

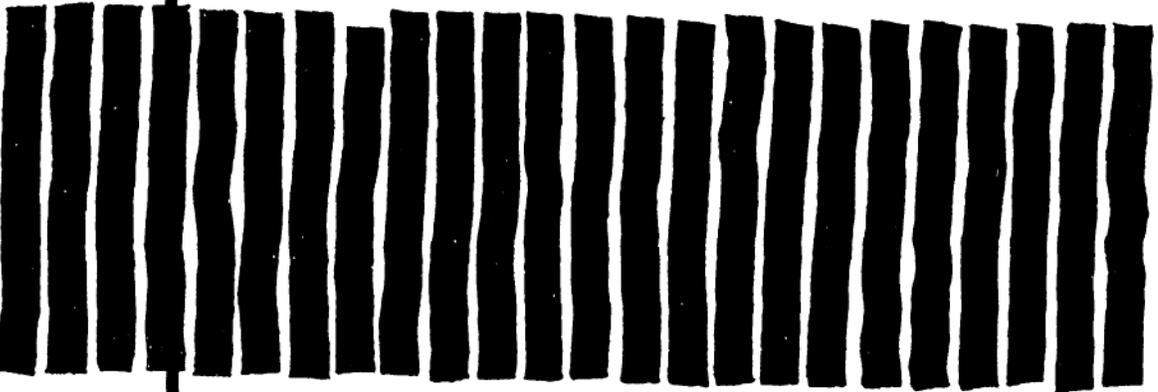
MONOGRAFÍAS DE LA ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS AGRONOMOS



UNIVERSIDAD POLITECNICA
M A D R I D

QUIMICA DEL SUELO Y LOS FERTILIZANTES

Departamento de Biotecnología



INTRODUCCION

La presente monografía versa sobre Química del Suelo y los Fertilizantes y tiene por objeto servir un texto mínimo al alumno durante un trimestre en la asignatura de Química Agrícola.

Parte de los capítulos constituye una mera reorganización de apuntes y notas de clase originalmente escritas por distintos profesores. Otros, en cambio, son transcripciones o resúmenes extraídos de las fuentes que se citan a continuación:

- BEAR, F. 1969. CHEMISTRY OF THE SOIL. American Chemical Society Monograph Series. Van Nostrand Reinhold Co.
- BOLT, G. H. y BRUGGENWERT, M. G. M. 1976. SOIL CHEMISTRY. Basic elements. Elsevier.
- GIESEKING, J. E. 1975. SOIL COMPONENTS. Vols. I y II. Springer Verlag.
- MCLAREN, A. D. y PETERSON, G. H. 1967. SOIL BIOCHEMISTRY. Vol. 1. Marcel Dekker, Inc.
- PRIMO YUFERA, E. y CARRASCO DORRIEN, J. M. 1973. QUIMICA AGRICOLA I. SUELOS Y FERTILIZANTES. Editorial Alhambra.
- TISDALE, S. L. y NELSON, W. L. 1970. FERTILIDAD DE LOS SUELOS Y FERTILIZANTES. Traducida por J. Balasch y C. Piña. Montaner y Simón, S. A. Editores*.
- VAN OLPHEN, H. 1963. AN INTRODUCTION TO CLAY COLLOID CHEMISTRY. John Willey & Sons, Inc.

Es importante, por tanto, reconocer expresamente y agradecer las contribuciones de J. Ortíz, C. Aragoncillo, F. García Olmedo, R. Fdez. de Caleyá, T. Ruíz-Argüeso, G. Cruz, M. Llorca y J. Torrent, particularmente las de este último, quien me ha brindado el libre uso de sus notas y ha leído críticamente el primer borrador de la monografía.

Pilar Carbonero Zalduegui

*Del libro de TISDALE, S. L. y NELSON, W. L. Existe una tercera edición en inglés de 1975.

CONTENIDO

1. LA PLANTA, EL SUELO Y LOS FERTILIZANTES

Introducción

Composición elemental de las plantas

Criterios de esencialidad de los elementos

Elementos esenciales para las plantas superiores

Evaluación de la fertilidad del suelo

Pruebas biológicas

Análisis químicos del suelo

Análisis de las plantas

Abonos o Fertilizantes

2. EL SUELO COMO CAMBIADOR IONICO

Introducción

Complejo de cambio o adsorbente

Adsorbentes inorgánicos

Características estructurales de los filosilicatos

Grupo de la montmorillonita

Grupo de la illita

Grupo de la caolinita

Cloritas

Atapulgita

Interestratos e intergrados

Oxidos y alofano

Adsorbentes orgánicos

Interacciones materia orgánica-filosilicatos

Capacidad de intercambio catiónico (T)

Naturaleza de la capacidad de intercambio catiónico

Determinación de la capacidad de intercambio catiónico y proporción de saturación de base

Formulación cuantitativa del intercambio

Velocidad de intercambio y efecto de la temperatura

Efecto de la dilución y de la T sobre la distribución de cationes

Poder de reemplazamiento de los cationes

Adsorción aniónica

3. EL pH DEL SUELO Y SU CORRECCION

Introducción

Origen de la acidez del suelo

Humus

Alúminosilicatos

Oxidos hidratados

Sales solubles

Anhidrido carbónico

Estado de oxidoreducción

Factores que afectan a la medida del pH del suelo

Relación suelo:agua

Sales solubles

El encalado

Materiales utilizados en el encalado

Razones para encalar los suelos ácidos

Acidificación del suelo

Apéndice: Fundamento de la medida electroquímica del pH en soluciones

4. EL NITROGENO EN EL SUELO

Introducción: El ciclo del nitrógeno en la naturaleza

Formas de nitrógeno en el suelo

Transformaciones del nitrógeno en el suelo

Mineralización del N orgánico

Desnitrificación

Equilibrio N mineral-Norgánico

Reducción del nitrato

Fijación del nitrógeno atmosférico

Retención del nitrógeno iónico en el suelo

Balance del nitrógeno en el suelo

5. ABONOS NITROGENADOS

Introducción

Nitratos naturales

Síntesis del amoniaco

Otros abonos nitrogenados de síntesis

Sulfato amónico

Acido nítrico

Nitrato amónico

Nitrato amónico-cálcico

Nitrosulfato amónico

Nitrato de cal

Urea

Soluciones nitrogenadas

Criterios para la fertilización nitrogenada

6. EL FOSFORO EN EL SUELO

Introducción

El fósforo en la fase sólida

Fósforo en forma inorgánica

Fósforo en forma orgánica

El fósforo en la solución del suelo

Equilibrios homogéneos

Equilibrios heterogéneos

Fósforo lábil

Movimiento del fósforo en el suelo

Consideraciones agronómicas

7. ABONOS FOSFATADOS

Introducción

Obtención de abonos fosfatados

Apatitos

Fosforitas

Minerales de hierro

Tipos de abonos fosfatados

Fosfatos molidos

Superfosfato de cal

Acido fosfórico por vía húmeda

Acido fosfórico por via térmica
Acido superfosfórico
Superfosfato triple
Fosfato bicálcico
Metafosfato cálcico
Escorias de defosforación

Criterios para la fertilización fosfatada

8. POTASIO, CALCIO Y MAGNESIO EN EL SUELO Y EN LOS FERTILIZANTES

Introducción

El potasio

Formas de potasio en el suelo
Interrelación entre el potasio en solución y el potasio de cambio
Retrogradación del potasio
Disponibilidad del potasio del suelo para la planta
Abonos potásicos

El calcio

Formas de calcio en el suelo
Fertilizantes de calcio

El magnesio

Formas de magnesio en el suelo
Fertilizantes de magnesio

9. EL AZUFRE Y LOS OLIGOELEMENTOS EN EL SUELO Y EN LOS FERTILIZANTES

El azufre

Formas del azufre en el suelo
El ciclo del azufre
Movimiento del azufre inorgánico en el suelo
Fertilizantes que contienen azufre

Los oligoelementos

Oligoelementos en el suelo
Disponibilidad de los oligoelementos para las plantas
Hierro
Manganeso
Boro
Zinc
Cobre
Molibdeno

10. LA MATERIA ORGANICA DEL SUELO

Introducción

Composición de la materia orgánica vegetal

Degradación de la materia orgánica

Degradación de la lignina

Origen de los compuestos húmicos

Extracción y fraccionamiento de la materia orgánica del suelo

Complejos húmicos

Acido fúlvico

Humina

Acido húmico

El proceso de "composting"

1. LA PLANTA , EL SUELO Y LOS FERTILIZANTES

INTRODUCCION

El agricultor primitivo aprendió de su experiencia que ciertos suelos dejaban de producir rendimientos aceptables si se cultivaban continuamente, y que el añadir estiércol de animales, o residuos vegetales (particularmente leguminosas) restauraba la fertilidad. Teofrasto (siglos III y IV a. d. c.) recomendaba estercolar las tierras poco productivas, y menciona también cómo los agricultores de Tesalia y Macedonia enterraban cultivos de Vicia faba u otras legumbres con el fin de enriquecer sus tierras.

El uso de fertilizantes minerales o de enmiendas, tal y como se practica hoy en día, no era conocido por los antiguos. Sin embargo, existía la práctica de mezclar suelos de distintas propiedades, lo que contribuía a mejorar su textura y, con ello también, sus propiedades de aireación, retención de agua, etc.

Los primeros estudios sobre nutrición vegetal se remontan al siglo tercero antes de Cristo. Aristóteles, al observar que las plantas crecían en el suelo, dedujo que el material de que las plantas estaban hechas era suelo. Esta idea se aceptó con generalidad hasta que los famosos experimentos de Van Helmont fueron publicados por su hijo cuarenta años después de su muerte.

Van Helmont (1577-1644) plantó una pequeña rama de sauce, que pesaba 5 libras en 200 libras de suelo seco, y lo regó con agua de lluvia durante 5 años. Al final del período, el sauce pesaba 169 libras; como el suelo pesaba solamente dos libras menos que al principio del experimento, Van Helmont concluyó que su árbol estaba hecho de agua. Esta conclusión fué sólo parcialmente correcta, pero la experiencia contribuyó a estimular investigaciones posteriores.

Así en 1699, John Woodward, en Inglaterra, llevó a cabo los primeros experimentos en que las plantas crecían sin suelo con las raíces sumergidas en agua. Observó que éstas sobrevivían durante algún tiempo creciendo en agua de lluvia, crecían mejor en agua del río Támesis y aún mejor en un extracto acuoso de suelo. Como el crecimiento era proporcional a las impurezas que el agua contenía, Woodward concluyó que era la tierra, y no el agua, la base de la vegetación.

Durante los siglos XVII y XVIII, prevaleció la idea de que las plantas estaban formadas por una sola sustancia, pero hacia 1775 Francis Home postuló que probablemente el principio de la vegetación era múltiple. Agua, tierra, sales, aceite y fuego podrían ser los constituyentes de los vegetales. Este investigador realizó una serie de experimentos en tiestos, conducentes a medir los efectos de las distintas sustancias en el crecimiento de las plantas, y llevó a cabo análisis químicos en ellas.

Se llegó a pensar que las plantas tomaban directamente la materia orgánica del suelo la cual constituía su principal nutriente. Esta idea, en cierto modo, estaba corroborada por los análisis químicos que indicaban que plantas y humus contenían esencialmente los mismos elementos. También se creía que las plantas contenían fuego de un modo fijado, o "flogisto".

Joseph Priestley (1795) observó que las ramas de menta purificaban el aire, revertiendo el efecto de la respiración. Más tarde descubrió la existencia del oxígeno. Ingenhousz (1730-1799) demostró que la purificación del aire por las plantas tenía lugar sólo en presencia de la luz y Senebier

(1742-1809), postuló que el incremento de peso del sauce de Van Helmont era debido al aire.

A principios del siglo XIX, Theodore de Saussure demostró que las plantas al respirar absorbían oxígeno y liberaban CO_2 , y que además, en presencia de la luz, absorbían CO_2 y liberaban oxígeno; en ausencia de CO_2 las plantas morían.

De Saussure también, cultivó plantas en agua y en soluciones salinas diluídas, demostrando que en el primer caso apenas incrementaban su contenido en cenizas. Igualmente, demostró la necesidad de nitratos en el medio de cultivo. Además estableció que el suelo proporciona a las plantas cenizas y nitrógeno y que las membranas de las raíces no son meros filtros sino que permiten una entrada más rápida del agua que de las sales. También estableció que el carbono de las plantas procedía del aire, lo cual no fué aceptado inmediatamente por sus coetáneos.

A fines del siglo XIX, Jean Baptiste Boussingault, un químico francés, empleando las cuidadosas técnicas de De Saussure, inició los métodos de experimentación agrícola en parcelas en el campo. Pesaba y analizaba el estiércol que añadía a la tierra y hacía lo mismo con las cosechas que recolectaba. En sus hojas de balance, establecía los elementos nutritivos que procedían de la lluvia, los que procedían de suelo y los que derivaban del aire.

Por esta época, Justus von Liebig (1803-1873), prestigioso químico alemán, contribuyó a desterrar el mito del humus, estableciendo que:

- a) La mayor parte del carbono en las plantas procede del CO_2 atmosférico.
- b) El hidrógeno y el oxígeno proceden del agua.
- c) Los metales alcalinos se necesitan para neutralizar los ácidos que segregan las raíces de las plantas.
- d) Los fosfatos se necesitan para la formación de las semillas.
- e) Las plantas absorben del suelo indiscriminadamente, pero excretan por sus raíces las sustancias que no necesitan.

Liebig pensaba que analizando las plantas y estudiando los elementos que contienen, se podría formular un conjunto de recomendaciones de abonado basadas en estos análisis. Desarrolló la ley del mínimo, que establece que el crecimiento de las plantas está limitado por el elemento presente en menor cantidad, aún cuando los demás estén presentes en cantidades apropiadas. Incluso llegó a fabricar el primer fertilizante inorgánico, que fué un completo fracaso. A pesar de esto, las contribuciones de Liebig para el avance de la agricultura fueron monumentales y se le considera como el padre de la química agrícola.

En 1843, se estableció en Rothamsted (Inglaterra), la primera estación experimental agrícola, cuyos fundadores fueron Lawes y Gilbert. Estos y sus colaboradores demostraron que no todos los principios de Liebig eran correctos y fundaron las bases de la experimentación agrícola moderna.

Establecieron entre otros los siguientes puntos:

- a) Las cosechas requieren fósforo y potasio, pero la composición de las cenizas no es una medida de los requerimientos minerales de las plantas.
- b) Las plantas no leguminosas requieren un suministro de nitrógeno, además del de fósforo y potasio.
- c) La fertilidad de los suelos puede mantenerse durante cierto tiempo añadiendo fertilizantes químicos.

Por estas fechas, los fisiólogos vegetales Julius Sachs y W. Knop utilizando la técnica del cultivo de plantas en solución, fueron descubriendo algunos de los elementos esenciales para el desarrollo de las mismas.

COMPOSICION ELEMENTAL DE LAS PLANTAS

Nutrientes vegetales son aquéllos elementos químicos que en mayor o menor proporción son necesarios, para el desarrollo de las plantas, y que en general éstas toman del suelo por las raíces, si bien la absorción por las hojas tiene también importancia.

Aun cuando los suelos están compuestos mayoritariamente de oxígeno, silicio y aluminio, las plantas que crecen en ellos no reflejan esta composición. Carbono, oxígeno e hidrógeno, constituyen la mayor parte del peso seco de las plantas (80 % de agua), estos elementos provienen del CO₂ atmosférico y del agua del suelo. Les siguen en importancia cuantitativa el nitrógeno, potasio, calcio, magnesio, fósforo y azufre que son absorbidos del suelo.

Al menos 60 elementos químicos distintos han sido detectados en las plantas. Es posible que las raíces de éstas absorban de la solución del suelo cualquier elemento que exista en forma soluble. No obstante, la absorción es selectiva, es decir, no es directamente proporcional a la disponibilidad de nutrientes. Esta selectividad es específica de cada especie vegetal. En la Tabla 1 se muestran los contenidos en tres elementos de distintas plantas, cultivadas en el mismo suelo. Se puede observar cómo las gramíneas tienden a absorber más potasio y menos calcio que las leguminosas. Esta absorción diferencial suele conducir a deficiencia de potasio y a bajo rendimiento de leguminosas en pastos mixtos cereal-leguminosa, a no ser que se abone adecuadamente con potasio.

TABLA 1. Contenido en Calcio, Potasio y Magnesio en las partes aéreas de varias especies vegetales, cultivadas en el mismo suelo (modificado de Newton, 1928)

Especies	Porcentaje del Peso Seco		
	Ca	K	Mg
Girasol	1,68	3,47	0,730
Judías	1,46	1,19	0,570
Trigo	0,46	4,16	0,225
Cebada	0,68	4,04	0,292

CRITERIOS DE ESENCIALIDAD DE LOS ELEMENTOS

Las plantas absorben elementos minerales a partir del suelo, pero la presencia en la planta de un elemento concreto no constituye por sí mismo una prueba de que el elemento sea esencial para su desarrollo. En 1939, Arnon y Stront establecieron tres criterios de esencialidad por los que los elementos han de ser juzgados. Estos criterios son:

1) El elemento debe ser esencial para un crecimiento o reproducción normales, ninguno de los cuales puede ocurrir en su ausencia completa.

