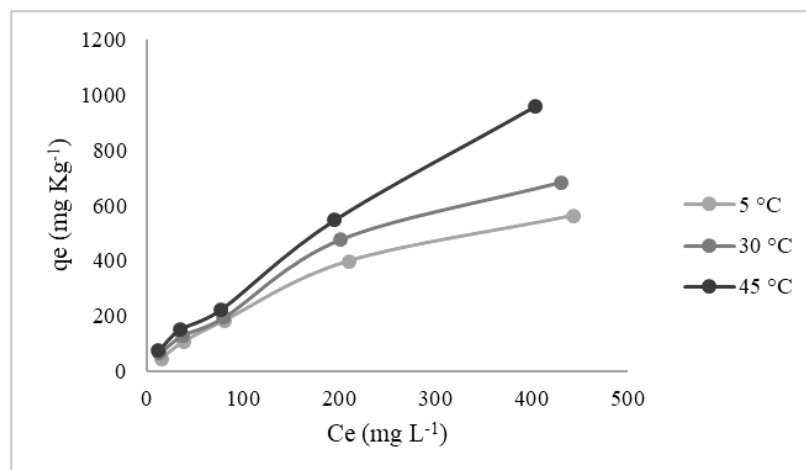


Figura 2. Isoterma de adsorción de la cantidad adsorbida q_e en función de la concentración de equilibrio C_e a las diferentes temperaturas estudiadas.

En la Figura 2 se observa que, a medida que aumenta la temperatura, también se incrementa la adsorción de fósforo. Además, los mayores valores de q_e se registran a 45 °C, lo que indica que la adsorción de fósforo por parte del suelo se ve favorecida por el aumento de la temperatura. Asimismo, la capacidad máxima de adsorción también se incrementa con el aumento de la temperatura. Las curvas presentadas son características de isoterms del tipo Freundlich o Langmuir, ya que muestran una tendencia hacia la saturación a altos valores de C_e .

Tabla 3. Valores de las constantes de distribución (K_D), coeficiente de partición orgánica ($K_{o.c.}$) y porcentaje de adsorción a diferentes temperaturas de suelo de Perugorria, Corrientes, bajo cultivo de tabaco a una profundidad de 0- 20 cm.

Temperatura	K_D	$K_{o.c.}$	% Adsorción
°C	L Kg ⁻¹	L Kg ⁻¹	%
5	2,85	304,89	17,81
30	4,82	407,47	22,12
45	5,94	509,46	26,19

En la Tabla 3 vemos los valores de las constantes de distribución (K_D) donde se observó un incremento de este mismo con el aumento de la temperatura, indicando una mayor afinidad del fósforo por la fase sólida a medida que aumenta la temperatura. A 5 °C, el valor de K_D fue de 2,85 L kg⁻¹, mientras que a 30 °C y 45 °C se incrementó a 4,82 L kg⁻¹ y 5,94 L kg⁻¹ respectivamente, de esta forma el incremento de la temperatura disminuye la cantidad de fósforo en solución y aumenta la cantidad de fósforo adsorbido. Un comportamiento similar se registró en el coeficiente $K_{o.c.}$ que varió desde 304,89 L kg⁻¹ a 5 °C, hasta 407,47 L kg⁻¹ y 509,46 L kg⁻¹ a 30 °C y 45 °C, lo que indica que el aumento de temperatura incrementa la interacción del fósforo con la materia orgánica del suelo. Por su parte, el porcentaje de adsorción mostró un incremento correlacionado con la temperatura, pasó de 17,81 % a 5 °C a 22,12 % a 30 °C y alcanzó un máximo de 26,19 % a 45 °C. Este comportamiento sugiere que la adsorción del fósforo es un proceso favorecido por el aumento de la temperatura, lo que podría deberse a una mayor disponibilidad de sitios activos en la matriz sólida o a cambios en las propiedades del sistema suelo-solución. De igual manera los valores de adsorción del fósforo son bajos para todas las temperaturas estudiadas, por lo que queda la mayor parte del fósforo aplicado en solución.

