

COMPETENCIA ENTRE ANIONES ORGANICOS (MALATO Y OXALATO) CON
ORTOFOSFATO POR LOS SITIOS DE ADSORCION EN SUELOS TROPICALES¹ /

D. LOPEZ-HERNANDEZ*
J. V. RODRIGUEZ*
G. SIEGERT*

Summary

The competence between organic anions (oxalate and malate) with orthophosphate for binding places in acidic and calcareous tropical soils was studied

The experiments were performed, combining the presence of the carboxylic acids with previous and/or simultaneous additions of phosphate. The results indicated that: i) oxalate and malate were more specifically adsorbed to soil than phosphate, ii) the replacement of phosphate by the organic anion was not a simple competition, so that it was affected by the order of addition and the substrate concentration, iii) oxalate's ability to desorb orthophosphate is higher than malate

The possible adsorption and exchange (competition) reactions which occur between orthophosphate and the organic anions essayed are presented

Introducción

Dentro de las funciones que juega la materia orgánica de los suelos, destaca su papel como mejoradora de la disponibilidad de nutrientes. En un artículo reciente sobre el desarrollo de la agricultura en la zona mediterránea, Rotini (13) hace una incursión histórica del tema

Si bien, no hay dudas respecto a las mejoras que induce el material orgánico sobre el estado de agregación (estructura) y fertilidad del suelo, los mecanismos como ocurren esas transformaciones son aún bastante desconocidos

Recientemente se han empezado a formular hipótesis de cómo puede ocurrir la interacción entre el material que se adsorbe (orgánico e inorgánico, moléculas o iones: simples o complejos) y las superficies activas del suelo. La teoría más completa es la

expuesta por Posner *et al.* a fin de explicar la adsorción específica y no específica de aniones a compuestos sencillos: óxidos e hidróxidos de Fe, Al y arcillas (4). Esta hipótesis, conocida originalmente como teoría de las "envolturas de adsorción", ha recibido soporte experimental a partir de ensayos realizados con suelos (6, 7, 9, 12).

Uno de los nutrientes cuya disponibilidad se afecta por la adición de materia orgánica es el fósforo. En general mientras mayor es el contenido de materia orgánica del suelo, los niveles de P disponible son mayores ya que los componentes orgánicos contribuyen a bloquear los sitios de adsorción (8).

López-Hernández y Burnham (8) encontraron que el componente que juega el papel más importante en desorber fosfato, es el material orgánico; sin embargo, un papel más relevante juegan las formas activas del Fe y del Al, en la adsorción desempeñando el material orgánico una situación ambigua. Mucho se ha especulado sobre la capacidad que tienen un conjunto de moléculas orgánicas (por lo general, ácidos policarboxílicos, ligados al ambiente radicular) para competir y desplazar fosfatos de los sitios de adsorción, pero aún existen grandes incertidumbres sobre i) sus verdaderos niveles de concentración en el suelo y por ende

¹ Recibido para publicación el 19 de abril de 1983.
Se agradece la colaboración financiera del Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH) y del CONICIT.

* Laboratorio de Estudios Ambientales IZT. Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

su importancia en la nutrición del P (14) ii) los mecanismos de reacción involucrados iii) los factores que afectan esta interacción.

En este trabajo se realiza un estudio sobre la competencia entre dos aniones orgánicos, que se presentan en el ambiente radicular (oxalato y malato), por los sitios en que se adsorbe fosfato en suelos.

Materiales y métodos

Suelos utilizados. Se utilizan cuatro suelos venezolanos de características químicas bastantes contrastantes los mismos han sido detallados en otras publicaciones (7, 9). El Cuadro 1 presenta información general sobre algunas de las propiedades de estos suelos

Prueba de competencia entre los aniones orgánicos y el ortofosfato

A fin de verificar los niveles de los ácidos orgánicos que introducían cambios notables sobre el proceso de adsorción de P, se estudió la adsorción del ortofosfato en función de la concentración del ácido orgánico. En el experimento se usó el suelo Viboral 9 en presencia de una concentración 0.005 M de KH_2PO_4 y un tiempo de agitación de 20 horas.