2) El requerimiento del elemento debe ser específico, y no puede ser reemplazado sustituyéndolo por otro elemento.

3) El elemento debe actuar directamente dentro de la planta y no simplemente causando que otro elemento sea más fácilmente disponible o simplemente antagonizando un efecto tóxico de otro elemento.

El punto 2 pudiera considerarse demasiado rígido a la luz de experimentos recientes. Así por ejemplo, el cloruro que es necesario para el crecimiento de las plantas superiores, puede ser sustituido por bromuro, si bien a concentraciones mayores. También se sabe que pueden reemplazarse, al menos parcialmente, el calcio por el estroncio, el molibdeno por el vanadio, el potasio por el sodio.

El sodio aumenta los rendimientos de ciertas cosechas tales como remolacha azucarera, remolacha de mesa, apio, etc. pero no puede considerarse esencial según los criterios de Arnon.

Además, debido a que ciertos elementos se requieren en cantidades muy pequeñas (oligoelementos), es muy difícil demostrar positivamente la no esencialidad de un elemento (limitación de la sensibilidad de los métodos de medida). Así, por ejemplo, se ha escrito que si el silicio fuera esencial para las plantas de tomate, las cantidades necesarias serían inferiores a $0,2 \mu\text{g}$ por gramo de peso seco.

La acción directa de un elemento dentro de la planta, se suele demostrar cuando se descubre un proceso metabólico esencial para el cual

el elemento en cuestión es necesario o cuando menos estimulante.

ELEMENTOS ESENCIALES PARA LAS PLANTAS SUPERIORES

A pesar del gran número de elementos encontrados en el suelo, sólo aproximadamente 16 se cree que son esenciales para el crecimiento de las plantas. En la Tabla 2, aparecen estos 16 elementos y la concentración media considerada adecuada para las plantas. Se suelen dividir en dos grupos: los macronutrientes necesarios en grandes cantidades, y los micronutrientes u oligoelementos necesarios en muy pequeñas cantidades

Entre los macronutrientes se incluyen carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, fósforo, calcio, azufre, potasio y magnesio. Los micronutrientes incluyen cloro, hierro, manganeso, boro, zinc, cobre y molibdeno.

Si bien la mayoría de las plantas superiores parecen requerir solamente los elementos de la Tabla 2, ciertas especies requieren además otros. Así, algunas especies desérticas que crecen en suelos salinos requieren sodio; el silicio, que probablemente esté presente en todas las plantas, es particularmente abundante en las gramíneas; el aluminio, al igual que el silicio, se encuentra en la mayoría de las especies vegetales y estimula el crecimiento. El cobalto es requerido por ciertas leguminosas para la fijación simbiótica del nitrógeno atmosférico, pero estas plantas prosperan sin cobalto si se les proporciona una cantidad apropiada de nitrógeno.

De la cantidad total de nutrientes en el suelo, la mayor parte es nativa, es decir, proviene de la roca madre. El resto, proviene del abonado, precipitaciones, agua freática, aportes eólicos, etc.

De los nutrientes del suelo, solamente una fracción está en forma asimilable por las plantas. Esta comprende, cationes en la solución del suelo o en el complejo de cambio, y aniones en solución o débilmente adsorbidos. La facilidad de asimilación varía de unas formas de compuestos a otras.

TABLA 2. Elementos esenciales para las plantas superiores (Modificado de Stout)

Elemento	Forma disponible para la planta	Concentración en los tejidos		Número relativo de átomos comparado con molibdeno
		referido a peso seco	%	
		ppm		
Macroelementos				
Hidrógeno	H ₂ O	60.000	6	60.000.000
Carbono	CO ₂	450.000	45	35.000.000
Oxígeno	O ₂ , H ₂ O, CO ₂	450.000	45	30.000.000
Nitrógeno	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	15.000	1,5	1.000.000
Potasio	K	10.000	1,0	250.000
Calcio	Ca	5.000	0,5	125.000
Magnesio	Mg	2.000	0,2	80.000
Fósforo	H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻	2.000	0,2	60.000
Azufre	SO ₄ ²⁻	1.000	0,1	30.000
Microelementos				
Cloro	Cl ⁻	100	0,010	3.000
Boro	BO ₃ ⁻ , B ₄ O ₇ ²⁻	20	0,002	2.000
Hierro	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	100	0,010	2.000
Manganeso	Mn ²⁺	50	0,005	1.000
Zinc	Zn ²⁺	20	0,002	300
Cobre	Cu ⁺ , Cu ²⁺	6	0,0006	100
Molibdeno	MoO ₄ ²⁻	0,1	0,00001	1

El paso de un nutriente de una forma difícilmente disponible (o no disponible) para la planta a una disponible, se denomina liberación ó movilización (compuestos inorgánicos) y mineralización (compuestos orgánicos). El paso inverso se denomina inmovilización (compuestos orgánicos) o fijación (compuestos inorgánicos).

En la utilización agronómica de un suelo se debe procurar mantener un nivel de disponibilidad de nutrientes, tal que se obtenga un rendimiento óptimo (no necesariamente un rendimiento máximo), es decir, que se equilibren las pérdidas (extracción por la planta, lavado, erosión, etc.) con adiciones de abonos.

El contenido en nutrientes utilizables por las plantas puede ser evaluado en muchos casos de forma aproximada por métodos de laboratorio que necesitan ser correlacionados con experimentos de tiesto o mejor de campo, en que se midan rendimientos de la cosecha.

EVALUACION DE LA FERTILIDAD DEL SUELO

La cantidad de un nutriente vegetal existente en el suelo en forma disponible para las plantas, se puede estimar por métodos directos o indirectos.

Los métodos directos tratan de evaluar la cantidad real de nutriente absorbible por las plantas. Los indirectos se basan en estudiar las respuestas de las plantas a aplicaciones variables de un determinado nutriente.

La caracterización rápida de la fertilidad de un suelo se hace normalmente utilizando un agente químico, para extraer el nutriente a partir del suelo. La elección del agente extrayente es crucial; así, un ácido concentrado extraerá del suelo más cantidad de nutriente que la que extraiga la planta, y habrá que utilizar un ácido diluído, agua, una sal, una base, etc. La validez de un método químico se basa en la existencia de una correlación entre los datos químicos y los de los métodos directos o indirectos; cuanto más alta sea la correlación entre ambos, tanto más útil será el método químico de

ensayo.

Entre los métodos indirectos merece mencionarse el de Mitscherlich y entre los métodos directos es clásico el de Neubeuer. Ambos son métodos biológicos que utilizan directamente plantas.

No suelen ser demasiado útiles los métodos visuales de evaluación de carencias minerales en las plantas ya que cuando los síntomas aparecen, suele haber ocurrido ya una reducción considerable en los rendimientos de la cosecha (hasta un 50 %).

Pruebas biológicas

La medida del crecimiento de las plantas en un suelo constituye la prueba definitiva de evaluación de la fertilidad de ese suelo.

Los experimentos de campo ("field-plot") tienen la desventaja de ser lentos y caros. Se selecciona un tratamiento que se asigna al azar a una de las parcelas del campo de experimentación (una replicación). Se utilizan varias replicaciones de cada tratamiento. Cuando se realiza un número estadísticamente apropiado de ensayos en suelos bien caracterizados, las recomendaciones de fertilización basadas en tales estudios pueden ser extrapoladas a otros suelos de características similares.

El cultivo en tiestos de Mitscherlich, es un método indirecto que requiere menor cantidad de tierra. Se utilizan plantas de avena hasta madurez, cultivadas en tiestos con seis libras de tierra cada uno. A ciertos tiestos se les abona con nitrógeno y fósforo, a otro lote con nitrógeno y potasio y a otro lote con nitrógeno, fósforo y potasio. Los rendimientos obtenidos con fertilizaciones parciales (N-P, N-K, etc.) se expresan como porcentaje de la fertilización completa (N-P-K), ya que el crecimiento en el primer caso será proporcional a la cantidad del tercer elemento proporcionado por el propio suelo. El crecimiento vegetal aumenta al añadir más cantidad del elemento limitante pero no en proporción directa. El incremento del crecimiento con cada adición sucesiva es cada vez menor y obedece, según Mitscherlich a la ecuación:

$$dy/dx = (A-y) C$$

siendo: dy = aumento en rendimiento al incrementar en dx el elemento nutriente.

A = rendimiento máximo posible.

y = rendimiento obtenido al añadir x de factor de crecimiento.

C = constante de proporcionalidad: 0,122 para nitrógeno; 0,60 para el fósforo y 0,40 para el potasio.

La falta de constancia del factor C , que varía según el tipo de cosecha y las condiciones climáticas, es una de las críticas presentadas a la ecuación de Mitscherlich.

En el método de Neubauer, que es un método directo, se plantan 100 semillas (centeno, arroz, etc) en una mezcla de 100 gramos de suelo y 50 gramos de arena. A las dos semanas desde la emergencia, se recogen las plántulas y se analizan, incluyendo raíces. De las cantidades de nutrientes analizados en las plantas (fósforo, potasio, etc.) se deducen las que había en el suelo.

La gran densidad de plantación de este método, hace que las raíces penetren por todas las partes del suelo y lo agoten en poco tiempo. Además, es norma realizar la plantación varias veces si se quiere extraer totalmente un nutriente dado.

La interpretación del test de Neubauer es difícil y en general, sobreestima la disponibilidad del elemento. Durante el experimento se da una exploración intensa del suelo por las raíces, debido a la gran densidad radicular. Esta densidad no suele darse en los cultivos normales en el campo. Además el grado de disponibilidad de un nutriente en el suelo no es solo función del suelo sino también de la planta. En este método, también se elimina la condición física del suelo pues se añade arena al mismo. La estructura del suelo es un factor importante en la facilidad con que las raíces penetran en el mismo. Esta facilidad de penetración es crucial cuando se trata de elementos relativamente inmóviles ó para aquéllos en que la solubilidad es

función de las condiciones rédox.

A pesar de estos inconvenientes, el test de Neubauer se correlaciona bien con las pruebas de campo.

Otras pruebas biológicas utilizan microorganismos en lugar de plantas superiores para extraer los elementos minerales del suelo. Estos métodos microbianos fueron útiles en determinaciones de oligoelementos, cuando el análisis químico de los mismos era aún penoso. En estos métodos, los microorganismos se inoculan en una mezcla de suelo y de un medio sintético en que no aparece el elemento que se estudia. En estas circunstancias, el crecimiento microbiano es función de la disponibilidad del nutriente en el suelo.

El pionero en este campo fué Winogradsky que utilizó cultivos de Azotobacter, bacteria fijadora de nitrógeno atmosférico, en la determinación de molibdeno en un suelo, oligoelemento que es imprescindible para la fijación. También se ha utilizado esta misma bacteria en las determinaciones de fósforo, potasio y calcio. El crecimiento se mide por el conteo de colonias bacterianas al cabo de un tiempo fijo de incubación.

También se ha utilizado el hongo Aspergillus niger para determinar fósforo, potasio y ciertos oligoelementos. En este caso el crecimiento se evalúa por el peso seco final del micelio.

Análisis químicos del suelo

Hacia finales del siglo XIX se iniciaron en gran escala los análisis químicos del suelo, utilizando soluciones que extraían la casi totalidad de elemento nutriente del mismo. La idea en que se basaban estas determinaciones era, que la cantidad total de un nutriente en el suelo podría dar información sobre su disponibilidad para las plantas. Más tarde, se evidenció que la correlación elemento total-elemento disponible no siempre se daba, y se buscaron agentes químicos suaves que sólo extrajeran la parte del nutriente más fácilmente soluble. Los resultados de éstos últimos tipos de análisis químicos se correlacionan mejor con los resultados de las experiencias de

campo.

Hubo un tiempo en que se pensaba que las raíces de los vegetales excretaban ácidos orgánicos capaces de solubilizar los distintos elementos minerales presentes en el suelo, lo cual llevó a la utilización de ácidos orgánicos como disolventes en los análisis de los suelos.

Un factor importante es el pH de la solución. Ciertos autores opinan que la extracción ha de hacerse al pH del suelo. Por esta razón se han utilizado disolventes ácidos orgánicos tamponados al pH del suelo (Acético-Acetato Amónico, pH 4,8; Acido láctico-Lactato Amónico pH 3,75) ó simplemente agua.

En la actualidad se utilizan con más frecuencia soluciones alcalinas (Bicarbonato sódico - Hidróxido sódico, pH 8,5) ya que se ha demostrado que las raíces no segregan ácidos orgánicos y que, por el contrario, actúan como intercambiadores iónicos (cationes de la solución por H^+ , y aniones por OH^- ó HCO_3^-). También se utilizan resinas de cambio iónico en la extracción ya que así se simula el efecto de las raíces.

El nitrógeno del suelo, por encontrarse predominantemente en la fracción orgánica, se determina de un modo especial. Para que el Norgánico se haga disponible para las plantas, la materia orgánica ha de mineralizarse debido a la acción microbiana (amonificación, nitrificación). La velocidad a que transcurre la mineralización depende esencialmente de factores climáticos (humedad, temperatura, etc.).

Para determinar la disponibilidad potencial de nitrógeno en un suelo, se suele analizar para contenido en NO_3^- después de incubar la muestra a temperatura y humedad apropiadas, llevando como control otra muestra sin incubar. Otro procedimiento, se basa en tratar el suelo con un oxidante suave y hacer a continuación la determinación de nitratos.

Para evaluar el potasio o el magnesio disponible para la planta, se determina el potasio de cambio, mediante extracción con acetato amónico 1N ó con $CaCl_2$ 0,1 N.

El fósforo se determina por extracción acuosa ó por extracción con una resina de cambio iónico. En este último método el fosfato adsorbido por la resina se recupera por tratamiento con un electrolito (NaCl).

Análisis de las plantas

Este tipo de análisis se basa en que la cantidad de un elemento dado en la planta, es un reflejo de la disponibilidad del mismo en el suelo. Sin embargo, cuando un elemento concreto escasea y el crecimiento de la planta queda limitado, los otros elementos pueden acumularse en la célula y tienden a dar valores altos en los análisis, independientemente de su disponibilidad en el suelo.

Se suele definir como "nivel crítico" de un elemento, el contenido del mismo por debajo del cual, el rendimiento o comportamiento de una cosecha deja de ser adecuado. El nivel crítico de un elemento varía con las proporciones de los otros elementos. En maíz, se considera como nivel crítico para el fósforo, un 0,33 % aproximadamente, medido en la primera hoja por debajo de la primera mazorca y opuesta a ella.

Los análisis que se realizan en los tejidos vegetales suelen ser de dos tipos: pruebas rápidas de campo o análisis más completos de laboratorio.

En las pruebas rápidas de campo, generalmente, un poco de jugo celular, obtenido por prensado, se transfiere a papel de filtro, al cual se añaden unas gotas del reactivo apropiado. Se obtienen así valores semicuantitativos para nitrógeno, fósforo y potasio, y el status de la planta en relación con los nutrientes principales se obtiene en aproximadamente un minuto.

La parte vegetal a analizar depende de que el elemento que se investigue sea translocable o no. Así, en cuanto el suministro de nitrógeno disminuye, las partes más altas son las primeras en dar un contenido bajo en nitratos. En el caso de fósforo y potasio ocurre lo contrario, las partes más bajas son las primeras en mostrar la deficiencia. Sin embargo, han de analizarse hojas totalmente desarrolladas evitándose las excesivamente jóvenes y las excesivamente viejas. El período crítico para llevar a cabo estos

análisis suele comprender desde la floración hasta el principio de la fructificación, período en que la utilización de nutrientes está en su máximo.

Los análisis más precisos, realizados en laboratorios, suelen abarcar a la planta entera o preferentemente al tejido verde (análisis foliar). Las técnicas espectrográficas están sustituyendo rápidamente a los métodos químicos tradicionales, lo que ha acortado considerablemente el tiempo de ensayo y ha aumentado el número de elementos determinables simultáneamente.

Resumiendo, basándonos en los datos de los análisis de plantas, en los de análisis del suelo y en los de las pruebas biológicas con plantas superiores, se pueden hacer recomendaciones razonables de fertilización de los suelos. Sin embargo, esto pudiera ser demasiado simplista y habrá que tener en cuenta otros factores, como por ejemplo:

- a) La posibilidad de pérdidas por lixiviación.
- b) La posibilidad de fijación de ciertos elementos por el suelo en forma no disponible para las plantas.
- c) La distinta eficiencia de las plantas en la absorción de minerales.

ABONOS O FERTILIZANTES

Aun cuando los elementos nutrientes vegetales se encuentran en mayor o menor cantidad en los suelos, su extracción por las cosechas, sobre todo en zonas de Agricultura intensiva y con variedades de grandes rendimientos, hace imprescindible restituir, parte de ellos al menos, en forma de fertilizantes.