Tabla 4. Valores de potencial químico ($\Delta\mu$) a las diferentes temperaturas y concentraciones trabajadas.

Ci	$\Delta\mu$ 5°C	$\Delta\mu$ 30°C	$\Delta\mu$ 45°C
mg L ⁻¹	J mol ⁻¹	J mol ⁻¹	J mol ⁻¹
20	-0,581	-0,989	-1,234
50	-0,554	-0,750	-0,955
100	-0,468	-0,545	-0,671
250	-0,401	-0,531	-0,652
500	-0,276	-0,369	-0,562

En la Tabla 4 se aprecia que los valores del potencial químico son negativos en todas las concentraciones y temperaturas, lo que indica que el proceso de adsorción del fósforo en el suelo es espontáneo en estas condiciones. El valor de $\Delta\mu$ se vuelve menos negativo a medida que aumenta la concentración, lo que sugiere que la adsorción es menos favorable a concentraciones mayores. La temperatura juega un rol importante en el potencial químico, a temperaturas más altas (45 °C), los valores de $\Delta\mu$ son más negativos que a temperaturas bajas (5 °C). Esto implica que la adsorción del fósforo es más favorable a temperaturas más altas, probablemente debido a una mayor energía disponible para superar las barreras de adsorción. A 5 °C, los valores de $\Delta\mu$ son los menos

negativos, por lo que la baja temperatura reduce la capacidad del suelo para adsorber fósforo. De igual manera, a medida que la concentración aumenta de 20 a 500 mg L⁻¹, los valores del potencial químico se vuelven menos negativos en todas las temperaturas evaluadas, esto puede deberse a que las superficies del suelo se saturan con fósforo, reduciendo la fuerza impulsora para una mayor adsorción. A concentraciones altas (500 mg L⁻¹), la diferencia es menor (-0,562 vs. -0,276), lo que sugiere que el sistema está más próximo a la saturación y que el efecto de la temperatura es menos crítico.

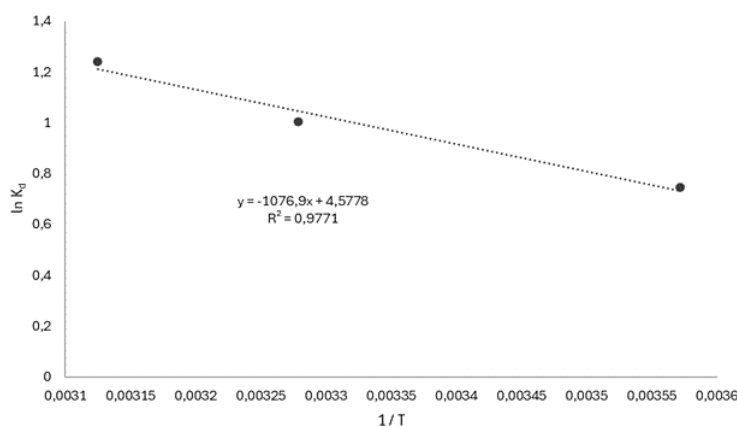


Figura 3. Gráfico de la relación entre K_D y la temperatura ($1/T$) para el cálculo de los parámetros termodinámicos como la entalpía y la entropía.

En la Figura 3 se observa que la relación entre la constante K_D y la temperatura presenta una pendiente negativa y que el ajuste de la ecuación da un R^2 de 0,997 lo que indica que de esta forma se logra una buena predicción de los valores de la entalpía y la entropía.

Tabla 5. Parámetros termodinámicos de la adsorción de fósforo en suelo.