Las concentraciones de oxalato usadas variaron de 0.0044–0.02 M y las de ácido málico de 0.003–0.30 M

Experimentos de adsorción

Las isotermas de adsorción de fósforo fueron obtenidas variando la concentración inicial de fosfato en solución en un rango de 0.0005 M a 0.025 M de acuerdo con el método utilizado por López Hernández y Burnham (5), pero con las modificaciones necesarias para introducir en el sistema el malato o el oxalato

Adsorción de fosfato en ausencia del ácido orgánico

Las muestras de suelo se agitaron durante 20 y 40 horas con soluciones de fosfato (0.0005–0.025 M). Luego del periodo de agitación se determinó el fosfato en solución.

Adsorción de fosfato seguida de la adsorción del ácido orgánico

Después de agitar las muestras durante 20 horas en presencia de diferentes soluciones de fosfato, se añadió una solución del ácido carboxílico, tal que diese al diluirse a 100 ml, una concentración 0.015 M ó 0.005 M en malato u oxalato respectivamente.

Adsorción simultánea del fosfato y el ácido orgánico

Se prepararon soluciones conteniendo ambos aniones: fosfato y malato o fosfato y oxalato a las concentraciones ya reseñadas, luego de agitarse durante 20 horas el fósforo no adsorbido fue determinado en la solución sobrenadante.

Adsorción de fosfato previa adsorción del ácido orgánico

Las muestras fueron agitadas en una solución 0.015 M de malato ó 0.005 M de oxalato durante 20 horas. Luego les fue añadido (en un volumen de 5 ml) diferentes soluciones de KH_2PO_4 . La suspensión fue sometida a 20 horas más de agitación.

En todos los casos el fósforo en el sobrenadante fue determinado por el método de Fogg y Wilkinson (2); ensayos previos demostraron que las concentraciones de los ácidos orgánicos ensayados no interferían con el método

Resultados

Experimentos de competencia

Las Figuras 1 y 2 presentan la información correspondiente a la competencia entre los aniones orgá-

Cuadro 1. Principales características y clasificación de los suelos estudiados.

Suelos	Clasificación	pH	CIC me/100 g	Al Cambiable me/100 g	Materia orgánica %	N %	Fe Libre %	CaCO ₃ %
Q 10	Ultisol	4.40	7.5	0.72	5.02	0.11	0.70	0.0
Viboral 9	Alfisol	6.00	18.6	0.08	8.24	0.25	0.60	0.0
Mantecal bajo	Vertisol	3.80	22.6	1.16	5.60	0.35	—	0.0
S-16	—	7.80	15.7	0.02	6.47	0.39	1.12	6.55

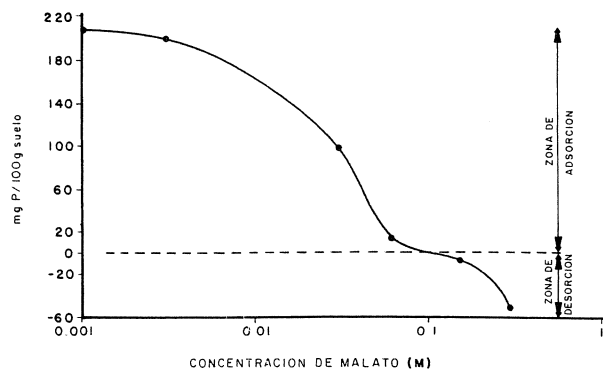


Fig. 1. Efecto de la concentración de malato en la adsorción de fósforo. Suelo viboral.

nicos (oxalato y malato) por los sitios donde se adsorben los fosfatos en el suelo Viboral 9. Las figuras indican claramente dos zonas, una en donde el anión orgánico, si bien compite por los sitios de adsorción con el fosfato, aún no ha llegado a una concentración tal que inhiba por completo su adsorción (parte superior de la figura); en la otra zona (inferior) los niveles de ácidos orgánicos no sólo impiden que el fósforo recientemente añadido sea retenido por el suelo, más aún el fósforo originalmente retenido y que forma parte del fósforo nativo del suelo es (en estos niveles de concentración de los ácidos orgánicos tan elevados) parcialmente desorbido. La información presentada en las figuras señala a su vez que la capacidad para desorber fosfato es superior en el caso del ácido oxálico (respecto al málico) y permite finalmente escoger las concentraciones de aniones orgánicos que se utilizarán en los siguientes experimentos sobre competencia.

Experimento de adsorción de fósforo en presencia previa o simultánea de los ácidos orgánicos

En el caso de los suelos ácidos la información obtenida fue la misma, por lo que se presenta sólo la correspondiente al suelo de Mantecal (Figuras 3 y 4).