Dentro de los elementos minerales del grupo de los macroelementos, se consideran nutrientes principales Nitrógeno, Fósforo, Potasio y nutrientes secundarios Calcio, Magnesio y Azufre.

Se entiende por abono o fertilizante toda sustancia mineral u orgánica que lleva consigo uno o varios nutrientes principales indispensables para

el desarrollo de las plantas, en forma asimilable o transformable en asimilable.

La riqueza de los abonos se expresa por sus tres nutrientes principales en la forma de N, P_2O_5 y K_2O . En algunos países existe actualmente la tendencia a expresarla en forma más homogénea, por sus elementos simples: N, P y K.

Los abonos se clasifican por su origen en:

a) Orgánicos, es decir, productos cuya materia procede de los reinos animal o vegetal y contiene uno o varios nutrientes principales.

b) Minerales, es decir, productos procedentes del reino mineral o de cenizas, obtenidos o preparados por medios químicos, físicos o por ambos.

Los abonos minerales, a su vez, se clasifican en simples y compuestos:

a) Abonos simples son los que contienen un solo nutriente principal N, P, K, aunque formen parte de ellos otros nutrientes secundarios o microelementos.

b) Abonos compuestos son productos que contienen por lo menos dos nutrientes principales en forma asimilable por las plantas.

Dentro de los abonos compuestos cabe hacer las siguientes distinciones:

Abonos mezclados: Son aquellos que, conteniendo más de uno de los tres nutrientes principales: N, P, K, se obtienen por mezcla mecánica de abonos simples, en general bajo forma sólida, con o sin uso de agua o vapor para su granulación.

Abonos complejos: Son los que contienen más de uno de los tres nutrientes principales y son obtenidos por combinación química por un proceso de reacción química distinta de la simple adición de vapor o de agua para su granulación.

En algunos países no se incluyen a los abonos de mezcla dentro de los abonos compuestos, quedando éstos reducidos a los que se han definido

anteriormente como complejos.

Por su presentación los abonos minerales puede clasificarse en sólidos, líquidos y gaseosos.

Los abonos minerales sólidos pueden presentarse bajo forma de polvo, cristales o gránulos (perlas, perdigones, etc., según el procedimiento seguido). Se expenden a granel o ensacados (yute, plástico); actualmente se está empezando a extender el uso de "containers".

Los abonos líquidos o soluciones fertilizantes se obtienen por solución de abonos sólidos o por dilución de algunas fases intermedias de la fabricación de éstos.

En Estados Unidos se han desarrollado las técnicas de abonos en suspensión que son productos fluidos que contienen pequeñas partículas de materias fertilizantes en suspensión en soluciones saturadas de abonos.

Los abonos gaseosos se limitan al amoníaco anhidro, que es el abono de mayor riqueza, el cual es gaseoso en condiciones normales.

2. EL SUELO COMO CAMBIADOR IONICO



INTRODUCCION

El suelo es aquella parte de la corteza terrestre expuesta a la atmósfera y a la influencia biótica. Está compuesto por materias minerales aportadas por la corteza terrestre y materias orgánicas procedentes de los seres vivos.

El suelo es un sistema natural, complejo y dinámico. Su conocimiento científico y su manipulación tecnológica implican la confluencia de diversas disciplinas, tales como la Mineralogía, la Geología, la Física, la Química, la Microbiología, la Bioquímica, la Fitotecnia, la Resistencia de Materiales, etc., cada una de las cuales enfoca el sistema desde una óptica distinta y contribuye en distinta medida a su conocimiento integral.

Es indudable que a cada óptica corresponde una visión parcialmente distinta del sistema. Así, el microbiólogo lo verá como un sustrato microbiano, el bioquímico como un tejido en el que ocurren procesos metabólicos interrelacionados, el geólogo como un conjunto de minerales en evolución lenta, el físico como un sistema poroso más o menos fluido etc. ¿Cual es la contribución de la Química en este contexto? Hay que empezar por señalar que dicha contribución tiene lugar a diversos niveles. Por un lado, buena parte de las disciplinas a que hemos hecho alusión tienen una base química y, por otro, la dinámica del suelo a corto plazo, que es la que más directamente interesa al fitotécnico, es más fácilmente objetivada en términos químicos. Es cierto que la descripción química del suelo, por completa que ésta sea, no es, hoy por hoy, un diagnóstico directo de su "status" nutricional y que, por tanto, su fertilidad no es expresable en términos exclusivamente químicos. Extremando

el razonamiento, podría decirse que los datos analíticos no tienen más valor predictivo que el que le confieren correlaciones empíricas preestablecidas entre dicho tipo de datos y los correspondientes a comportamiento y rendimientos de las cosechas. Esto no quiere decir que, a posteriori, dichas correlaciones no sean explicables en función de mecanismos químicos. Por estas razones, es nuestra opinión que, en un sentido estricto, el concepto de fertilidad desborda el ámbito de la química y cae más bien, por su naturaleza operativa, dentro del de la Fitotecnia.

Dentro de los procesos químicos a corto y medio plazo que más directamente inciden sobre la capacidad del suelo para soportar el desarrollo de las plantas, están las transformaciones microbianas de la materia orgánica y las reacciones de intercambio iónico que tienen lugar entre sedes cargadas eléctricamente de los componentes activos de la fase sólida y la fase líquida. Es sobre este último aspecto, es decir, sobre el suelo como cambiador iónico, sobre el que fijaremos nuestra atención en el presente capítulo.

COMPLEJO DE CAMBIO O ADSORBENTE

El término complejo de cambio se utiliza en la literatura francesa y en la mayor parte de la española para referirse a los materiales sólidos del suelo implicados en las reacciones de intercambio iónico. El término adsorbente se usa preferentemente en la literatura inglesa.

La reacción de intercambio iónico en el suelo se refiere al proceso reversible mediante el cual se intercambian cationes y aniones entre fases sólida y líquidas, y entre fases sólida próximas.

En opinión de Marshall, la reacción de intercambio catiónico en el suelo es la segunda por su importancia en la Naturaleza y solamente es superada por el proceso de fotosíntesis realizado por las plantas verdes.

Si se permite un paralelismo, el complejo de cambio es a dicha reacción lo que los cloroplastos son a la fotosíntesis.

Si bien se pueden cultivar plantas artificialmente en un medio desprovisto de complejo de cambio (cultivos hidropónicos) la agricultura de nuestros días y la fertilidad de los suelos dependen en gran parte de la capacidad de los mismos de adsorber en forma intercambiable un gran número de nutrientes que de otra forma se lavarían con aguas de lixiviación fuera de la zona radicular del suelo.

Vamos a describir la naturaleza y propiedades de los materiales del suelo que integran el complejo de cambio del mismo para terminar haciendo referencia a sus interacciones.

ADSORBENTES INORGANICOS

Los principales materiales inorgánicos responsables de la capacidad de intercambio iónico de los suelos son: los filosilicatos, los óxidos minerales (incluyendo el alofano) y varias combinaciones de filosilicatos y óxidos minerales (tales como montmorillonita o vermiculita con capas de hidróxidos parcialmente neutralizados de Al y Fe, o caolinita con revestimientos de óxido férrico)

Características estructurales de los filosilicatos

Los dos principales elementos estructurales de los filosilicatos son la capa de silicio-oxígeno, formada por asociación bidimensional de tetraedros, y la capa de aluminio- o magnesio-oxígeno-hidroxilo, formada por asociación bidimensional de octaedros. Dichas capas se superponen de diversas maneras en los distintos minerales.

En las capas del primer tipo, los átomos de silicio se coordinan con cuatro átomos de oxígeno, que se sitúan con respecto al silicio como los vértices de un tetraedro regular con respecto a su centro (Figura 1-a). En la capa, tres oxígenos de cada tetraedro son compartidos por tres tetraedros adyacentes, mientras que el cuarto apunta hacia abajo según se representa en la Figura 1-b. En las Figuras 1-c y 1-d se representan proyecciones de la distribución espacial descrita y se puede apreciar los característicos anillos de seis átomos. Este tipo de capa se designa también capa tetraédrica o capa silícea.

En las capas de Al-, Mg-O-OH, el Al^{3+} ó el Mg^{2+} se coordinan con seis O u OH, situándose como los vértices de un octaedro con respecto a su centro (Figura 2-a). Oxígenos de un octaedro pueden ser compartidos por los adyacentes formando de esta forma una capa (Figura 2-b). Los átomos de oxígeno y los grupos hidroxilo se sitúan en planos paralelos entre los cuales se sitúan los Al ó Mg. La proyección de la capa (Figura 2-d) muestra que los oxígenos y hidroxilos forman hexágonos altamente empaquetados. Este tipo de capa recibe los nombres de capa octaédrica, capa de brucita (con Mg) o de gibbsita (con Al).

La análoga simetría e idénticas dimensiones de las capas octaédrica y tetraédrica permite que compartan átomos de oxígeno.

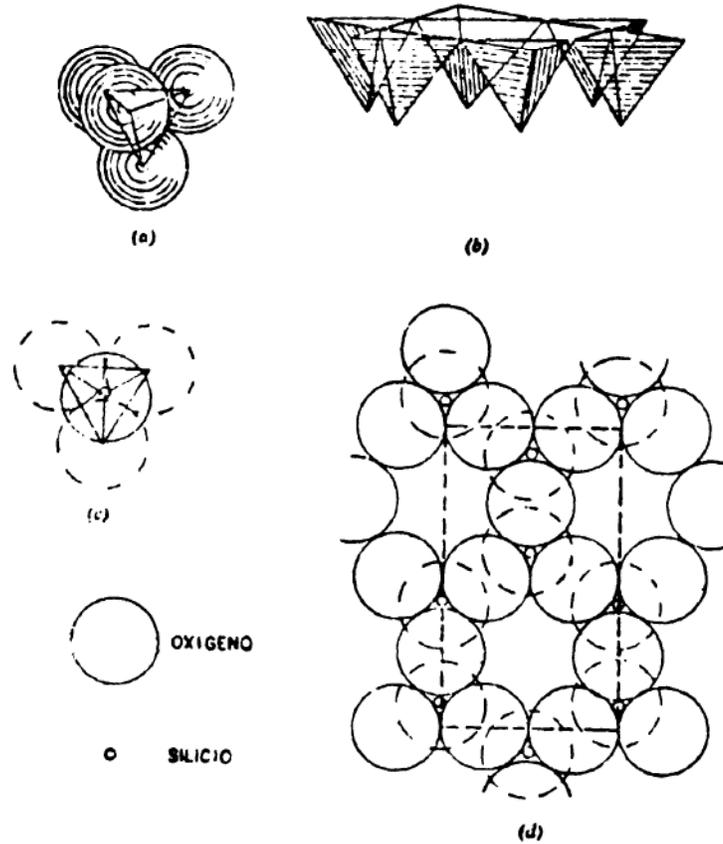


FIGURA 1. Estructura de la capa tetraédrica. a) Distribución tetraédrica de Si y de O. b) Perspectiva de la unión de tetraedros. c) Proyección del tetraedro en el plano de la lámina. d) Vista superior de la capa tetraédrica (rectángulo de rayas: área de la célula unitaria).

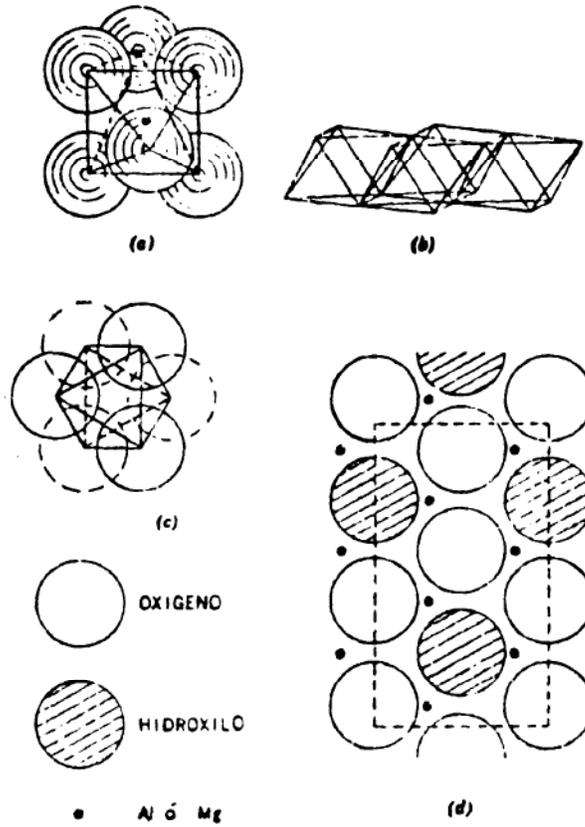


FIGURA 2. Estructura de la capa octaédrica. a) Distribución octaédrica de Al ó Mg con O u OH. b) Perspectiva de la unión de octaedros. c) Proyección del octaedro en el plano de la lámina. d) Vista superior de la capa octaédrica (rectángulo de rayas: área de la célula unitaria).

Los oxígenos no compartidos de la capa tetraédrica (proyectados hacia abajo en la Figura 1-b) pueden ser compartidos con la capa octaédrica. Esto puede ocurrir entre una capa silíceas y otra de alúmina en los llamados minerales de dos capas o entre una de alúmina o magnesia y dos silíceas en el caso de los llamados minerales de tres capas. Se denomina capa unitaria al conjunto de dos o tres capas fundidas que acabamos de describir.

En la capa unitaria se repiten lateralmente unidades estructurales que se representan en las Figuras 3 y 4. Las dimensiones de estas unidades estructurales han sido obtenidas por difracción de rayos X. La distancia entre un plano dado de una capa unitaria y el plano homólogo de la siguiente se denomina espaciamiento 001, basal, ó C. Este espaciamiento es extraordinariamente importante, ya que permite distinguir fácilmente, por difracción de rayos X, los minerales de dos capas (espaciamiento C 7.1-7.2 Å) de los de tres (al menos 9.2 Å).

Puede observarse que en las unidades estructurales representadas en las Figuras 3 y 4 todas las valencias están saturadas y son, por tanto, redes cristalinas eléctricamente neutras. Estas estructuras ideales corresponden a minerales que realmente se encuentran en la naturaleza.

La estructura de tres capas representada en la Figura 3, corresponde al mineral pirofilita. Por tener ocupadas por Al trivalente dos de las tres posibles posiciones octaédricas, esta estructura se denomina dioctaédrica. Si las tres posibles posiciones octaédricas están ocupadas por Mg divalente, la estructura se denomina trioctaédrica y corresponde al mineral talco.

Los minerales pirofilita y talco están constituídos por paquetes de las capas unitarias descritas, que se asocian por fuerzas de van der Waals, que son mucho más débiles que las fuerzas de valencia que unen a los elementos de la capa unitaria entre sí. Esto explica la fácil exfoliación de estos minerales. Sin embargo los mencionados minerales no se desintegran de forma natural hasta el tamaño característico de las arcillas, por lo que no se clasifican como tales sino como minerales tipo mica.

Sin embargo, la estructura de estas micas y de otras análogas son los prototipos de las arcillas de tres capas de los grupos de la montmorillonita y de la illita. Estas arcillas se diferencian de los prototipos por sustituciones aleatorias de otros átomos en la red cristalina, lo que no quiere decir que se originen efectivamente a partir de esos minerales.