Temperatura °C	ΔG^0 Kj mol ⁻¹	ΔH^0 Kj mol ⁻¹	ΔS^0 J mol ⁻¹ K ⁻¹
5	-1,72		
30	-2,52	13,79	58,06
45	-3,28		

En la Tabla 5 se observa la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG^0), los valores negativos de ΔG^0 indican que el proceso de adsorción es espontáneo con valores que oscilaron entre -1,72 y -3,28 kJ mol⁻¹. Sin embargo, la magnitud relativamente pequeña de estos valores sugiere que el proceso de adsorción fue predominantemente físico, principalmente debido a interacciones de Van der Waals (Arias et al., 2009); este resultado es consistente con el tipo de suelo que presenta un alto contenido de arena, 70%. El valor positivo de la entalpía de 13,79 kJ mol⁻¹ indica que el proceso de adsorción es endotérmico, por lo que el sistema absorbe calor durante la adsorción del fósforo. Además, un valor positivo de ΔH^0 sugiere que a medida que aumenta la temperatura, el proceso de adsorción se favorece, lo que es consistente con procesos de adsorción física, en los que las interacciones de Van der Waals o la formación de enlaces débiles pueden depender de la energía térmica (Tuñón y Silla, 2008). El valor de la entropía de 58,06 J mol⁻¹ K⁻¹ sugiere un aumento en el desorden del sistema durante la adsorción. Esto podría explicarse porque, durante el proceso, las moléculas adsorbidas no adoptan una organización rígida o específica en la superficie del adsorbente. Un valor positivo de la entropía es una característica típica de las adsorciones físicas, ya que estas suelen estar asociadas a interacciones débiles y menos estructuradas (Pérez et al., 2011).

Tabla 6. Parámetros de los modelos teóricos de las isothermas (a) Freundlich y (b) Langmuir, con los respectivos coeficientes de determinación R^2 ajustados con los valores experimentales a las tres temperaturas estudiadas.

(a) Freundlich				
Temperatura	K_F	$1/n$	R^2	
(°C)	(mg g^{-1}) / (L mg^{-1})			
5	6,10	0,46	0,961	
30	10,32	0,69	0,983	
45	10,88	0,73	0,990	

(b) Langmuir				
Temperatura	K_L	q_m	R_L	R^2
°C	(L g^{-1})	(mg g^{-1})		
5	0,0169	0,84	1,00	0,998
30	0,0035	1.111,12	1,00	0,989
45	0,0022	2.000,00	1,00	0,984

La Tabla 6 muestra los diferentes valores que adoptan los parámetros que definen a cada modelo teórico. Para el modelo de Freundlich, el valor de $1/n$ aumenta con el aumento de la temperatura, esto indica que la adsorción es menos intensa o favorable a temperaturas más altas, probablemente por efectos térmicos que disminuyen la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, pero como se vio en las isothermas de adsorción (Figura 2), la cantidad adsorbida aumenta con el aumento de la temperatura. Lo que se observa es un comportamiento contrario en el valor de K_F que indica que aumenta la capacidad de adsorción con la temperatura, pero cuando la temperatura alcanza los 30 °C y 45 °C el valor se hace prácticamente constante oscilando entre 10,32 y 10,88 (mg g^{-1}) (L mg^{-1})⁻¹. En el modelo de Freundlich, $1/n$ también está relacionado con la heterogeneidad de la superficie del adsorbente, valores más altos de $1/n$ indican una menor heterogeneidad de la superficie, lo que sugiere que las moléculas del adsorbato encuentran sitios activos más uniformes a mayores temperaturas. Un valor de $R_L=1$ para las tres temperaturas estudiadas indica un sistema de adsorción lineal, que puede deberse a bajas afinidades entre el adsorbente y el adsorbato o a condiciones experimentales donde la saturación del adsorbente no ocurre dentro del rango de concentración estudiado (Foo y Hameed, 2010).