Las isothermas encontradas bajo las diferentes condiciones de experimentación fueron representadas contra C ; donde x es la cantidad de fósforo adsorbida (mg P/100 g suelo) y C es la concentración de fósforo en el equilibrio (mg P/l). En el caso de las isothermas de adsorción de fosfato construidas en ausencia del anión orgánico (20 y 40 horas), se encontró una dependencia del fenómeno de adsorción con el tiempo de equilibrio. Todavía a las 20 horas de agitación continua no se había obtenido el equilibrio, aunque por razones de conveniencia en la experimentación se tomó ese período como tiempo de equilibrio estándar para las reacciones de adsorción. Los tiempos de equilibrio mayores, que usualmente se utili-

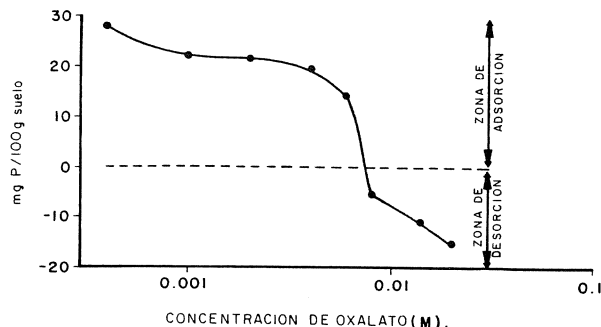


Fig. 2. Efecto de la concentración de oxalato en la adsorción de fósforo. Suelo viboral.

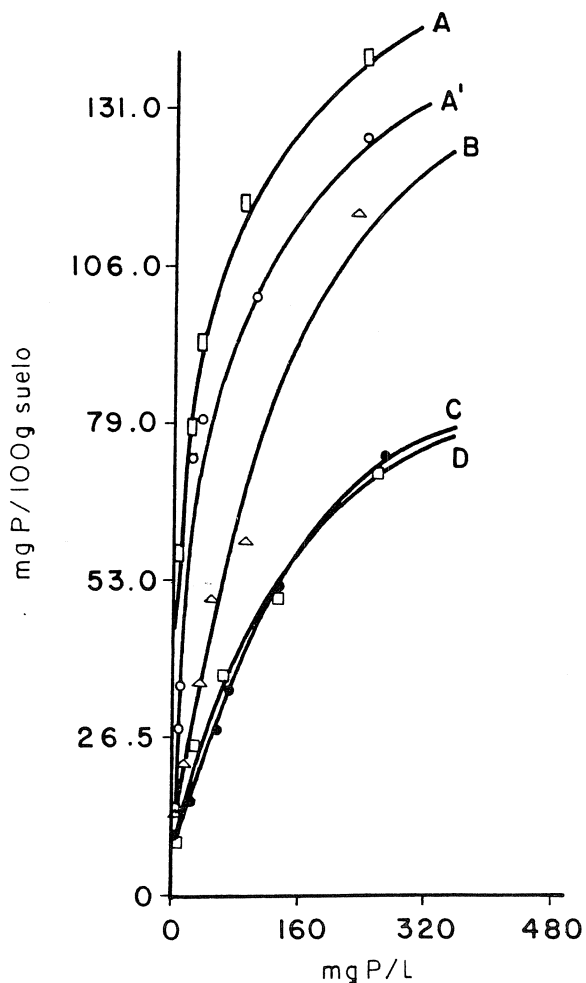
zan en el caso de estudios con suelos tropicales (3, 10), hubiesen complicado el esquema de experimentación. Es de notar que las dos curvas se aproximan bastante en los valores más bajos de P añadido, separándose a medida que incrementa la concentración de P en el equilibrio y por consiguiente el P retenido. Cuando se adsorbe el fosfato en presencia del malato o del oxalato las isothermas de adsorción caen siempre por debajo de las isothermas originales (en ausencia del ácido orgánico). Finalmente, las isothermas obtenidas cuando el ortofosfato se añade conjuntamente o después del malato tienden a confundirse en todo el rango de concentraciones y caen por debajo de las otras isothermas obtenidas. Los resultados presentados corroboran la información de Nagarajah *et al* (11) no obstante que estos autores trabajaron i) a muy bajas concentraciones, tanto de fosfato como del anión orgánico (ácido cítrico 0.0025 M) y ii) con sistemas sencillos (caolinita en lugar de suelos).