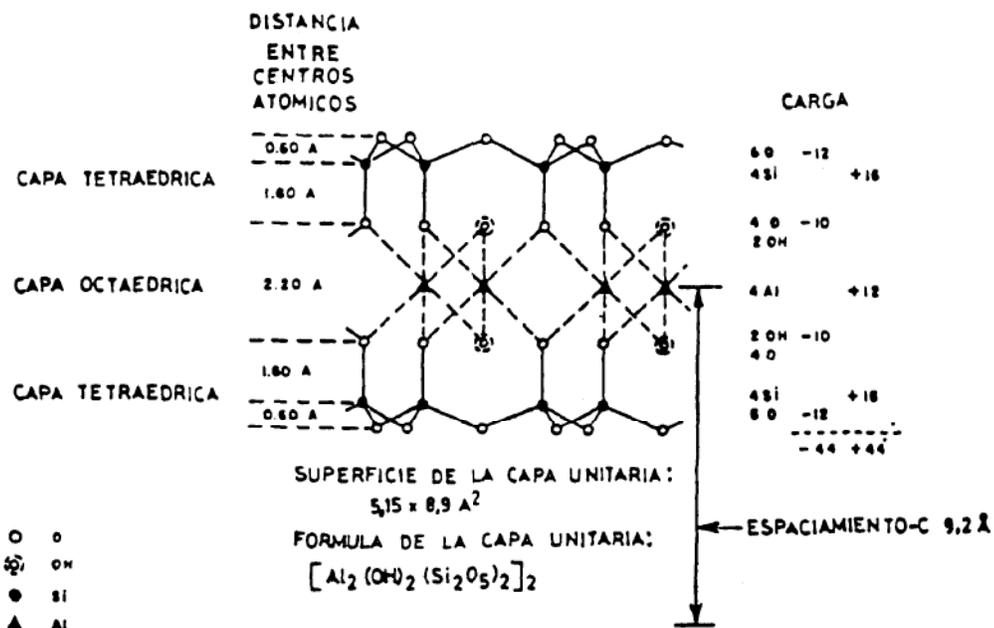


FIGURA 3. Distribución atómica de la capa unitaria de un mineral de tres capas (tipo pirofilita)

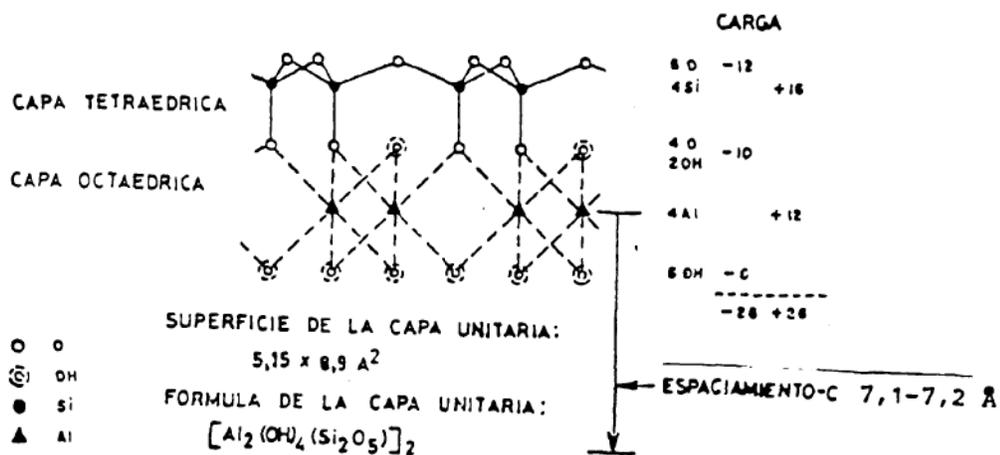


FIGURA 4. Distribución atómica en la capa unitaria de un mineral de dos capas (tipo caolinita)

Las arcillas del grupo de la caolinita son minerales de dos capas, del tipo representado en la Figura 4, en los que hay relativamente pocas sustituciones por otros átomos.

A continuación se describirán estos tres grupos principales de arcillas, así como dos grupos adicionales, el de las cloritas y el de las atapulgitas. También se hará referencia a los interestratos y los intergrados.

Grupo de la montmorillonita

Este grupo está constituido por minerales expansibles de tres capas, que presentan las siguientes sustituciones con respecto a los prototipos pirofilita y talco.

a) En las capas tetraédricas, el Al trivalente reemplaza en parte a Si tetravalente. b) En la capa octaédrica, el Al puede ser reemplazado por Mg^{2+} ; sin que se llegue a ocupar la tercera posición vacante (ver Figura 3), o también ser sustituido por otros átomos tales como Fe, Cr, Zn, Li etc. Esto se suele llamar sustitución isomórfica debido a que, dado el pequeño tamaño de los substituyentes, no se producen cambios de la disposición cristalina. Al poseer menor valencia los átomos substituyentes que los substituidos, la sustitución da lugar a un exceso de carga negativa en la red cristalina (defecto de cargas positivas) que es compensada por la adsorción de cationes en la superficie.

Cuando los minerales de este tipo se ponen en contacto con agua o con vapor de agua, las moléculas de agua penetran entre las capas unitarias y tiene lugar un hinchamiento o expansión intracristalina que aumenta el espaciamiento basal a valores de 12.5-20 Å, dependiendo del tipo de arcilla y del tipo de catión adsorbido. Se obtiene una configuración más o menos estable distinta según que se intercalen de 1 a 4 capas monomoleculares de agua. El hinchamiento intercristalino puede llegar a doblar el volumen de la arcilla seca.

La presencia de cationes adsorbidos entre las capas unitarias parece ser crítica para que se produzca la expansión, ya que los minerales prototipo no se expanden. Parece que la energía de hidratación de los cationes adsorbidos es necesaria para contrarrestar las fuerzas de van der Waals que empaquetan las capas unitarias entre sí.

Los diferentes minerales del grupo de la montmorillonita difieren en el tipo y grado de sustitución isomórfica según se ilustra en la Tabla 1.

TABLA 1. Grupo de la montmorillonita

Sustitución	Mineral trioctaédrico	Mineral dioctaédrico
ninguna	Talco Mg_3Si_4	Pirofilita Al_2Si_4
casi toda octaédrica	Hectorita $(Mg_{3-x}Li_x)(Si_4)$	¹ Montmorillonita $(Al_{2-x}Mg_x)Si_4$
predom. octaédrica	Saponita $(Mg_{3-x}Al_x)(Si_{4-y}Al_y)$ Sauconita $(Zn_{3-x}Al_x)(Si_{4-y}Al_y)$	Volchonskoita $(Al, Cr)_2(Si_{4-y}Al_y)$
predom. tetraédrica	Vermiculita $(Mg_{3-x}Fe_x)(Si_3Al)$	Nontronita $(Al, Fe)_2(Si_{4-y}Al_y)$

¹ Montmorillonita es el principal mineral de la roca bentonita

El grupo de la illita

Constituyen una clase de arcillas no expansibles de tres capas. Se diferencian del grupo anterior por su no susceptibilidad a la expansión intracristalina. Las sustituciones isomórficas afectan predominantemente a las capas tetraédricas y los cationes que compensan el déficit de carga positiva de la red son usualmente de potasio. Al no ser hidratables estas arcillas, los cationes no son intercambiables con los de la solución del suelo y se dice que están fijados. Sólo los cationes potasio de las superficies externas son intercambiables. Se ha postulado que los iones potasio tienen el tamaño apropiado para formar coordinación 12 con dos anillos hexagonales de oxígeno correspondientes a dos capas unitarias contiguas. El que la montmorillonita potásica, que presenta un espaciamiento similar a la illita, sea expansible se explicaría, según la línea de razonamiento anterior, en términos de que la carga en esta última se origina en la capa octaédrica, más distante de los iones que la compensan; de este modo éstos estarán más debilmente unidos que en la illita en que se dan sustituciones fundamentalmente en la capa tetraédrica. Además en las illitas hay alrededor de un 50 % más de iones potasio por unidad de superficie. (Figura 5).

El grupo de la caolinita

En los minerales de este grupo se dan redes cristalinas de dos capas casi perfectas. Las principales diferencias entre los componentes del grupo afectan al empaquetamiento de las capas unitarias. Son en general no expansibles, aunque la haloisita contiene agua interlamina que

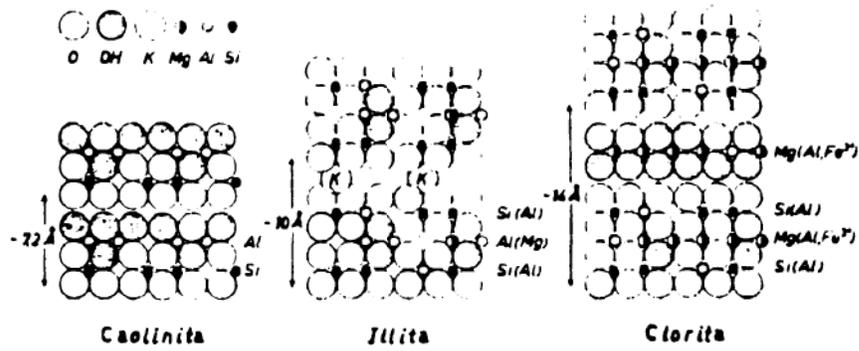


FIGURA 5. Modelos estructurales de caolinita (dioctaédrica), illita (dioctaédrica) y clorita (trioctaédrico).

pierde irreversiblemente por calentamiento, dando meta-haloisita. Como el espaciamiento basal de las arcillas de este grupo no admite cationes, la compensación de la escasa carga negativa tiene lugar en la superficie externa de las partículas formadas por paquetes de capas unitarias (Figura 6).

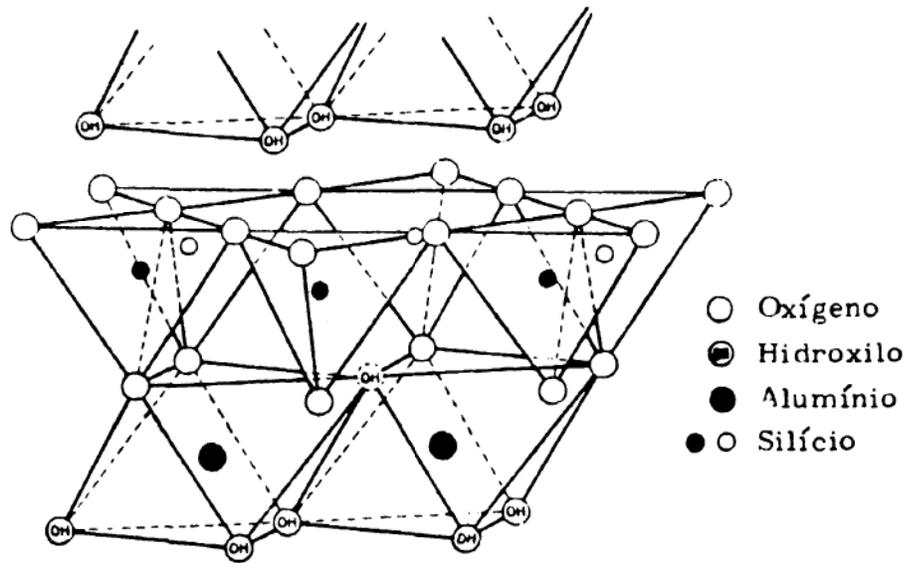


FIGURA 6. Diagrama de la estructura de la capa de caolinita.

Cloritas

Están relacionadas estructuralmente con las arcillas de tres capas. En estas arcillas los cationes compensantes del espacio interlaminar están reemplazados por una capa de hidróxido magnésico (o más raramente aluminico) octaédrico. Presentan un espaciamiento basal característico de 14.2Å, que corresponde a la capa de brucita intercalada (Figura 7).

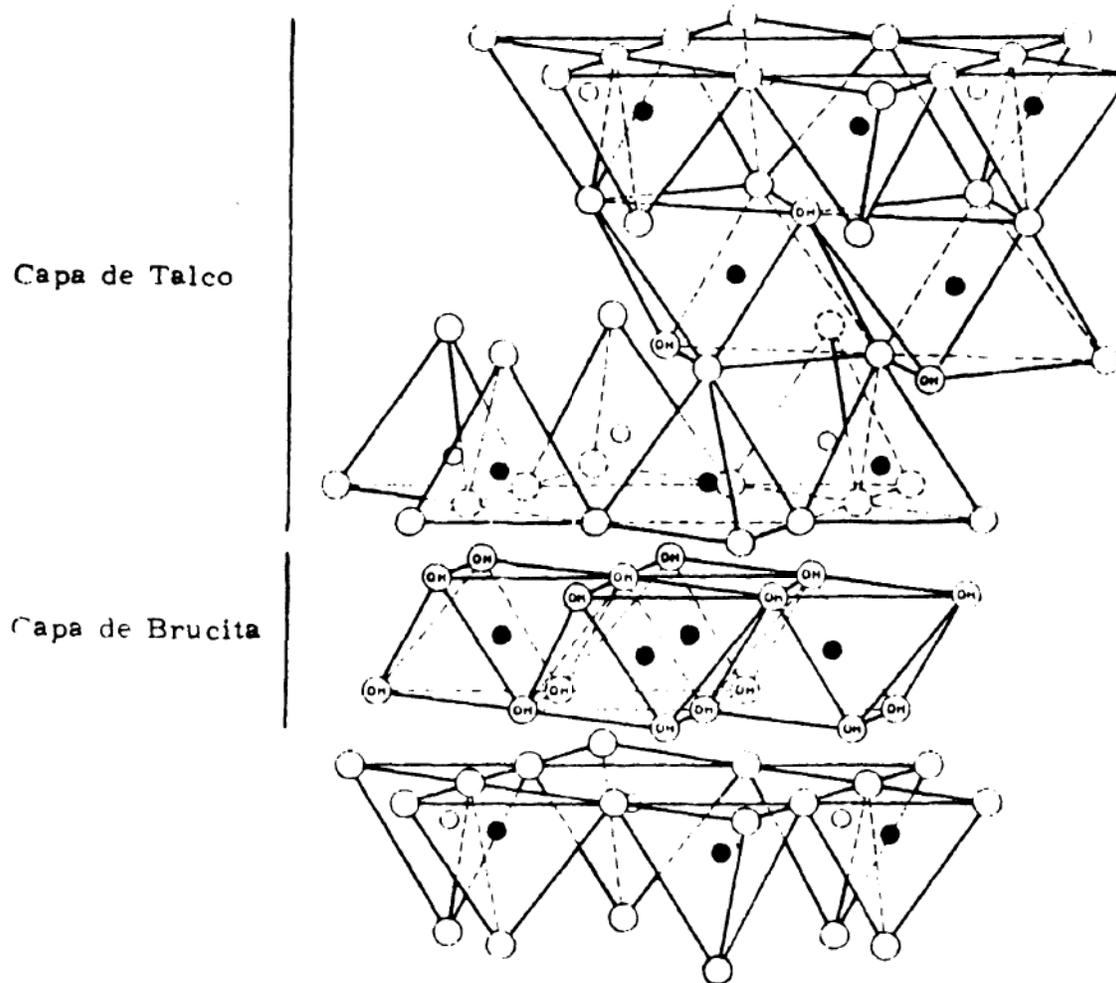
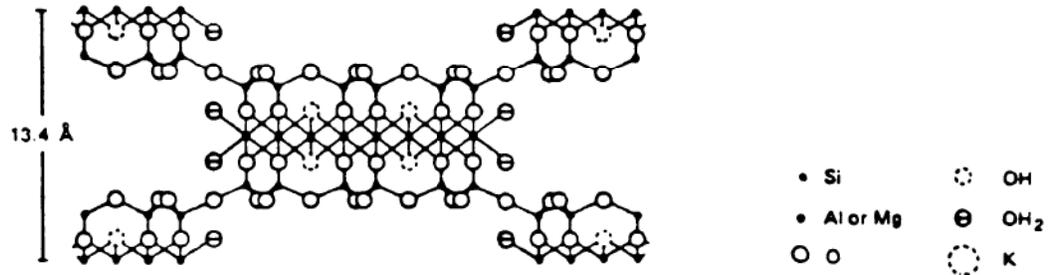


FIGURA 7. Diagrama de la estructura de la clorita.

Atapulgita

Debe mencionarse la peculiar estructura de estas arcillas en las que se da inversión de pares alternados de tetraedros de sílice lo que origina una estructura acanalada a la que tienen acceso el agua y los cationes de cambio. Esta arcilla no es propiamente un filosilicato sino lo que se denomina un inosilicato.



Interestratos e intergrados

Son frecuentes en suelos formas interestratificadas en las que un mismo paquete de capas unitarias se encuentran diferentes capas del tipo 2:1 y en ocasiones, de los tipos 2:1 y 2:2.

Peor conocidos, pero ampliamente distribuidos, son los silicatos intergrados de estructura intermedia entre la montmorillonita o vermiculita y la clorita. Es decir la carga negativa está compensada en parte por otros cationes y en parte por hidróxidos de aluminio o magnesio octaédrico.

Oxidos y alofano

Es frecuente encontrar en suelos óxidos hidratados de Fe y/o Al (y quizás de Mg en condiciones alcalinas) que forman films o revestimientos en la superficie de los filosilicatos. Estos revestimientos suelen estar constituidos por monocapas de óxidos hidratados con carga positiva y por tanto electrostáticamente ligados a los aluminosilicatos.

También se encuentran entre los adsorbentes inorgánicos óxidos libres, hidratados o no, de Fe y Al, así como geles mezclados de sílice y alúmina en relación molar entre 0,5 á 1,3 de naturaleza amorfa, estos últimos llamados genéricamente alofano. De todos estos materiales (excluyendo los óxidos hidratados de los intergrados) tan solo el alofano juega un papel directo en la capacidad tampón del suelo.

ADSORBENTES ORGANICOS

La materia orgánica del suelo es sin duda uno de los más complejos materiales que existen en la naturaleza. La descomposición de plantas, animales superiores y microorganismos da lugar a una inmensa variedad de compuestos orgánicos, algunos de los cuales son peculiares del suelo, particularmente aquellos que forman complejos con materiales inorgánicos.

Se reconoce con generalidad que los grupos funcionales ácidos de la materia orgánica del suelo son fundamentalmente carboxilos, fenoles y enoles, mientras que los principales grupos básicos son las aminas. La proporción de estos grupos funcionales en la materia orgánica depende de su grado de descomposición, por lo que estará relacionada con el pH del suelo y la relación C/N. Por estas razones varía considerablemente de un horizonte a otro.

Las curvas de valoración de la materia orgánica del suelo son a menudo consistentes con la presencia de grupos carboxílicos con un pK aparente de 4, pero más frecuentemente se comportan como ácidos más débiles debido a la formación de complejos con policationes, particularmente con Al^{3+} y Fe^{3+} .