En el modelo de Langmuir el valor de q_m a medida que aumenta la temperatura pasa de 0,84 mg g^{-1} en 5°C a 1.111,12 mg g^{-1} a 30 °C y luego a 2.000,00 mg g^{-1} a 45 °C. Este incremento sugiere que la capacidad de adsorción aumenta con la temperatura, lo cual podría ser indicativo de una mejora en la movilidad del fósforo o una posible modificación estructural del adsorbente que habilita más sitios activos. Este comportamiento también puede estar asociado con una adsorción que tiene una componente química, ya que en adsorciones puramente físicas se espera que q_m disminuya con el aumento de la temperatura (Crittenden et al., 2012). El valor de R_L es igual a 1 en las tres temperaturas estudiadas indicando que el proceso de adsorción es lineal, en el modelo de Langmuir, significa que la cantidad de fósforo adsorbida es directamente proporcional a la concentración del fósforo en solución en equilibrio, es decir no se observa una saturación típica de los sitios de adsorción.

La Figura 4 muestra las gráficas de los valores de experimentales linealizados para calcular los parámetros de Freundlich K_f y $1/n$. En los tres gráficos se observa que se ajustan bien a una función de la ecuación de la recta, con valores de coeficiente de determinación (R^2) que varían entre 0,989 y 0,990, por lo que los valores de los parámetros del modelo se calculan con una alta precisión.

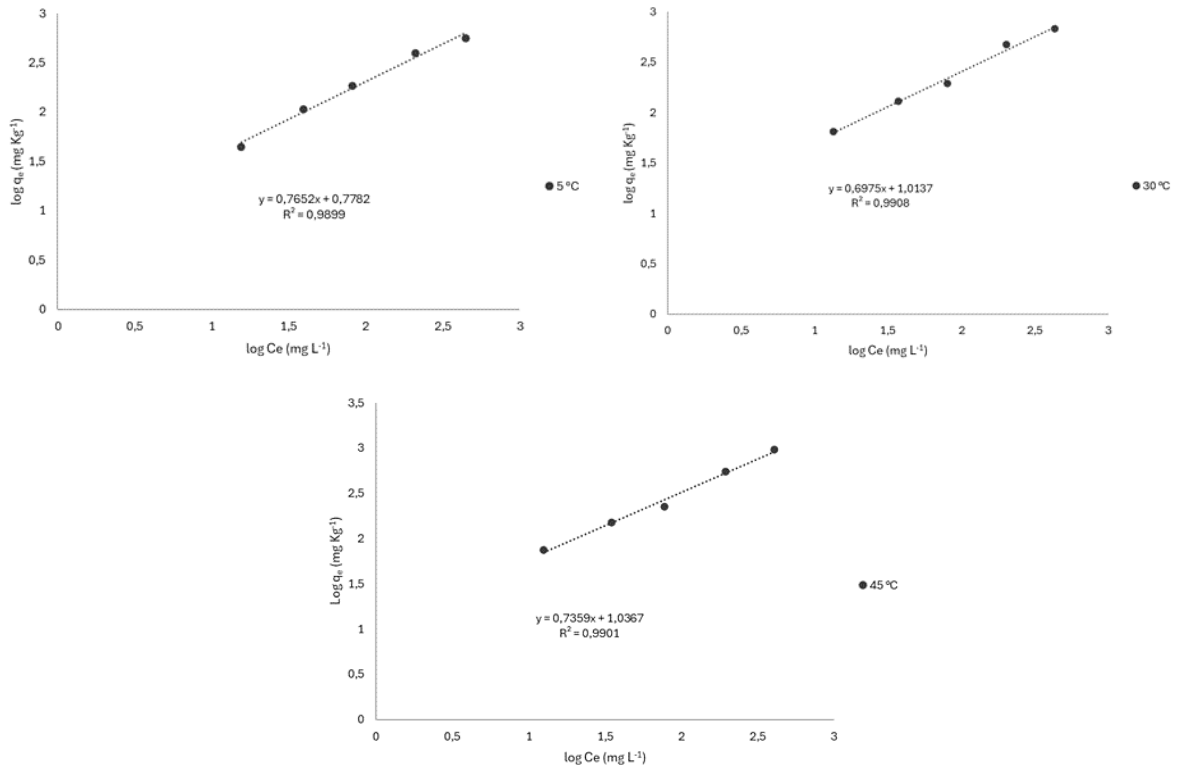


Figura 4. Gráficos de los modelos linealizados Freundlich para las tres temperaturas estudiadas.