En suelos ácidos, el oxalato y el malato tienen un comportamiento similar (Figura 4), excepto en el caso de la adición previa de oxalato seguido por agitación con fosfato, las curvas de adsorción estuvieron por debajo de los resultados obtenidos con la adición simultánea malato-fosfato.

Las isothermas de adsorción obtenidas para el suelo calcáreo analizado (S 16) fueron idénticas a las obtenidas para los suelos ácidos y caolinita (11), exceptuándose un valor anómalo correspondiente a la curva de adsorción de fosfato previa adsorción de malato (Figura 5), en este caso la presencia previa de malato induce más bien una mayor adsorción de fosfato en lugar de un efecto competitivo.

Discusión y conclusiones

Los dos aniones estudiados son capaces de ocupar los sitios de adsorción de fosfatos en las superficies activas de suelos ácidos y calcáreos y por consiguiente, cuando añadidos a un sistema de adsorción, modi-

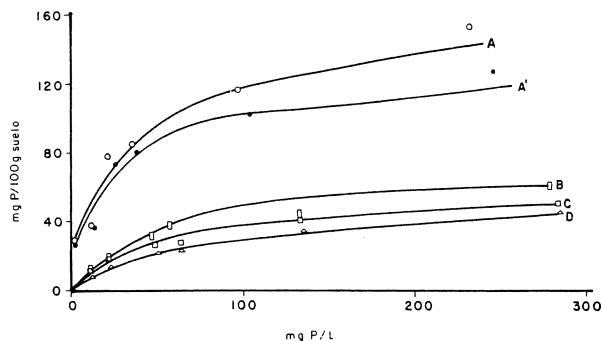


A = ADSORCIÓN DE FOSFATO EN AUSENCIA DE MALATO (40 horas)
 A' = ADSORCIÓN DE FOSFATO EN AUSENCIA DE MALATO (20 horas)
 B = ADSORCIÓN DE FOSFATO SEGUIDO DE ADSORCIÓN DE MALATO
 C = ADSORCIÓN DE FOSFATO Y MALATO SIMULTÁNEAMENTE
 D = ADSORCIÓN DE MALATO SEGUIDO DE ADSORCIÓN DE FOSFATO

Fig. 3. Efectos del malato en la adsorción de fosfato. Suelo mantecal.

fican en forma drástica la isoterma resultante. El desplazamiento de los iones ortofosfato por malato u oxalato no es una simple competencia, de ser así, el orden de adición de las especies iónicas, el cual se encontró que es un parámetro que define con precisión la forma de la isoterma, no afectaría el monto de P adsorbido. Más aún, en el caso de una simple competencia se esperaría que las isotermas, donde se ha añadido el ácido orgánico, se aproximasen más a la forma original a medida que aumentara la concentración de fosfato (11).

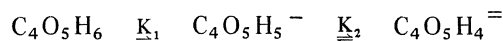
La presencia tanto del ácido orgánico como del ortofosfato afecta la carga neta de la superficie adsorbente, de manera tal que se cumplen las condiciones básicas para que ocurra la adsorción específica, en este caso la adsorción específica de ácidos con disociación incompleta -málico u oxálico- (4).



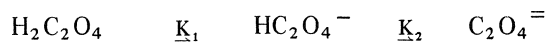
A = ADSORCIÓN DE FOSFATO EN AUSENCIA DE OXALATO (40 horas)
 A' = ADSORCIÓN DE FOSFATO EN AUSENCIA DE OXALATO (20 horas)
 B = ADSORCIÓN DE FOSFATO SEGUIDO DE ADSORCIÓN DE OXALATO
 C = ADSORCIÓN DE FOSFATO Y OXALATO SIMULTÁNEAMENTE
 D = ADSORCIÓN DE OXALATO SEGUIDO DE ADSORCIÓN DE FOSFATO

Fig. 4. Efectos del oxalato en la adsorción del fosfato. Suelo mantecal.