INTERACCIONES MATERIA ORGANICA-FILOSILICATOS

Se ha demostrado la adsorción de algunos componentes de la materia orgánica del suelo sobre la superficie de arcillas, de tal forma que no es posible extraerlos por medio de los extractantes comunes. Estudios con especímenes de arcillas y adsorbentes orgánicos simples han demostrado que los compuestos polares, sean o no iónicos, se adsorben sobre la arcilla, particularmente sobre la superficie basal de arcillas expansibles. Las moléculas alifáticas pueden orientar al plano de su cadena paralela o perpendicularmente a la superficie de la arcilla.

Cationes orgánicos y policationes, tales como proteínas, por debajo de su punto isoeléctrico se adsorben en la superficie de arcillas por un mecanismo de intercambio catiónico. Estas fuerzas electrostáticas son probablemente suplementadas por fuerzas de van der Waals y por puentes de hidrógeno entre las moléculas orgánicas y la superficie de la arcilla. Muchos tipos de cationes orgánicos y policationes son adsorbidos sobre los planos basales de arcillas expansibles con una orientación tal que causa expansión mínima de los "paquetes" de filosilicato.

Un incremento de la basicidad transforma la carga de la materia orgánica en electronegativa e impide una adsorción cuantitativamente importante debido a fuerzas eléctricas repulsivas.

En la mayor parte de los suelos agrícolas con pH próximo a la neutralidad, la materia orgánica tiene una carga neta negativa y las reacciones de intercambio catiónico con arcilla son probablemente inoperantes. Los aniones y polianiones orgánicos cargados se ligan a la superficie de la arcilla a través de cationes inorgánicos polivalentes. Los cationes inorgánicos pueden ser cationes de cambio, grupos de sesquióxidos intergradados, o bien simplemente cationes adsorbidos, e incluso constituyentes de la red cristalina de la arcilla. Las cargas positivas expuestas en los filos rotos de filosilicatos son los lugares de adsorción de polímeros carboxilados con cargas negativas.

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (T)

Naturaleza de la capacidad de intercambio catiónico

Fue Schofield (1949) quien primeramente utilizó el término "carga permanente de la T" para referirse a la componente de la T debida a la carga que se creaba por sustitución isomórfica dentro de la malla de filosilicato de un elemento por otro de menor valencia (Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica y Al^{3+} por Mg^{2+} ó Fe^{2+} , p. ej., en la capa octaédrica de minerales con estructura dioctaédrica). Demostró que la arcilla separada de un subsuelo de Rothamsted tenía una T relativamente constante determinada a pH entre 2, 5 y 5, pero que aumentaba entre pH 5 y 7. La T de la montmorillonita (2:1) se mantenía constante por debajo de pH 6 pero aumentaba algo conforme el pH se elevaba de 6 á 9. Schofield atribuyó la componente de la carga constante o permanente de la T a sustituciones isomórficas y la componente de carga variable o dependiente del pH a la ionización de grupos Si-OH.

La conclusión de Schofield sobre la carga permanente del complejo de cambio fue y es todavía válida, en tanto que se trate de filosilicatos moderadamente puros. Sin embargo el carácter tan débil del ácido silícico no es compatible con una ionización apreciable en el intervalo de pH de los suelos agrícolas (pH < 8, 5), por lo que los filosilicatos no tienen prácticamente carga dependiente del pH.

Por el contrario, la materia orgánica, los hidróxidos de aluminio y de hierro de los intergradados, y el alofano solo aportan prácticamente carga dependiente del pH a la capacidad de intercambio del suelo (Figura 8).

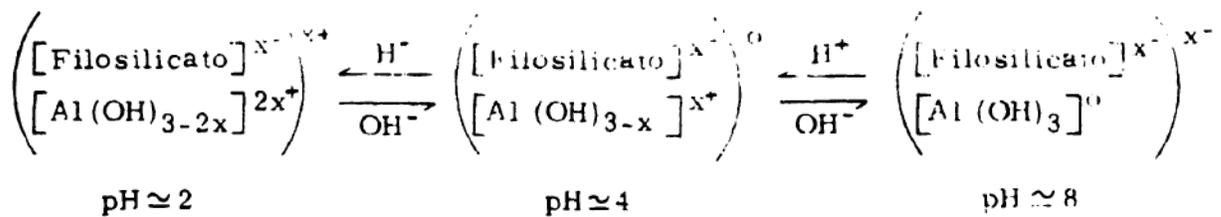


FIGURA 8. Esquema de la carga dependiente del pH en minerales intergrados. El "complejo" sesquióxido-filosilicato pasa de tener carga positiva a pH = 2, a tener carga negativa a pH = 8.

Para cada suelo, la capacidad de intercambio dependiente del pH y la independiente serán función de las proporciones de unos y otros componentes.

En los filosilicatos, en los que la sustitución isomórfica es responsable de la carga negativa permanente y está compensada por cationes, la T dependerá tanto de la magnitud de la carga como de la accesibilidad de los cationes compensados. Así, una arcilla expansible 2:1, p. ej. montmorillonita, tendrá una T de 70-90 meq./100 gramos, debido a que los cationes son fácilmente intercambiables. En cambio, en el grupo de la illita (2:1, no expansible) la T es de 10-40 meq./100 gramos, a pesar de que la cantidad total de contraiones puede ser de hasta 150 meq./100 gramos. La baja carga y el empaquetamiento de las caolinitas hace que su T sea muy baja, 1-10 meq./100 gramos. La de las cloritas es algo superior a la de las caolinitas.

En la materia orgánica, la casi totalidad de la carga es dependiente del pH. En las fracciones correspondientes a ácidos húmicos y fúlvicos la T oscila entre 200 y 900 meq./100 gramos. Para materia orgánica íntegra estas cifras son de 100-200 meq./100 gramos. A título indicativo diremos que Broadbent y col. estimaron que el 55 % de la T de la materia orgánica se debía a carboxilos, el 35 % a grupos fenólicos y enólicos y el 10 % a grupos imida.

Finalmente es preciso señalar que la suma de la Capacidad de intercambio catiónico de la materia orgánica y la de la arcilla excede a la Capacidad de intercambio catiónico de la mezcla debido a las interacciones arcilla-materia orgánica previamente discutidas.

Determinación de la Capacidad de intercambio catiónico (T) y proporción de saturación de base (V)

Los principales cationes adsorbidos en el suelo son Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , y H^+ . La afinidad de estos cationes por el adsorbente depende principalmente de su carga y de sus radios hidratados y sin hidratos según discutiremos más adelante. Si el suelo se lava con una solución acuosa relativamente concentrada de una sal, p. ej. acetato amónico 1N, todos los cationes adsorbidos serán reemplazados por iones amonio. Si el suelo saturado con amonio se lava con ClK 1N, los cationes K^+ desplazarán al NH_4^+ . Si se cuantifica el NH_4^+ desplazado y se refiere al peso seco de suelo tendremos una estimación de la T. Naturalmente, el valor de la T obtenido experimentalmente depende del pH del tampón de extracción. A pH 6 obtendremos esencialmente la carga permanente de la arcilla, mientras que a pH superior obtendremos la permanente más parte de la dependiente de pH. Por ejemplo, está bastante extendido el uso de cloruro de bario-trietanolamina a pH 8,3. Los valores obtenidos con acetato amónico son intermedios entre los correspondientes a la carga permanente y los obtenidos a pH 8,3.

Una propiedad importante del suelo es la proporción de saturación de bases, que se define como aquella fracción de la T que está compensada por los cationes básicos Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ . Este índice está relacionado, para un suelo dado, con la disponibilidad de los cationes para la planta.

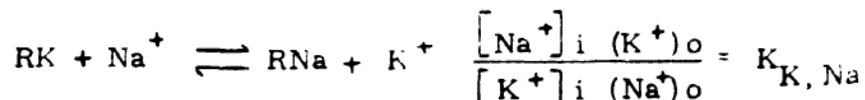
Así como a la Capacidad de Intercambio Catiónico de un suelo se la designa como T, a las sedes ocupadas por cationes básicos se le designa S, y a la proporción de saturación de base, $\frac{S}{T}$, se la designa como V ($S/T = V$).

Formulación cuantitativa del intercambio

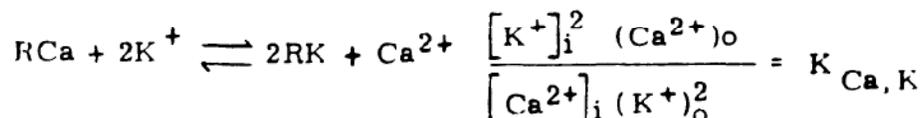
Debido al movimiento térmico de los iones adsorbidos y de los que están en solución, tiene que existir un intercambio continuo entre el cambiador y la solución. En el equilibrio, la adsorción y desorción de ión se compensarán. El término intercambio iónico no se refiere a este fenómeno, sin embargo, sino a aquellas reacciones que implican el desplazamiento del equilibrio ya sea por la adición de nuevos iones o simplemente por cambio de la concentración de la solución.

Para describir los procesos de intercambio iónico y predecir distribuciones iónicas se han propuesto diversos tipos de fórmulas. Un grupo es esencialmente empírico y su finalidad es obtener expresiones matemáticas que se ajusten a los datos experimentales. Tal es el caso de la fórmula de Freundlich, para adsorción isoterma, que es de tipo

parabólico. Otro grupo es el constituido por formulaciones basadas en la ley de acción de masas que para intercambios homovalentes es del tipo:



y para el intercambio entre iones mono y divalentes será:



donde los corchetes representan concentración; paréntesis, actividad; i, fase sólida; o, solución; K, constante de equilibrio, que en realidad es dependiente de la fracción molar de los dos iones. Debido a la dificultad encontrada en la estimación de actividades en la fase sólida, se usan concentraciones. Se han propuesto una gran variedad de formulaciones del tipo señalado, particularmente las de Gapon y la de Vanselow. Se ha investigado la variación de K en función de la fracción molar y la naturaleza de los iones.

Velocidad de intercambio y efecto de la temperatura

La velocidad de intercambio en suelos es generalmente rápida, alcanzándose el equilibrio en pocos minutos. Sin embargo, algunas sedes de intercambio no son fácilmente accesibles por estar en espacios interlaminares de arcillas expansibles o, en general, en recintos limitados por poros pequeños. En este caso la difusión de iones hacia y desde las sedes de intercambio se convierte en el proceso limitante de la velocidad de intercambio, requiriéndose horas e incluso días para alcanzarse el equilibrio. Por esta razón, la velocidad de intercambio es muy rápida en una caolinita, por ser externas sus sedes de intercambio. En una montmorillonita la velocidad depende del grado de expansión de ésta, ya que la mayor parte de sus sedes de intercambio son interlaminares.

El incremento de la temperatura aumenta ligeramente el intercambio rápido. Sin embargo, el intercambio lento es probablemente afectado de una forma más notable por depender de un proceso de difusión.

Efecto de la dilución y de la T sobre la distribución de cationes

Es de interés tanto teórico como práctico el estudio de los efectos que la dilución o el cambio de T ejercen sobre la distribución de iones en el adsorbente y en la solución del suelo.

Se ha mostrado repetidas veces que la dilución de un sistema suelo-agua, que contenga cationes monovalentes y divalentes, aumenta la relación de divalentes/monovalentes adsorbidos, mientras que la concentración ejerce el efecto contrario. El efecto de la dilución sobre la proporción relativa de iones homovalentes adsorbidos es pequeño o nulo.

Este fenómeno es explicable en términos de cualquiera de las formulaciones basadas en la ley de acción de masas ya que al diluir $[K]_0$ disminuye más drásticamente que $\sqrt{[Ca]_0}$. En el caso de distintos iones homovalentes, sólo habría redistribución en la medida en que la dilución afectara de forma distinta a las actividades de los distintos iones.

También se ha demostrado que al aumentar la T, por ej. aumentando el pH, se obtiene el mismo efecto que al diluir.

Poder de reemplazamiento de los cationes

Existe amplia evidencia experimental de que no hay una ordenación absoluta de los cationes en lo que se refiere a su poder de reemplazamiento. Para los cationes alcalinos se encuentra a menudo que el orden es: $Li < Na < K < Rb < Cs$ y para los alcalino-térreos: $Mg < Ca < Sr < Ba$.

En series combinadas, sin embargo, el poder de reemplazamiento depende de los siguientes factores:

a) Naturaleza del adsorbente. Densidad, uniformidad de carga, aspectos estéricos, formación de complejos, etc.

b) La capacidad de intercambio. Según ya se ha discutido.

c) Naturaleza de los iones. Valencia, radio hidratado y no hidratado, polarizabilidad, etc.

d) Concentración de la solución. Según se ha discutido.

e) La fracción molar o el porcentaje de saturación del ión. Es decir, qué fracción de la T está compensada por dicho ión.

ADSORCION ANIONICA

Una característica del complejo de cambio a la que aún no hemos hecho referencia es a su capacidad de adsorber aniones, particularmente en condiciones ácidas.

Ello ocurre en suelos ácidos que contienen caolinita (1:1) con "recubrimientos" de óxidos de Fe y también en suelos con minerales intergradados. La adsorción de aniones tales como ortofosfatos o sulfatos (o incluso cloruros y nitratos) se realiza por capas positivamente cargados de sesquióxidos asociados a filosilicatos (e incluso quizás bordes de filosilicatos positivamente cargados) con la consiguiente reducción de los lugares de intercambio catiónico, afectando a la T, al poder tampón y otras propiedades del suelo.

Una consecuencia agronómica práctica de la capacidad de adsorción de aniones tales como sulfato ha sido puesta de manifiesto por Mehlich. En efecto, en suelos ácidos que contienen sulfato adsorbido, el encalado disminuye la cantidad de sulfato adsorbido, y cantidades apreciables de la enmienda (CO_3Ca) pueden consumirse en producir SO_4Ca (que precipita parcialmente y no contribuye a elevar el pH, por ser sal neutra). Esta contribución a la acidez del suelo, o más estrictamente a la necesidad del encalado, se ha denominado acidez debida a aniones. En algunos suelos puede llegar a ser del orden de 3 á 4 meq /100 gr.

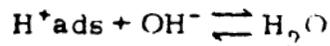
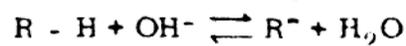
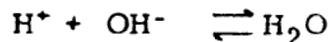


3. EL pH DEL SUELO Y SU CORRECCION

INTRODUCCION

La reacción de un suelo, es decir, su pH es uno de los factores más importantes para evaluar el potencial del mismo en la producción de cosechas. Aún cuando el concepto de pH se formuló originariamente para soluciones verdaderas, la idea básica es extensible a las suspensiones coloidales y a los suelos.

En un suelo hay que distinguir además de la "acidez actual" o "activa", la "acidez de cambio" y la "acidez potencial" o "total". Por acidez actual se entiende la cantidad de iones H_3O^+ presentes en la solución del suelo en un instante dado, en equilibrio con las especies que los han liberado y con los otros iones de la solución. La acidez de cambio se refiere a la cantidad de iones hidrógeno adsorbidos en los coloides del suelo y que estarán en equilibrio con los que se encuentran en la solución del suelo y con los restantes iones. Finalmente, la acidez potencial se refiere a la cantidad total de iones hidrógeno existentes en el suelo susceptibles de ser neutralizados por una base.



La acidez actual se mide potenciométricamente mediante el pH-metro (véase al final del tema, el apéndice sobre "Fundamento de la medida electroquímica del pH").

Las curvas de titulación de un suelo, suelen ser del tipo de las de los ácidos débiles con una capacidad tampón considerable.

ORIGEN DE LA ACIDEZ DEL SUELO

Las teorías sobre la naturaleza de la acidez del suelo han cambiado considerablemente en los últimos años. Aún cuando se sabía que el aluminio era un constituyente principal de los suelos, y era un ion intercambiable en condiciones ácidas, sólo recientemente se ha establecido que una parte sustancial de la acidez de los suelos está relacionada con lo que se denomina hidrólisis del ión aluminio.

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$$
 Hoy en día, se piensa que el pH del suelo depende de distintos componentes de éste: humus o materia orgánica, alúminosilicatos, óxidos hidratados de hierro y aluminio, sales solubles, CO₂ y estado de oxido-reducción.

Humus

El humus se encuentra en los suelos como resultado de la descomposición microbiana de la materia orgánica y contiene grupos funcionales carboxílicos, fenólicos, enólicos y amínicos capaces de disociar y/o atraer protones. Estos se comportan como ácidos más o menos débiles según sea la constante de disociación del grupo funcional considerado.

Siendo el humus un material tan heterogéneo, varía en composición de unos sitios a otros y su contribución a la acidez de los suelos es igualmente variable en función de su composición y de la cantidad presente. Esta contribución es particularmente elevada en los suelos de turba y en aquéllos con un contenido elevado de materia orgánica.

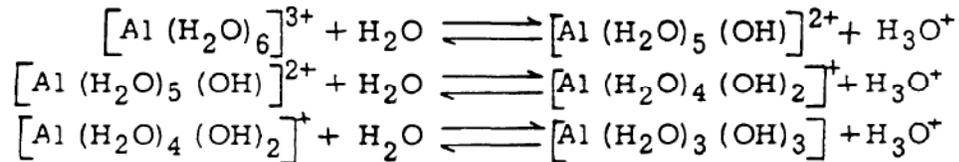
Durante la degradación y mineralización de la materia orgánica y del humus se liberan CO₂ y ácidos orgánicos, los cuales incrementan la acidez total del sistema.