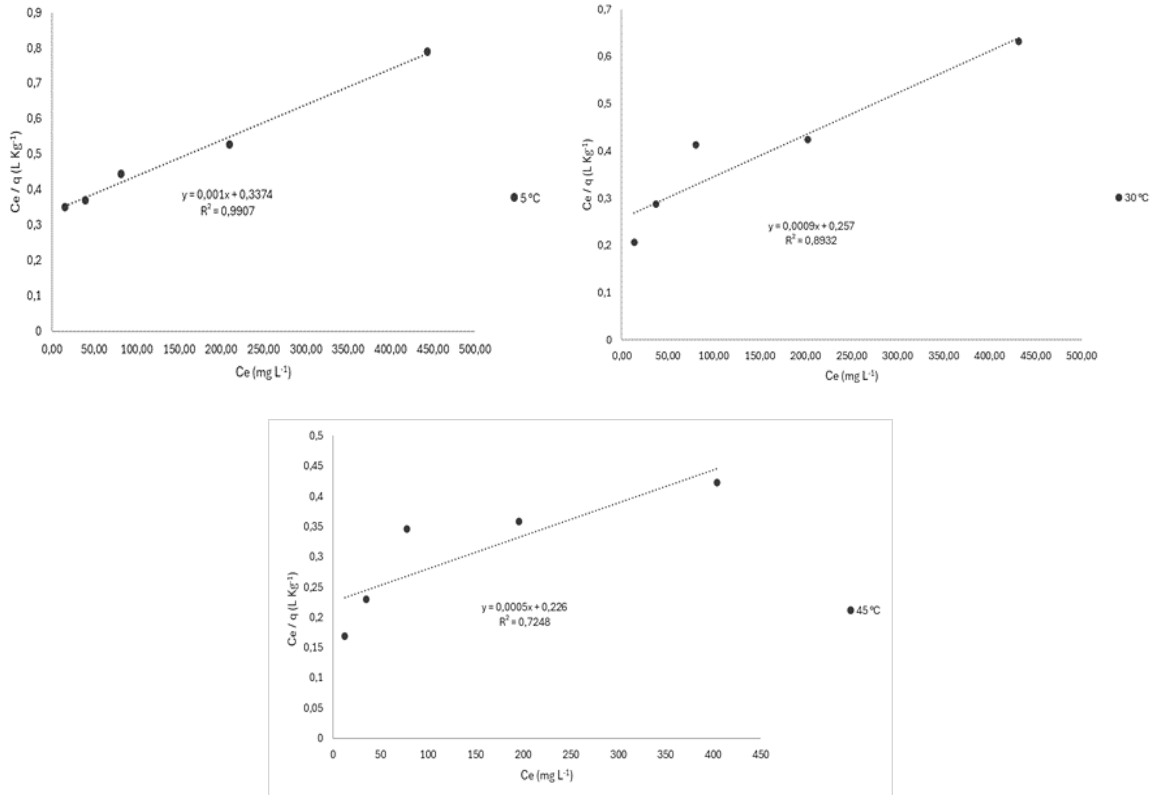


Figura 5. Gráficos de los modelos linealizados de Langmuir para las tres temperaturas estudiadas.