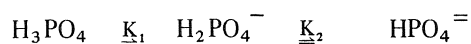
A los pH de experimentación ensayados, de acuerdo con la información presentada en el Cuadro 2, es posible encontrar al ácido málico en sus formas disociada $C_4O_5H_5^-$ y $C_4O_5H_4^{=}$ proveniente de:



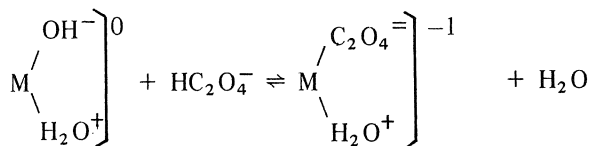
El ácido oxálico a su vez estaría disociado como



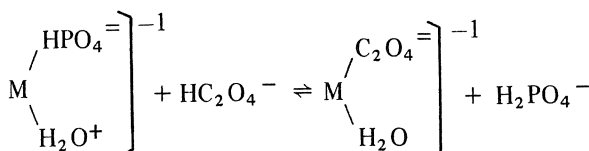
mientras, que el ácido fosfórico sólo se presentaría en las formas iónicas:

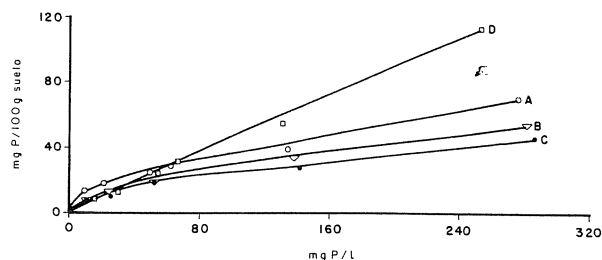


Las formas menos disociada de los ácidos orgánicos ($HC_2O_4^-$ y $C_4H_5O_5^-$) pueden actuar como aceptores y donadores y se adsorben haciendo la superficie más negativa en reacciones del tipo:



También podría el fosfato (p. ej. $H_2PO_4^-$) previamente adsorbido ser desplazado de su sitio de adsorción por el oxianión en una reacción de intercambio aniónico.





A: ADSORCION DE FOSFATO EN AUSENCIA DE MALATO (20 horas)
 B: ADSORCION DE FOSFATO SEGUIDO DE ADSORCION DE MALATO
 C: ADSORCION DE FOSFATO Y MALATO SIMULTANEAMENTE
 D: ADSORCION DE MALATO SEGUIDO DE ADSORCION DE FOSFATO

Fig. 5. Efecto del malato en la adsorción del fosfato. Suelo S-16.

Esta última reacción puede ocurrir cuando ambos aniones se encuentran en el sistema de adsorción, bien añadidos a diferentes tiempos, o simultáneamente.

Tanto el malato como el oxalato se adsorben con mayor especificidad (o más eficientemente) que el ortofosfato, fenómeno ratificado mediante las diferencias encontradas en las curvas de adsorción. Así, cuando el fosfato se añade primero que el anión orgánico, la isoterma original decae (alcanza un plateau a más bajas concentraciones de P añadido), pero esta disminución es mucho más acentuada cuando el ácido orgánico existe previamente en el sistema de adsorción. Dicho en otras palabras, ambos aniones orgánicos desorben más eficientemente el ortofosfato que éste a ellos, corroborando datos preliminares de Nagarajah *et al.* (11) y Flores (1) sobre interacción del citrato con caolinita y suelos ácidos, respectivamente.

El comportamiento anómalo encontrado para la adsorción de malato seguido por la adición de fosfato en el suelo calcáreo (S 16, Figura 5) no tiene una explicación sencilla. Al parecer, debido a las características alcalinas del suelo todas las soluciones emplea-

das fueron tamponadas por encima de su segunda constante de disociación (pK_2 5.05), por lo que el ácido orgánico se encontraba, en una buena proporción, completamente disociado (Cuadro 2). De acuerdo a la hipótesis de Hingston *et al.* (4) las especies aniónicas completamente disociadas, al no presentar protones (que al disociarse hagan la superficie más negativa) no son adsorbidos específicamente, no debiendo tener, la presencia del malato disociado un efecto marcado sobre la adsorción de ortofosfato. El mismo argumento debería ser válido para la adsorción (en el suelo calcáreo) del oxalato cuya última constante de disociación es aún menor (4.27) que la del ácido málico.

Sin embargo, en el caso de la adición de oxalato, una cierta proporción del calcio es acomplejado por el anión orgánico formando oxalato de calcio (con bajo producto de solubilidad) formando un precipitado, excluyendo parte del calcio activo en la fijación del fósforo en suelos calcáreos (9). La evidencia experimental reportada sugiere extender el estudio a un mayor número de suelos calcáreos así como realizar ensayos con algunas fuentes de carbonatos.