Alúminosilicatos

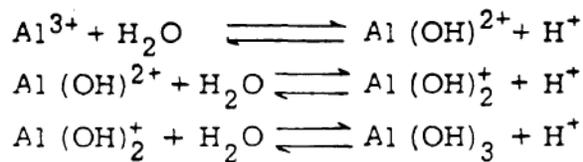
Ya se sabe que las arcillas son minerales en capas que contienen silice y alúmina, y que la carga en éstas surge bien por sustitución isomórfica o por disociación de H⁺ a partir del agua de constitución.

También se ha descrito que la carga total de un mineral de arcilla puede separarse en carga permanente y carga dependiente del pH. La primera sería el resultado de la sustitución isomórfica y la segunda podría tener distintos orígenes.

La mayor parte de los edafólogos reconoce que la génesis de los suelos ácidos depende de la liberación de Al^{3+} (sustituído por H^+) a partir de la red cristalina y de la pérdida de cationes básicos, tales como Ca^{++} , Mg^{++} y K^+ . En una arcilla no saturada por bases, existen iones H^+ y Al^{3+} en forma intercambiable. A pH ácido, la mayoría del aluminio está como ión hexahidratado $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Este ión se comporta como ácido débil por lo que si se eleva el pH por encima de 5,0, se van desplazando hacia la derecha las siguientes reacciones de hidrólisis:



ó abreviando:



De este modo llegan a generarse iones H^+ en cantidad equivalente al aluminio existente.

El Fe^{3+} puede también sufrir una hidrólisis análoga con el consiguiente aumento de la acidez.

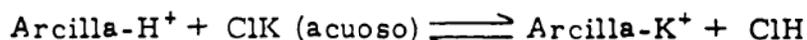
Los iones de hidroxialuminio tienden a polimerizarse y a producir sistemas mucho más complejos, que al igual que los monómeros pueden ocupar las sedes de intercambio.

Oxidos hidratados

En condiciones ácidas, por descomposición de los óxidos hidratados de hierro y de aluminio, pueden pasar a la solución Al^{3+} y Fe^{3+} que sufren el tipo de hidrólisis descrita en el apartado anterior con liberación de protones.

Sales solubles

Las sales solubles (ácidas, neutras o básicas) pueden aparecer en los suelos como resultado del proceso de meteorización de los minerales, en la mineralización de la materia orgánica o por la adición de fertilizantes. Si se trata de una sal neutra, el catión intercambiará con protones adsorbidos en los coloides del suelo, así como con iones Al^{3+} y con otros cationes acidificantes o no.



podrá haber por tanto un descenso en el valor del pH.

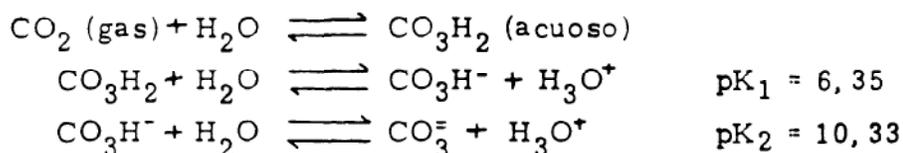
Sin embargo, las sales aumentan la fuerza iónica y, en consecuencia, disminuyen el coeficiente de actividad de los iones y el producto iónico del agua, lo que lleva consigo un aumento del pH (disminución de la actividad de los iones H^+).

Del balance de estos efectos opuestos resultará un pH igual mayor o menor que el primero, si bien en la mayoría de los suelos el pH disminuye.

Además, si aumenta la concentración del catión NH_4^+ por una de las causas ya mencionadas, en suelos aireados éste sufre transformaciones microbianas a NO_2^- y NO_3^- con liberación de protones durante el proceso. Análogamente es un proceso acidificante la oxidación de S a SO_4^{2-} .

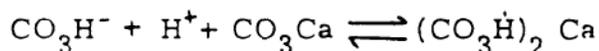
Anhídrido carbónico

La disolución de CO_2 gaseoso en la solución del suelo tenderá a disminuir el pH, según las siguientes reacciones:



Este efecto será tanto más marcado cuanto mayor sea la presión parcial de CO_2 .

Si el suelo posee carbonatos, p. ej. CO_3Ca poco soluble, la presión parcial de CO_2 aumenta la solubilidad del CO_3Ca disminu-



yendo entonces la acidez.

La fórmula que se aplica a cualquier sistema con bicarbonatos es:

$$\text{pH} = \text{pK}_1 - 0,5 \sqrt{I} \cdot \log \frac{[\text{CO}_3\text{H}^-]}{(\text{CO}_2)}$$

donde K_1 es la constante de primera disociación del ácido carbónico e I, la fuerza iónica de la solución. Por lo tanto, a un pH dado, un aumento de (CO_2) implica un aumento de $[\text{CO}_3\text{H}^-]$.

Así, Whitney y Gardner encontraron que el pH de un suelo rico en Na^+ cambiaba descendía desde 9,2 hasta 6,4 al incrementar la presión parcial de CO_2 de 3×10^{-4} a 0,77 atmósferas.

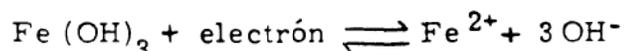
Estado de oxidoreducción

Suelos que son ácidos en condiciones de aerobiosis (pH = 5 ó inferior) pueden tener valores próximos a 7 en condiciones anaeróbicas.

En principio, cabría suponer como única causa el hecho de que un suelo inundado, por tanto, en anaerobiosis, posee una menor concentración de sales y como consecuencia de este efecto salino un pH más alcalino. Sin embargo igualando la concentración de sales (por ejemplo con ClK concentrado) en condiciones de aerobiosis y de anaerobiosis se sigue cumpliendo:

$$\text{pH}_{\text{ClK}} \text{ aerobiosis} < \text{pH}_{\text{ClK}} \text{ anaerobiosis}$$

La causa principal parece ser debida a la reducción de los $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a la forma ferrosa más soluble



Además es importante en este aspecto la actividad de microorganismos reductores quimiorganotrofos que reducen los iones SO_4^{2-} a sulfuros, NO_3^- a NO_2^- y N_2 , etc., aumentando el pH del suelo. Muchos de estos microorganismos son microaerófilos o anaerobios.

FACTORES QUE AFECTAN A LA MEDIDA DEL pH DEL SUELO

Los valores numéricos que normalmente se dan del pH de los suelos (acidez "actual") tienden a formar la falsa impresión de que los suelos tienen valores característicos de pH. Tal como se ilustra en la Tabla 1 estos valores varían para un mismo suelo, dependiendo de la manera en que aquél se mida.

TABLA I. Valores del pH de un suelo medido bajo condiciones diferentes (Coleman et al. 1951)

	pH		
	Sobrenadante	Suspensión (agitando)	Sedimento
Suelo natural	6,2	5,8	4,7
Suelo lavado para eliminar sales solubles	6,5	5,9	5,2
Suelo en ClK 1N	5,1	5,1	5,1

Los factores principales que afectan a la medida del pH de los suelos son dos: la relación suelo/agua y las sales solubles.

Normalmente, el suelo se prepara para la medida añadiéndole agua destilada o solución no tamponada de una sal neutra, en una determinada proporción.

Si se utiliza agua para hacer la suspensión, la relación es una parte del suelo y 2,5 partes de agua en peso. Este procedimiento tiene el inconveniente de que la atmósfera iónica no es ciertamente la que había en el suelo sino que la concentración de electrolitos está muy disminuída. Aún cuando esto último se pueda compensar en parte por la disolución de sales solubles, también se produce intercambio catiónico, variación del grado de hidrólisis de cationes adsorbidos etc.

Parece entonces más aconsejable el emplear una solución salina en lugar de agua con objeto de aproximarnos más a la atmósfera iónica del suelo y así se emplean:

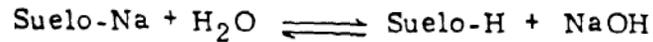
a) Solución 1N de ClK en proporción suelo: solución, 1:2,5. En esta solución los pHs medidos en el sobrenadante y en la suspensión son iguales (Tabla 1).

b) Solución 0,01M de Cl_2Ca en proporción suelo: solución, 1:2. En esta solución se evita la interacción de los iones K^+ en el electrodo de vidrio.

Relación suelo:agua

Se ha comprobado que, tanto en suelos ácidos como en suelos neutros o básicos, el pH medido aumenta al aumentar la proporción de agua. En el caso de los suelos ácidos, esto es lo que cabría esperar,

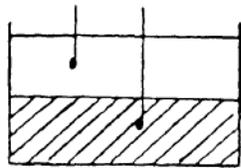
ya que la dilución disminuiría $[H^+]$ y aumentaría el pH. El caso de los suelos neutros o básicos se suele explicar por las reacciones de hidrólisis siguientes:



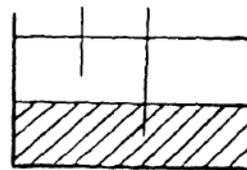
Además durante el proceso de medida del pH en una suspensión de suelo en agua se observa el denominado "efecto de suspensión". Este consiste en que al ir sedimentando la suspensión, el pH medido en el sobrenadante es más alcalino que el que se mide en contacto con las partículas de tierra (Tabla 1).

Este fenómeno se explica generalmente en base al "potencial de unión" ("junction potential"). Como ya se sabe, la medida potenciométrica del pH requiere que la transferencia de iones K^+ y Cl^- del puente salino del electrodo de calomelanos, ocurra a igual velocidad. Mientras que en el sobrenadante la movilidad de los iones citados es análoga, en el sedimento, las arcillas atraerán al K^+ y su movilidad será mayor que la del Cl^- , con lo que no difundirán a la misma velocidad y se originará una diferencia de potencial en la unión del puente salino y la arcilla. Cuanto mas espesa sea la pasta mayor será este potencial.

Como se ve el origen de esta diferencia parece encontrarse en el distinto comportamiento del electrodo de calomelanos en la suspensión y en el sobrenadante.



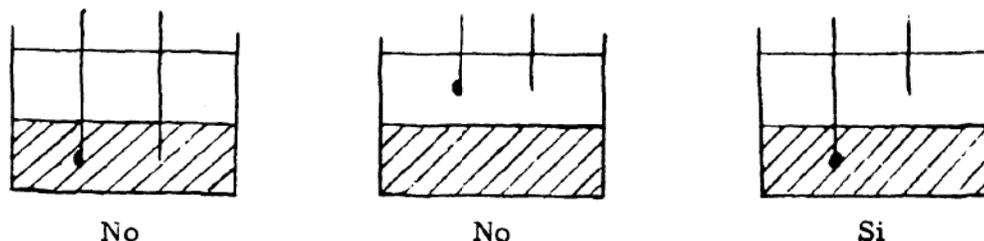
Electrodos de vidrio
(0 milivoltios)



Electrodos de calomelanos
(240 milivoltios)

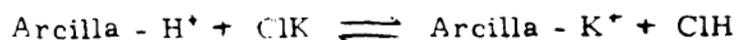
La no existencia de diferencia de potencial en los electrodos de vidrio entre el sobrenadante y la suspensión, indica que la medida del pH que se obtiene con el electrodo de vidrio responde a la actividad de los iones H⁺ de la solución y no de la capa adsorbida.

La medida del pH en la suspensión tiene el inconveniente de la aparición de un "potencial de unión". La medida en el sobrenadante tiene el inconveniente de que el medio está muy pobremente tamponado, con lo que los resultados son poco reproducibles. Por tanto, resulta aconsejable efectuar la medición colocando el electrodo de vidrio en el sedimento y el de calomelanos (con el puente de ClK) en el sobrenadante.

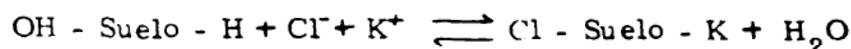
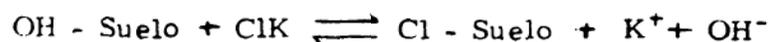


Sales solubles

Como se observa en la Tabla 1, al aumentar la concentración de una sal neutra suele disminuir el pH del suelo. Se puede pensar que el catión de la sal se intercambia con los H⁺ y el Al³⁺ del complejo de cambio, con lo cual la acidez de la solución del suelo aumenta.



Pero al mismo tiempo (ver apartado "Sales solubles"), se produce un aumento en la fuerza iónica que tiende a aumentar el valor del pH. Del balance de estos dos efectos opuestos resultará un pH igual, menor o mayor. En general, como demuestra Banin, la mayoría de los suelos presentan un pH más bajo al añadir una sal neutra a la solución del suelo. Por el contrario en algunos suelos tropicales, con capacidad de cambio aniónico, el pH aumenta conforme aumenta la concentración salina.



Para evitar el problema de las sales se utilizan dos procedimientos. Uno, consiste en quitar las sales solubles por lavado exhaustivo del suelo antes de medir el pH, procedimiento que consume mucho tiempo y no se suele utilizar cuando hay que procesar gran número de

muestras. El otro procedimiento, utiliza para hacer la suspensión una solución salina de Cl_2Ca 0,01M ó de ClK 1N. Por el procedimiento del Cl_2Ca se suelen obtener valores más bajos que si la suspensión se hiciera con agua y por el del ClK más bajos aún.

La justificación, para obviar el efecto de las sales añadiendo más sales, se basa en que la concentración salina en la muestra de suelo es despreciable comparada con la cantidad de sal añadida en el líquido de suspensión; por tanto, el efecto salino de la muestra en el pH será despreciable, al comparar distintas muestras, aún cuando los valores absolutos de pHs medidos serán sistemáticamente todos más bajos.

EL ENCALADO

El proceso del encalado tiene por objeto elevar el pH de un suelo ácido hasta un valor conveniente para su cultivo, entre 6 y 7 generalmente, mediante la adición de un material adecuado (CO_3Ca , $(\text{CO}_3)_2\text{Ca Mg}$, etc).

Distintos métodos se han propuesto para estimar las necesidades de encalado de un suelo. Lo correcto sería, además de medir el pH, hacer una curva de titulación con base de una muestra del mismo (pH frente a miliequivalentes de base por 10 gramos de suelo) pues ello permitiría tener conocimiento de la acidez total del sistema. Sin embargo, este procedimiento no se utiliza casi nunca.

Uno de los procedimientos más simples consiste en determinar exclusivamente el pH del suelo, ya que en suelos ácidos existe una correlación entre pH y porcentaje de saturación de base V. Una curva pH frente a V se puede extrapolar sólo a suelos con % similares de arcilla y materia orgánica que sean de tipos similares.

Otros métodos de uso común, están basados en el cambio de pH que sufre una solución bien tamponada, como por ejemplo tampón de paranitrofenol (pH = 7), al añadir una cantidad dada de suelo a una cantidad fija de solución.

Cada método usado para determinar las necesidades de encalado, asume que se va a llevar a cabo una mezcla uniforme del material finamente dividido y que la reacción del material con el suelo va a ser completa. Como esto no suele ocurrir, hay que aplicar un factor de corrección variable entre 1 y 3 según las circunstancias. Corrientemente hay que añadir un 150 por cien de la cantidad calculada.

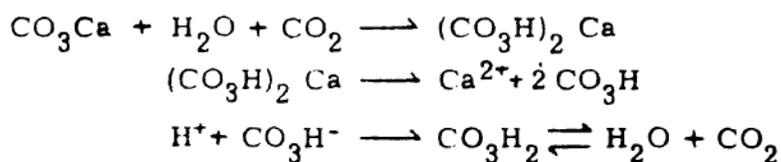
Materiales utilizados en el encalado

Los compuestos más comúnmente empleados en el encalado de los suelos son los óxidos, hidróxidos y carbonatos de calcio o de calcio y magnesio. La presencia del catión Ca^{2+} no cualifica necesariamente a un material como apto para el encalado. Además, el anión debe ser tal que reduzca la actividad del H_3O^+ . De este modo, el sulfato cálcico o yeso ($\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y otras sales neutras no son productos aptos para encalar ya que no subirán el pH, en todo caso lo podrán bajar (ver apartado "Sales solubles"). En la Tabla 2 se expresa el valor neutralizante de distintos materiales de encalado referidos al CO_3Ca ; naturalmente, aquél es inversamente proporcional al peso molecular del compuesto de que se trate.

TABLA 2. Valor neutralizante de las formas puras de algunos materiales de encalado

Material	Valor neutralizante %
cal viva	Ca O 179
cal apagada	Ca (OH) ₂ 136
dolomita	(CO ₃) ₂ Ca Mg 109
calcita	CO ₃ Ca 100

Los materiales más empleados son la calcita y la dolomita finamente trituradas. Ambas son escasamente solubles en agua pero aumentan su solubilidad en presencia de CO_2 . Cuanto mayor sea la presión parcial de CO_2 en el sistema, más solubles serán las calizas.