En la Figura 5 se presentan los gráficos del modelos linealizado de Langmuir para calcular los diferentes parámetros del modelo teórico como q_m y K_L que a medida que aumenta el valor de la temperatura disminuye el valor de coeficiente de determinación (R^2) donde el mayor se observa a la temperatura de 5 °C donde mejor se ajusta el modelo de Langmuir con un valor de 0,990, luego con el aumento de la temperatura el valor de coeficiente (R^2) disminuye hasta valores de 0,724 a 45 °C, indicando de esta manera que los valores obtenidos para el modelos de Langmuir a 5 °C es el que mejor representaría los valores de los parámetros del modelo. De los coeficientes de determinación el modelo que mejor se adapta para describir el proceso de adsorción es el de Langmuir oscilando sus valores entre 0,984 y 0,998 indicado de esta manera un mejor ajuste a las tres temperaturas estudiadas que el modelo de Freundlich que oscilan entre 0,961 y 0,990, pero en general los dos modelos se ajustan bien a los valores experimentales.

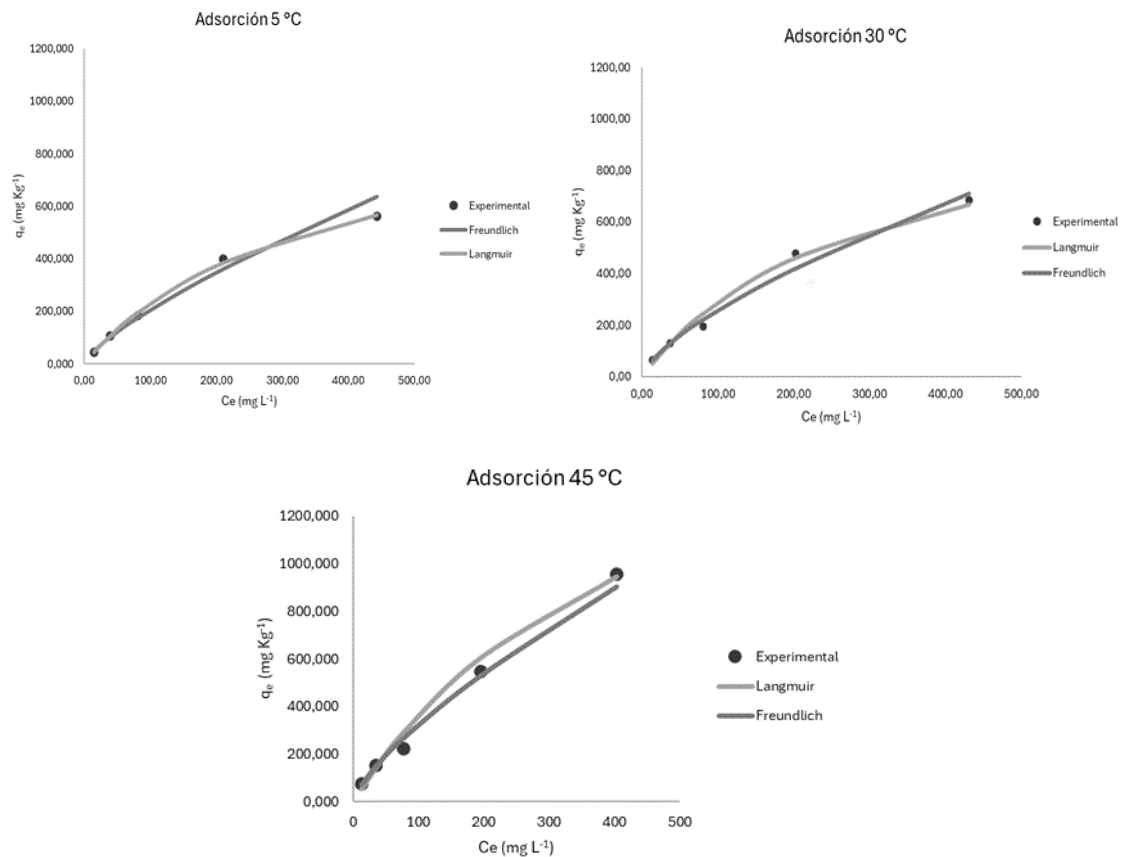


Figura 6. Representación de los modelos ajustados a las temperaturas de 25 °C, 35 °C y 45 °C con los datos experimentales.