Resumen

Se estudia la competencia entre aniones orgánicos (oxálico y málico) y los iones ortofosfato por los sitios de adsorción en suelos tropicales ácidos y calcáreos.

Un conjunto de experimentos en que se combinan la presencia de estos ácidos carboxílicos con adsorción previa y/o simultánea de fosfato indican que: i) tanto el malato como el oxalato se adsorben con mayor especificidad a las superficies activas de los suelos que el ortofosfato, ii) el desplazamiento del fósforo por el anión orgánico no es un simple fenómeno de competencia ya que es afectado, tanto por el orden de adición, como por la concentración del sustrato, iii) el oxalato tiene mayor capacidad para desorber ortofosfato que el anión malato.

Cuadro 2. Constantes de disociación de los ácidos empleados y pH final de los puntos del isoterma de adsorción (fosfato seguido del anión orgánico).

Anión	Constante de disociación			Anión	Suelos usados			
	pK_1	pK_2	pK_3		Mantecal	Q 10	Viboral 9	S-16
Malato	3.46	5.05	—	Malato	pH			
Oxalato	1.27	4.27	—	Oxalato				
Fosfato	2.03	6.77	12.44	Fosfato				
					4.80-5.70	3.80-4.10	4.80-5.00	6.00-8.00
					5.00-5.70	4.00-4.10	5.00-5.70	6.20-8.00

Se presentan las posibles reacciones de adsorción y de intercambio (competencia), tanto del ortofosfato como del malato y del oxalato.

Literatura citada

- 1 FLORES, D. Desorción y adsorción de fosfato en suelos. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Biología. Universidad Central de Venezuela. 1974.
- 2 FOGG, D. N. y WILKINSON, N. T. The colorimetric determination of phosphorus. *Analyst* 83:406-414. 1958.
- 3 FOX, R. L. y KAMPATH, E. J. Phosphate sorption isotherms for evaluating the phosphate requirements of soil. *Soil Science Society of America Proceedings* 34:902-907. 1970.
- 4 HINGSTON, F. J., POSNER, A. M. y QUIRK, J. P. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *Journal Soil Science* 23:177-190. 1972.
- 5 LOPEZ-HERNANDEZ, D. y BURNHAM, C. P. The effect of pH on phosphate adsorption in soils. *Journal Soil Science* 25:207-216. 1974.
- 6 LOPEZ-HERNANDEZ, D. y FLORES, D. La desorción de fosfatos en suelos. Implicaciones fisiológicas en el proceso. *Acta Científica Venezolana* 30:23-35. 1977.
- 7 LOPEZ-HERNANDEZ, D., RODRIGUEZ, J. V., SIEGERT, G. y FLORES, A. D. La desorción de fosfato retenido en suelos ácidos mediante diferentes formas iónicas de los aniones: oxalato, malato y citrato. *Acta Científica Venezolana* 28:138-141. 1977.
- 8 LOPEZ-HERNANDEZ, D. y BURNHAM, C. P. The covariance of phosphate availability with other soil properties in some British and Tropical Soils. *Agrochimica* 22:150-159. 1978.
- 9 LOPEZ-HERNANDEZ, D., FLORES, D., SIEGERT, G. y RODRIGUEZ, J. V. The effect of some organic anions on phosphate removal from acids and calcareous soils. *Soil Science* 128:321-326.
- 10 LOPEZ-HERNANDEZ, D., CORONEL, I. y ALVAREZ, L. Uso de la isoterma de adsorción para evaluar requerimientos de fósforo. I. Isotermas de adsorción de los suelos. *Turrialba* 31:169-180. 1981.
- 11 NAGARAJAH, S., POSNER, A. M. y QUIRK, J. P. Desorption of phosphate from kaolinite by citrate and bicarbonate. *Soil Science Society of America Proceedings* 32:507-510. 1968.
- 12 OBIHARA, C. H. y RUSSELL, E. G. Specific adsorption of silicate and phosphate by soils. *Soil Science* 23:105-117.
- 13 ROTINI, O. T. L'importance de la matière organique pour la productivité des sols dans la région Méditerranéenne au cours de l'histoire. In *Soil Organic Matter Studies* (IAEA Vienna) 2:3-8. 1977.
- 14 TINKER, P. B. y SANDERS, F. E. Rhizosphere microorganisms and plant nutrition. *Soil Science* 119:363-368. 1975.