De este modo, los protones de la solución del suelo reaccionan con el CO_3H^- para dar H_2O y CO_2 , y el ión Ca^{2+} podrá intervenir en reacciones de intercambio catiónico con H^+ . Por tanto, por una parte se neutraliza la acidez del sistema, y por otra parte el porcentaje de saturación de base aumenta.

La velocidad con que se solubilizan estos materiales poco solubles depende considerablemente de la superficie total expuesta a la solución. De ahí la importancia del grado de finura del material. También depende de la velocidad de difusión del material disuelto sobre todo cuando el tamaño de partícula es grande. Otros factores que influyen en la rapidez con que se alcanza el pH deseado son la humedad y la temperatura. La humedad influye, además de por su efecto de dilución, porque al disminuir la aireación aumenta la concentración de CO_2 lo que favorece la velocidad de solubilización. La temperatura influye porque ejerce un efecto no específico en la velocidad de las reacciones químicas y también porque aumenta la velocidad de difusión.

Razones para encalar los suelos ácidos

Los suelos ácidos suelen convertirse por encalado en suelos más aptos desde el punto de vista agrícola por varias razones:

a) El encalado afecta a la solubilidad y disponibilidad para la planta de la mayor parte de los nutrientes del suelo.

Así por ejemplo la disponibilidad de N, S y P en los suelos está condicionada a una actividad microbiana adecuada. El pH óptimo para la vida microbiana en general se sitúa en las proximidades de la neutralidad.

La solubilidad de los oligoelementos es también función del pH. Con excepción del molibdeno, estos elementos son más solubles en condiciones ácidas. Luego, si se desean evitar carencias, no hay que llegar a valores de pH alcalinos.

Además el ión Ca^{2+} añadido con el encalado puede ser útil en suelos escasos en este macronutriente, además de favorecer la asimilación de fosfatos por ser más solubles los fosfatos cálcicos que los de Fe y Al que abundan en suelos ácidos.

b) El pH más elevado que se consigue con el encalado disminuye la solubilidad de sustancias tóxicas tales como manganeso.

c) El encalado puede mejorar la textura de los suelos.

d) Se obtiene un mayor desarrollo radicular en suelos encalados con la consiguiente mayor disponibilidad de agua y nutrientes que ello lleva consigo.

ACIDIFICACION DEL SUELO

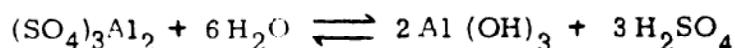
Ocasionalmente suele ser necesario acidificar el suelo. Esto ocurre cuando el suelo es excepcionalmente rico en carbonatos o cuando se desean cultivar plantas que requieren pHs ácidos tales como rododendros, azaleas, o camelias.

Los fundamentos químicos que aplican para la acidificación de los suelos son los mismos que los que aplican para el encalado. Naturalmente los materiales para bajar el pH son distintos. Se utilizan azufre elemental, ácido sulfúrico y sulfatos de aluminio o hierro. Los fertilizantes nitrogenados $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ y $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3$ son efectivos en bajar el pH del suelo como se verá en el capítulo de fertilización nitrogenada.

El azufre elemental es el más efectivo de los acidulantes. Estas propiedades están condicionadas a su oxidación a SO_4H_2 por bacterias autótrofas aerobias del genero Thiobacillus. Este proceso es rápido en suelos templados, bien aireados y con el S añadido en forma de polvo fino.

El SO_4H_2 tiene desventajas por ser engorroso de manejo, requerir materiales ácido-resistentes para su aplicación y reaccionar instantáneamente en los suelos.

El $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$ es un acidulante utilizado en floricultura. Su solución acuosa es muy ácida



Además el catión Al^{3+} ya hemos visto que es a su vez acidificante (ver apartado "Oxidos hidratados").

APENDICE: FUNDAMENTO DE LA MEDIDA ELECTROQUIMICA DEL pH EN SOLUCIONES

Como es ya sabido, una reacción rédox implica una transferencia de electrones desde un agente reductor a un agente oxidante. Si los dos reactivos están en la misma solución, la transferencia tiene lugar directamente del reductor al oxidante. Si se aíslan el reductor y el oxidante en recipientes distintos unidos por un conductor, en condiciones apropiadas los electrones irán del reductor al oxidante y se podrá medir la diferencia de potencial (voltaje) entre ambos sistemas. Para mantener la neutralidad eléctrica entre ambas soluciones, éstas se conectan mediante un "puente salino" (un tubo conteniendo una solución de algún electrolito) (Figura 1).

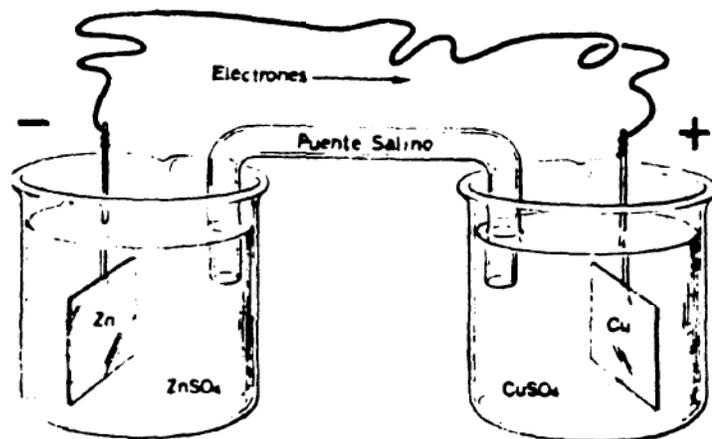


FIGURA 1. Esquema de un potenciómetro

La ecuación de Nernst sirve para calcular el potencial en voltios en una **semicélula**, en condiciones distintas del estado **standard**:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q = E_0 - \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[\text{Reductor}]}{[\text{Oxidante}]}$$

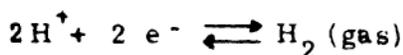
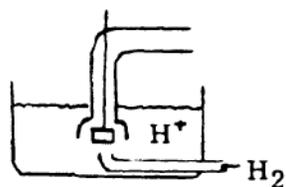
siendo **R**, la constante de los gases; **T**, la temperatura absoluta; **n**, número de electrones implicados en la ecuación; **F**, la constante de Faraday y **Q**, el cociente de las actividades del reductor y del oxidante. Al sustituir los valores de las constantes y pasar a logaritmos decimales:

$$E = E_0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Reductor}]}{[\text{Oxidante}]}$$

El **pH** de las soluciones se puede determinar o bien por métodos **colorimétricos**, usando un indicador de **pH**, o bien por métodos **electrométricos**, mediante el aparato corrientemente denominado **pH-metro**.

Los métodos **electrométricos** se basan en la evaluación de la diferencia de potencial que se establece entre un electrodo de medida (del que forma parte la solución cuyo **pH** se quiere determinar) y un electrodo de referencia.

El potencial de un electrodo de hidrógeno viene determinado por la ecuación de Nernst aplicada a la siguiente ecuación rédox:

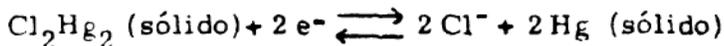
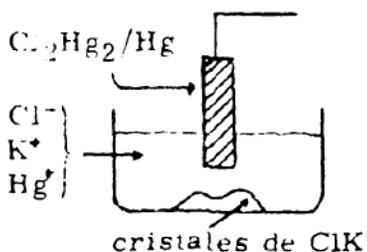


$$E_1 = E_1^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

Se establece, arbitrariamente, como potencial cero ($E_1^0 = 0$) el del electrodo normal en que $[H^+] = 1M$ y $P_{H_2} = 1$ atmósfera

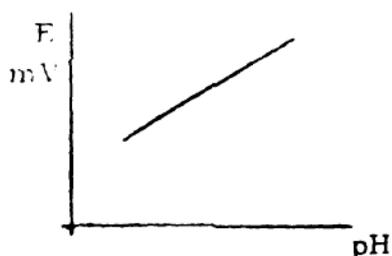
$$E_1 = - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2} = 0,059 \text{ pH}$$

El valor E_1 se puede medir por la creación de una diferencia de potencial ΔE con otro electrodo de referencia, por ejemplo, la semi-célula de calomelanos (cloruro mercúrico/mercurio). Esta establece contacto con la solución cuyo pH se quiere medir por medio de una solución saturada de ClK, y con el potenciómetro por un hilo de platino. El potencial de este electrodo es +0,25 voltios respecto al del electrodo normal de hidrógeno.



$$E_2 = E_2^0 - \frac{RT}{2F} \ln [Cl^-]^2 = \text{constante}$$

E_2 es constante puesto que la solución está siempre saturada de ClK y prácticamente todos los iones Cl^- proceden del ClK por ser el Cl_2Hg_2 muy insoluble.



$$\Delta E = E_1 - E_2 = 0,059 \text{ pH} + K$$

que representado gráficamente será una recta de pendiente 59 milivoltios por unidad de pH.

De aquí que aún cuando el potenciómetro mide diferencias de potencial, se puede adaptar fácilmente su escala a medir valores de pH.

Sin embargo hay un valor ξ de potencial debido al puente salino entre las dos semicélulas.

$$E = 0,059 \text{ pH} + K + \xi$$

$\xi = 0$, si la movilidad de los dos iones del puente salino es la misma (caso del ClK)

En la práctica el electrodo de medida de hidrógeno que es engorroso de manejo, se sustituye por otro de vidrio. El vidrio que se utiliza tiene una capacidad selectiva de adsorción de protones y adopta forma de ampolla.

La concentración $[H^+]_i$ (dentro de la ampolla) se consigue generalmente con ClH 0,1 N. El electrodo de vidrio se conecta al potenciómetro por un hilo de plata-cloruro de plata. Para efectuar una medida, el electrodo se sumerge en la solución cuyo pH interesa medir; la diferencia de potencial que se origina dependerá, en cada caso, de la concentración de protones $[H^+]_e$ de dicha solución

$$E = - 0,059 \lg \frac{[H^+]_e}{[H^+]_i} = C + 0,059 \text{ pH}$$

En la Figura 2 se representa esquemáticamente un pH-metro constituido por un electrodo de vidrio y uno de calomelanos.

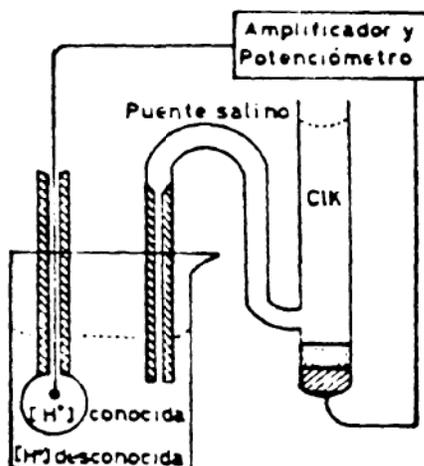
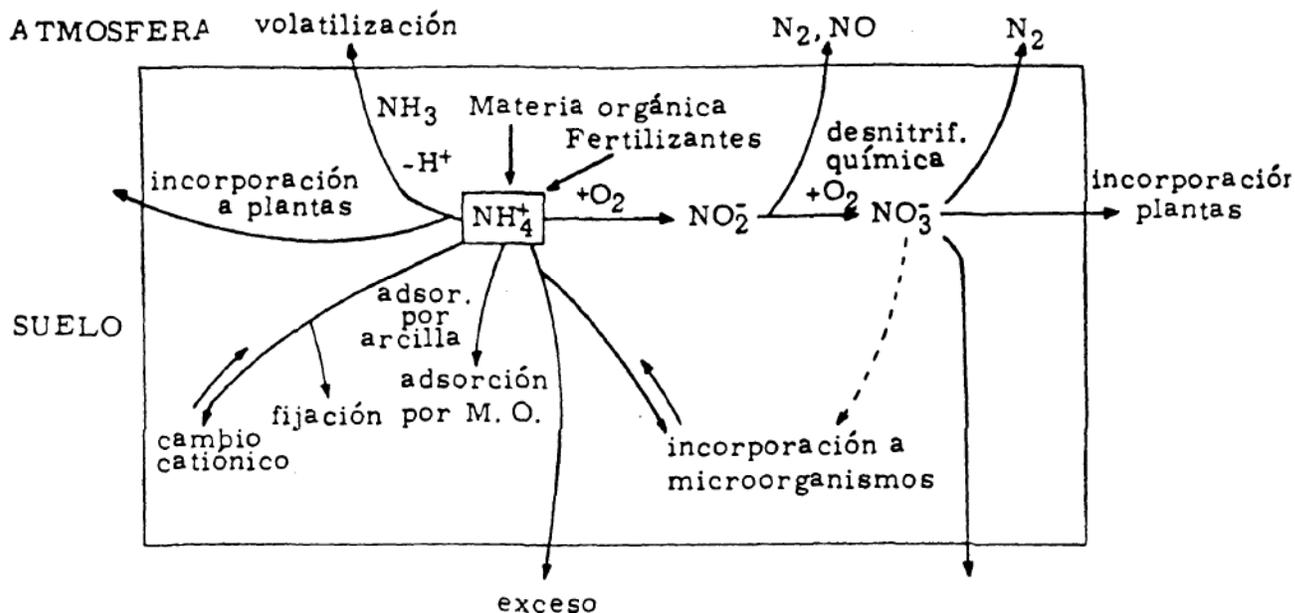


FIGURA 2. Esquema del sistema de electrodos empleados en la medida potenciométrica del pH.

Figuras complementarias al apartado "Transformaciones del nitrógeno en el suelo" (pág. 65).

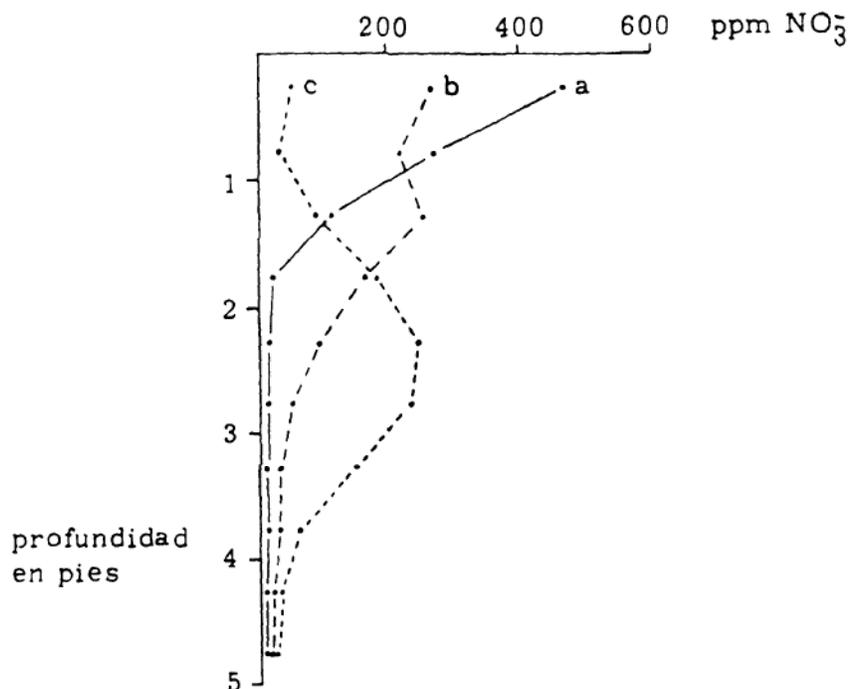
a)



(Modificada de Bolt)

b) Pérdidas de NO_3^- en el suelo

Se añade NO_3Na a un suelo. Siguen lluvias de a) 188 mm b) 391 mm y c) 602 mm. Cantidad de NO_3^- en función de la profundidad.



4. EL NITROGENO EN EL SUELO

INTRODUCCION: EL CICLO DEL NITROGENO EN LA NATURALEZA

El nitrógeno es un elemento fundamental en la materia vegetal, ya que es un constituyente básico de proteínas, ácidos nucleicos, clorofilas, etc. Las plantas lo absorben principalmente por las raíces en forma de NH_4^+ y de NO_3^- (algunas plantas absorben prioritariamente la forma NO_3^- , otras fundamentalmente la NH_4^+).

El nitrógeno en muchos suelos está presente en muy bajas concentraciones y es el elemento cuya disponibilidad limita más que cualquier otro nutriente vegetal la producción de cosechas. Sin embargo, la atmósfera está constituida en un 78 % aproximadamente por N_2 , habiendo encima de cada hectárea de terreno unas 75000 Tm de él. Este nitrógeno atmosférico no es aprovechable directamente por las plantas.

De un modo global sólo el 15 % del nitrógeno total está en la atmósfera, el 85 % restante se encuentra en la corteza terrestre. Sin embargo, el contenido en nitrógeno de las rocas es muy bajo, de forma que la meteorización de éstas contribuye de modo insignificante a la nutrición nitrogenada de las plantas.

Por contraposición con el nitrógeno que se encuentra en la atmósfera se suele denominar nitrógeno fijado, el nitrógeno que forma parte de los compuestos químicos utilizables por las plantas y los animales.

La mayor fuente natural de fijación de nitrógeno elemental, está constituida, probablemente, por los grupos de microorganismos terrestres y marinos (simbióticos o no) capaces de transformar el N_2 en una forma combinada.

