

## INTERACCION ENTRE SOPORTES NATURALES AMORFOS Y ESPECIES CONTENIENDO N y P: POTENCIALIDAD AGRONOMICA

Vicente Barone<sup>1</sup>, Santiago Schalamuk<sup>1</sup>, María González<sup>1,2</sup>, Lía Botto<sup>1</sup>

1. Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR-CCTLa Plata, FCE- UNLP), 47 y 115, La Plata, Argentina. [barone@quimica.unlp.edu.ar](mailto:barone@quimica.unlp.edu.ar)
2. Instituto de Recursos Minerales (FCNyM-UNLP-CICPBA), 64 y 120, La Plata, Argentina.

La agricultura no-repositiva requiere de la incorporación de nutrientes para mantener la sustentabilidad y productividad del suelo. En ese contexto se han planteado diferentes estrategias de fertilización. La práctica más común es la distribución de las especies requeridas en forma directa sobre los suelos, proceso que no siempre es efectivo debido a las características físicas y químicas del producto empleado. Es común la pérdida por efectos climáticos (solubilización, oxidación, deriva) con consecuencias ambientales y económicas. La presencia de nitratos en aguas subterráneas y la volatilización del  $\text{NH}_3$  en la fertilización con urea así como los procesos de eutrofización debidos al fósforo son claros ejemplos. Con el propósito de evitar estos efectos se pensó en el empleo de aluminosilicatos abundantes y de bajo costo como portadores de las especies activas, analizando las interacciones entre ambos. En ese marco se focalizó la atención en las cenizas procedentes de la erupción del complejo volcánico Puyehue-Cordón Caulle, ocurrida en Chile en junio de 2011, ampliamente dispersas en nuestro país. Se procedió a su caracterización físico-química y su posible modificación química analizando su potencialidad como soporte y vehículo de liberación controlada de dos componentes agronómicos esenciales: nitrógeno y fósforo. La caracterización se realizó mediante análisis químicos ICP-AES-MS, de DRX, por microscopía electrónica (SEM-EDS), espectroscopia FTIR y medidas de superficie.

El material volcánico de granulometría comprendida entre 1,70 y 0,85 mm y densidad  $0,53 \text{ g cm}^{-3}$ , resultó amorfo a los RX en tanto que la composición química mayoritaria indicó contenidos de  $\text{SiO}_2$  entre 69 y 65 % y de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 15 y 13 % (relación  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \sim 0,2$ ) determinados por la técnica de ICP-AES. La composición química de los restantes mayoritarios corresponde a la presencia de hierro, alcalinos y alcalino-térreos, los que expresados como óxidos se encuentran en el siguiente orden  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{O} > \text{CaO} > \text{K}_2\text{O} > \text{MgO}$  (en rangos comprendidos entre 5,32-4,98, 4,97-4,52, 3,05-2,89, 2,45-2,14 y 0,87-0,73 respectivamente). Por microscopía electrónica se observó un material altamente vesiculado, la superficie específica es inferior a  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , con preponderancia de macro-poros y menor presencia de meso-poros. La capacidad máxima de absorción de agua fue determinada realizando un tratamiento térmico inicial a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  y sumergiendo el material en agua durante 24 hs. El porcentaje de absorción se determinó a partir de la diferencia de masa entre los sólidos (húmedo y seco), obteniéndose un resultado de 1 ml de líquido por gramo de material. Este dato fue utilizado para realizar los ensayos de absorción con soluciones de N y P.

La modificación con nitrógeno fue llevada a cabo con soluciones de urea de 5, 15 y 30 % p/v, en un rango de pH 6-7. Por otra parte, la impregnación con fosfato se realizó a partir de ácido ortofosfórico de modo de obtener soluciones de 5, 15 y 30 % p/v (pH $\sim$ 2). Las muestras tratadas se secaron en estufa a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 72 hs. y se caracterizaron mediante FTIR y SEM-EDS. El FTIR resultó de utilidad para la determinación de la urea, en tanto que la microscopía electrónica (SEM-EDS-EDAX) resultó más apropiada para determinar la presencia de P.

Por otra parte, se analizó la desorción de las especies en un medio acuoso, determinando los contenidos de ambos elementos en las soluciones remanentes. La cinética de liberación de ambos elementos fue realizada empleando 50 g de material modificado en contacto con 250 ml agua durante 24 hs. El nitrógeno liberado fue determinado químicamente por el método Kjeldahl en tanto que el fósforo fue determinado por espectrocolorimetría UV-VIS (EPA método 300.1 Cl).

A fin de analizar comparativamente el comportamiento del material como vehículo de N y P, en la Figura 1 se reportan resultados de la retención de ambos elementos, posteriormente al tratamiento en agua durante las primeras 168 hs.

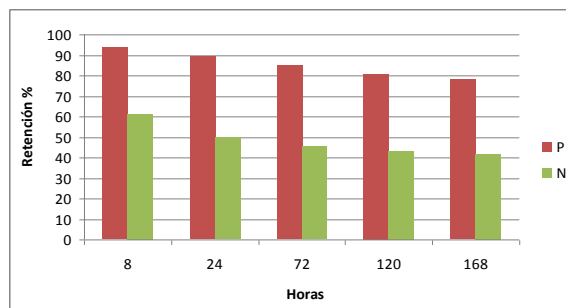


Figura 1: contenidos de N y P (en % de elemento) retenidos por material volcánico impregnado con soluciones al 5 %.

Del gráfico surge que la liberación ocurre en ambos casos en forma progresiva, sugiriendo que la magnitud de la interacción de las especies con el soporte es diferente. Es conocido que los fosfatos se adsorben sobre filossilicatos y óxidos metálicos y que la capacidad de adsorción es altamente dependiente del pH, resultando más efectiva en el rango de pH 3-4, en el que prevalece la especie  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (1). La adsorción de P ocurre sobre sitios activos  $\text{M-OH}$  y  $\text{M-OH}_2^+$  ( $\text{M}=\text{Al}, \text{Fe}$ ), como se ha reportado para suelos volcánicos ricos en Al en los que la relación  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \sim 2-1$  (2). Dicho mecanismo se aplica al presente material, en el que la capacidad de adsorción puede asociarse a la presencia de sitios activos superficiales generados por el medio ácido, en un material estructuralmente desordenado, sugiriendo la formación de complejos de esfera interna (1).

En el sistema urea-ceniza la interacción resulta de menor magnitud, efecto que puede ser atribuido a la ausencia de carga de la especie molecular, con un mecanismo de adsorción posiblemente dominado por la formación de complejos de esfera externa en los que la molécula se encuentra ligada al material mediante enlaces por puente de hidrógeno o eventualmente procesos en los que el Al o Fe actúan como ácidos de Lewis.

En principio los resultados indican que el material volcánico presenta propiedades físico-químicas aptas para su empleo como sustrato macro y meso poroso (retención hídrica, baja densidad, estabilidad química, porosidad), debiendo optimizarse algunas condiciones experimentales que faciliten el suministro adecuado de las especies requeridas para la conservación y productividad de un suelo.

Agradecimientos: este trabajo fue realizado en el marco del PICT2011-2186.

#### Referencias

1. Advances in Agronomy, Acad. Press, Vol-118, Chap 3, 111-176 (2013).
2. R Parfitt, R Furkert Clays and Clay minerals, 28, 328-334 (1980).