Los gráficos en la imagen 6 muestran las isothermas de adsorción experimental del fósforo a tres temperaturas diferentes (5 °C, 30 °C y 45 °C), ajustadas a los modelos de Langmuir y Freundlich. A medida que aumenta la temperatura (de 5 °C a 45 °C), se observa un aumento en la cantidad adsorbida (q_e) para un mismo equilibrio de concentración (C_e), esto sugiere que la adsorción es un proceso favorecido por el aumento de la temperatura dado que es un proceso endotérmico como se vio reflejado en el valor positivo de la entalpía. La capacidad máxima de adsorción se da a 45 °C alcanzando valores alrededor de 1.200 mg Kg^{-1} en comparación con temperaturas más bajas. A 5 °C, la adsorción es más limitada, lo que podría reflejar una menor energía disponible para superar las barreras energéticas de adsorción, a 30 °C se observa un incremento moderado en la capacidad de adsorción, con un ajuste más marcado a ambos modelos y a 45 °C la adsorción es claramente más eficiente, lo cual podría ser consistente con una mayor afinidad entre el adsorbato y la superficie adsorbente a esta temperatura.



CONCLUSIONES

El porcentaje de adsorción del fósforo fue bajo en este tipo de suelo variando desde 17,87 % hasta 26,19 % de esta forma el porcentaje restante queda en solución lo que le hace fácilmente susceptible a lixiviación a horizontes inferiores con las lluvias a los cuales el vegetal no puede acceder con sus raíces y también puede ser llevado por escorrentías por precipitaciones de intensidad elevada.

El aumento de la temperatura favoreció significativamente la adsorción de fósforo, evidenciado por mayores valores de constantes de distribución (K_D), coeficiente de partición orgánica (K_{OC}) y porcentaje de adsorción a temperaturas más altas 45 °C sugiriendo un proceso endotérmico.

Los parámetros termodinámicos indicaron que la adsorción de fósforo es espontánea y endotérmica, con valores negativos de energía libre de Gibbs (ΔG°) y un aumento en la entropía del sistema (ΔS°), sugiriendo una mayor afinidad del adsorbato por el suelo a temperaturas elevadas.

Tanto las isotermas de Langmuir como de Freundlich se ajustaron adecuadamente a los datos experimentales, con Langmuir mostrando un mejor ajuste general, especialmente a temperaturas más bajas 5 °C.

REFERENCIAS

- Aranda, E. (2010). *Biosorción de cromo y níquel con cáscara de bellota encino (Quercus crassipes Humb. & Bonpl.)* (Tesis de doctorado, Instituto Politécnico Nacional de México, Facultad de Ciencias Biológicas). México D.F.: Instituto Politécnico Nacional de México.
- Arias, J.M., Paternina, E. y Barragán, D. (2009). Adsorción física sobre sólidos: aspectos termodinámicos. *Química Nova*, 32(5), 1350-1355. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000500042>
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D.W., Howe, K. J. y Tchobanoglous, G. (2012). *MWH's Water Treatment: Principles and Design* (3rd ed.). John Wiley & Sons.
- Cuadra, P., Profeta, M.I., Michellod, A.M.M., Jorge, M.J., Jorge, L.C., Romero, J.M. y Jorge, N.L. (2023). Clomazone retention in agricultural soil. *Chemistry Research Journal*, 8(6), 26–33. <https://www.chemrj.org>
- Dewis, J. y Freitas, F. (1970). Métodos físicos y químicos de análisis de suelos y aguas. 252 pp
- Ferragut, J.R.A. (2020). Construyendo el desarrollo en el área tabacalera de Corrientes (Argentina). Disputas políticas sobre definiciones técnicas, 1972-1978. *Runa*, 41(2), 339-355.
- Foo, K.Y. y Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Gimenez, L.I. (2020). Impacto ambiental de la floricultura en Corrientes y estrategias de mitigación (Tesis doctoral). Facultad de Ciencias Exactas Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste, Corrientes, Argentina. 190 pp
- Giuffré de López Camelo, L., Heredia; O.S., Nervi, A y Massani de Sese, Z.M. (1984). Adsorción de fósforo en algunos suelos argentinos. *Rev. Facultad de Agronomía*, 5 (3): 165-174. <http://ri.agro.uba.ar/files/download/revista/facultadagronomia/1984giuffredelopezcamelo.pdf>
- Informe Productivo Provincial (2024). https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/corrientes_20241908.pdf
- López-Mateo, C., Álvarez-Rodríguez, E., y Fernández-Marcos, M.L. (2005). Adsorción y desorción de potasio en suelos de Galicia (España) desarrollados sobre distintos materiales de partida. *Edafología*, 12(3), 173-185.
- Marschner, P. (2012). *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*. Academic Press.
- Michellod, A.M. (2022). *Comportamiento ambiental de los agroquímicos utilizados en el cultivo de arroz y acuíferos* [Tesis doctoral, Universidad Nacional del Nordeste]. RIUNNE. 217 pp.
- Muindi, E.M., Mrema, J.P., Semu, E., Mtakwa, P.W., Gachene, C.K., y Njogu, M.K. (2015). Phosphorus adsorption and its relation with soil properties in acid soils of Western Kenya. *International Journal of Plant & Soil Science*, 4(3), 203–211. <https://doi.org/10.9734/IJPSS/2015/13037>

-
- Murphy, J. y Riley, J.P.** (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27, 31-36. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88444-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5)
- Ochoa Padrón, R.E.** (2008). *Adsorción de fósforo en suelos de diferentes texturas: Efecto del grado de contaminación por crudo* (Trabajo especial de grado, Universidad Central de Venezuela). Caracas, Venezuela. En: <http://hdl.handle.net/10872/10927>
- Pérez, N., González, J., y Delgado, L.A.** (2011). Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones de Ni y V por parte de ligninas precipitadas del licor negro kraft. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31(2). https://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522011000200010
- Pernasetti, O.B., Salas, M.D., Córdoba, A.F., Bustos, S., Alurralde, A.L., y Campos, V.** (2017). Efecto de la textura sobre los niveles de fósforo en suelos del Valle de Catamarca. *Revista del CIZAS*, 18(1-2), 57-64.
- Pila, A.N.** (2018). Estudio cinético y de transporte de herbicidas en agua y suelo utilizados en los cultivos de arroz [Tesis doctoral, Universidad Nacional del Nordeste]. RIUNNE. 137 pp
- Pizzio, R., Bendersky, D., Barbera, P. y Maidana, E.** (2021). Caracterización y manejo de los pastizales correntinos. Buenos Aires, Ediciones INTA; Estación Experimental Agropecuaria Mercedes, 289 pp.
- Schachtman, D.P., Reid, R.J., y Ayling, S.M.** (1998). Phosphorus uptake by plants: From soil to cell. *Plant Physiology*, 116(2), 447-453.
- Silva Rossi, M.M.** (2011). Adsorción y desorción de fósforo en suelos del área central de la región pampeana [Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Agrarias].
- Tuñón, I. y Silla, E.** (2008). Química molecular estadística. Universidad de Valencia. 288 pp.
- Wang X, Tan W, Li W, Feng X y Sparks D.L.** (2013). Characteristics of phosphate adsorption desorption onto ferrihydrite: Comparison with well-crystalline Fe (Hydr) Oxides. *Soil sci.* 2013;178 (1): 1-11.