Una cantidad más pequeña del nitrógeno atmosférico, pero aún significativa, puede ser fijada por fenómenos de ionización provocados por radiaciones cósmicas, meteoritos y rayos; éstos proporcionan momentáneamente la gran cantidad de energía necesaria para hacer reaccionar al nitrógeno con oxígeno (NO , NO_2) o con el hidrógeno del agua (NH_3). Posteriormente los compuestos formados son arrastrados por la lluvia hasta el suelo.

En la actualidad los procesos de fijación industrial, que llevan a la obtención de fertilizantes nitrogenados, son cuantitativamente de gran importancia como puede verse en la Tabla 1.

Los procesos de fijación de nitrógeno, tienen su contrapartida en los procesos de desnitrificación y de volatilización de amoniaco, procesos por los cuales el nitrógeno fijado vuelve a la atmósfera. El proceso de desnitrificación es un proceso bacteriano anaerobio propio de zonas encharcadas y consiste en la reducción de NO_3^- y de NO_2^- , a N_2O y N_2 , gases que se escapan a la atmósfera. La volatilización del amoniaco se produce principalmente en los océanos ya que a pH mayor de 7 el catión NH_4^+ tiende a perder un protón; esta misma reacción, si bien a escala global tiene muchísima menor importancia, es responsable de la pérdida de abono nitrogenado, si se fertilizan tierras alcalinas con sales de amonio o con amoniaco.

Según Delwiche (Tabla nº 1) el nitrógeno fijado en la biosfera en el año 1970, fué de 92 millones de Toneladas y el perdido 8,3 millones. El desequilibrio en favor de la fijación se debe a la fijación industrial en forma de abonos; este nitrógeno que se va acumulando en la biosfera puede tener

como contrapartida negativa la eutrofización de los cursos de agua (lagos, océanos, etc).

TABLA 1. Balance de pérdidas y ganancias de nitrógeno en la Tierra (modificado de Delwiche, 1970)

Nitrógeno fijado	Pérdidas de Nitrógeno (desnitrificación)	
	Millones de Toneladas	Millones de Toneladas
Microorganismos Terrestres no simbióticos	3, 0	Desnitrificación terrestre 4, 3
Fijación simbiótica (leguminosas)	1, 4	Desnitrificación marina 4, 0
Fijación en océanos (algas)	1, 0	Pérdidas Totales de Nitrógeno 8, 3
Fijación industrial	3, 0	
Fijación atmosférica	0, 8	
Nitrógeno Total fijado	9, 2	

Las plantas superiores y los animales, que en última instancia disponen del nitrógeno fijado en forma inorgánica, lo transforman en nitrógeno orgánico, y al morir devuelven al suelo dicho nitrógeno. El nitrógeno orgánico puede ser mineralizado por numerosos microorganismos y, a su vez, este nitrógeno inorgánico puede ser reconvertido a formas orgánicas o a nitrógeno elemental que es devuelto a la atmósfera completándose así el denominado ciclo del nitrógeno (Figura 1).

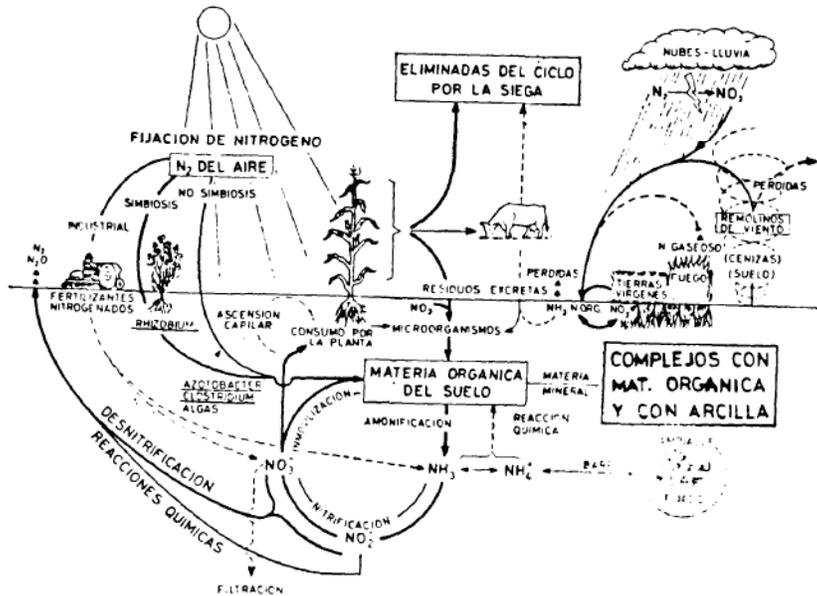


FIGURA 1. El Ciclo del Nitrógeno (modificado de Sauchelli).

FORMAS DE NITROGENO EN EL SUELO

La mayor parte del nitrógeno de los suelos (generalmente más del 95 %) suele estar en forma de nitrógeno orgánico, del cual un 20-40 % está en forma de nitrógeno proteico, un 5-10 % está como aminoazúcares y el resto está en forma de compuestos heterocíclicos nitrogenados. El contenido de nitrógeno del suelo, por tanto, está relacionado con el contenido en materia orgánica del mismo.

Materia orgánica es el término utilizado para designar, en general, a todos los materiales orgánicos del suelo con independencia de su estado de descomposición. La fracción más estable relativamente, que no es susceptible de sufrir una descomposición rápida, se denomina humus. En el

humus, se incluyen compuestos derivados de ligninas, aminoazúcares, aminoácidos y otros materiales orgánicos, que en conjunto confieren a un suelo propiedades mecánicas particulares, así como capacidad de retención de agua, capacidad de intercambio catiónico, etc.

El contenido en materia orgánica de un suelo varía con el clima, tipo de suelo, y su manejo, cultivo, etc. Así, si la temperatura media anual se encuentra entre 0 y 21°C, el contenido en materia orgánica disminuye como consecuencia de una rápida mineralización. Por el contrario, en terrenos excesivamente húmedos la materia orgánica tiende a acumularse por falta de descomposición (formación de turbas).

El nitrógeno inorgánico está fundamentalmente en forma de catión NH_4^+ , del cual sólo una pequeña parte está en la solución del suelo y en las sedes de intercambio, pues se nitrifica rápidamente; el restante está en forma difícilmente cambiante formando parte de los silicatos (arcillas y ciertos feldspatos potásicos). En la solución del suelo, existen también NO_3^- y NO_2^- en concentración de unos pocos miligramos por 100 gramos de suelo. Estos, junto con el NH_4^+ soluble e intercambiable, constituyen el nitrógeno realmente asimilable por las plantas.

También existen gases del tipo N_2 , N_2O y NO en el suelo, pero tienen poca importancia cuantitativa.

TRANSFORMACIONES DEL NITROGENO EN EL SUELO

Ya se ha mencionado que las plantas absorben la mayor parte del nitrógeno que precisan en forma de NH_4^+ y de NO_3^- . La cantidad de nitrógeno iónico es función de las cantidades suministradas al suelo en forma de fertilizantes comerciales y de las liberadas a partir del nitrógeno orgánico de reserva en el suelo; estas últimas dependen del equilibrio que exista entre los factores que afectan a la mineralización y a la inmovilización del nitrógeno del suelo.

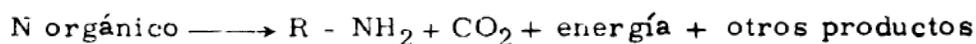
Se entiende por mineralización la conversión de nitrógeno orgánico en nitrógeno mineral (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-). Al fenómeno contrario se le llama inmovilización.

Mineralización del N orgánico

Una fracción importante de la materia orgánica del suelo (polímeros de alto peso molecular, complejos órgano-minerales, etc) es relativamente estable frente a la actividad de los microorganismos. Sin embargo, en el suelo se acaba produciendo la mineralización del nitrógeno orgánico, gracias a la acción de numerosos microorganismos.

La mineralización de los compuestos nitrogenados se lleva a cabo esencialmente por tres tipos de reacciones: aminización, amonificación y nitrificación. Las dos primeras reacciones son realizadas por microorganismos heterótrofos y la tercera, por bacterias autótrofas.

Aminización. Se llama aminización a la etapa de ruptura hidrolítica del nitrógeno orgánico, en que se liberan aminas, aminoácidos y péptidos. Se puede representar:



Amonificación. Los productos liberados en la aminización, pueden ser utilizados por otros grupos de heterótrofos con producción de compuestos amoniacales:



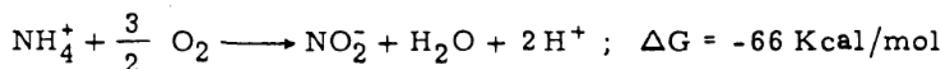
El amonio puede:

- Sufrir nitrificación, es decir, ser transformado en NO_2^- y NO_3^- .
- Ser absorbido directamente por las plantas.
- Ser utilizado por microorganismos heterótrofos en otros procesos (inmovilización).
- Ser fijado en algunas arcillas bien como catión de cambio o bien pasando a formas biológicamente no disponibles.

Un gran número de microorganismos pueden llevar a cabo la etapa de amonificación. Entre ellos se encuentran eubacterias, principalmente de los géneros Achromobacter, Bacillus, Clostridium, Micrococcus, Proteus, Serratia, Pseudomonas, así como actinomicetos, y hongos.

Nitrificación. Consiste en la oxidación del amonio a nitrato. Se lleva a cabo en dos etapas, interviniendo dos grupos de microorganismos que obtienen con estas oxidaciones toda la energía que precisan para su desarrollo (autótrofos).

En la primera etapa microorganismos del género Nitrosomonas realizan la reacción:



En la segunda fase actúa el género Nitrobacter, capaz de extraer energía adicional del nitrito producido por los Nitrosomonas:



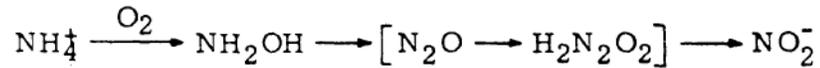
Ambas reacciones son exergónicas, y se realizan gracias al concurso del oxígeno atmosférico. Las bacterias que las realizan son aerobias estrictas.

Además de Nitrosomonas, pueden realizar la "nitritación" bacterias de los géneros Nitrosococcus, Nitrosospira, Nitrosoglea, y Nitrosocystis, si bien tienen una importancia secundaria. También en contadas ocasiones pueden llevar a cabo la etapa de "nitratación" bacterias del género Nitrocystis.

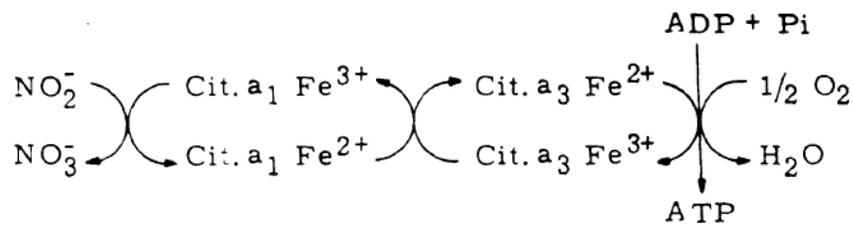
En ciertos casos también se ha implicado en el proceso de la nitrificación a organismos heterótrofos, tales como, ciertos hongos (Penicillium, Aspergillus) y ciertas bacterias (Achromobacter, Bacillus, Pseudomonas, Vibrio).

Durante la primera fase de la nitrificación ($\text{NH}_4^+ \longrightarrow \text{NO}_2^-$) se producen dos protones, precisándose un sistema de citocromos o de transportadores piridín nucleótidos que los absorban. El sistema enzimático responsable

de la transformación es probablemente particulado, asociado a la membrana celular (que en estos microorganismos se encuentra en algunos puntos muy replegada), ya que los tratamientos que destruyen membranas impiden la oxidación normal del amonio, sin afectar necesariamente a otras funciones celulares. La oxidación transcurre al menos en dos pasos. El primero parece estar catalizado por una oxigenasa que liga un átomo de oxígeno al amonio con formación de hidroxilamina. No se han identificado otros intermediarios. Una posible secuencia podría ser:



La oxidación de nitrito a nitrato transcurre mediante el siguiente proceso:



La nitrificación depende de los siguientes factores:

a) Suministro de iones amonio. Si la relación C/N es alta, gran parte del nitrógeno presente se utilizará para consumir el carbono tal como se describirá a continuación.

b) pH del suelo. La nitrificación se lleva a cabo a pH neutro o ligeramente alcalino (pH óptimo entre 6 y 8). En suelos sensiblemente alcalinos la actividad de Nitrosomonas supera a la de Nitrobacter produciéndose una acumulación de nitrito. Si se añade un exceso de fertilizante nitrogenado que dé reacción alcalina puede ocurrir lo mismo. En suelos ácidos parece que los responsables de la nitrificación son determinados hongos que actúan por mecanismos no bien conocidos.

c) Aireación y humedad del suelo. Tanto Nitrosomonas como Nitrobacter son aerobios estrictos, por lo que precisan una correcta aireación; de ahí la importancia de la estructura del suelo sobre la nitrificación, siendo ésta máxima en suelos que permitan una difusión de gases correcta. En

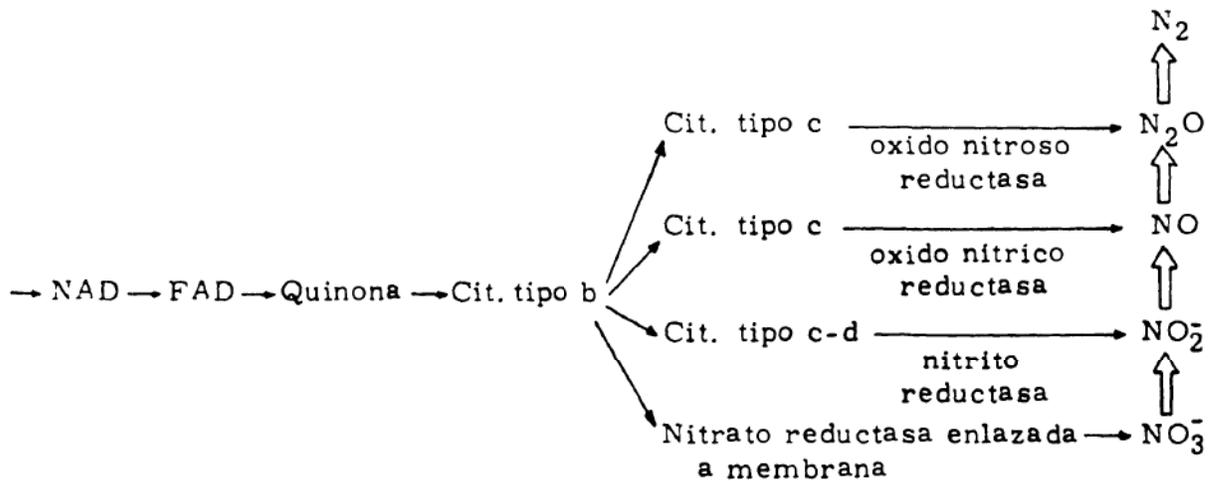
suelos encharcados no se verifica la nitrificación.

d) Temperatura. El óptimo de temperatura está entre 30 y 35° C, pero puede haber nitrificación lenta a bajas temperaturas. Así en inviernos fríos, el NH_4^+ añadido como fertilizante en otoño no va a pasar a NO_3^- y por tanto no se perderá por lixiviación. En suelos ácidos habrá aún menos pérdidas, pues en éstos hasta los 10° C no habrá nitrificación. Parece ser que el género Nitrobacter es el más afectado por las bajas temperaturas por lo que, si se producen éstas, a veces se pueden acumular nitritos.

Desnitrificación

Los microorganismos del suelo no fijadores de nitrógeno normalmente absorben el nitrógeno necesario para su crecimiento en forma de amoníaco o en forma de compuestos nitrogenados sencillos tales como aminoácidos. Si el suministro nitrogenado es en forma de nitrato éste deberá ser reducido a amoníaco antes de su asimilación. ("reducción asimiladora" del nitrato). Por otra parte, cuando se originan condiciones de anaerobiosis en un suelo, una serie de bacterias que son generalmente aerobias pueden respirar anaeróbicamente sustituyendo el oxígeno por nitrato o nitrito como aceptor de electrones. El nitrógeno elemental es generalmente el producto final de esta respiración anaeróbica. Este proceso inverso de la nitrificación, denominado desnitrificación, es llevado a cabo por bacterias de los géneros Bacillus, Pseudomonas y Micrococcus entre otros. La reducción del nitrato que tiene lugar de esta forma se conoce como "no asimiladora".

Se acepta generalmente que la secuencia de intermediarios en la desnitrificación es: $\text{NO}_3^- \longrightarrow \text{NO}_2^- \longrightarrow \text{NO} \longrightarrow \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{N}_2$. Los mecanismos moleculares se pueden esquematizar de la forma siguiente



Varias especies de bacterias no poseen el conjunto de enzimas completo. Por ejemplo algunas carecen de la nitrato reductasa no asimiladora y solo pueden desnitrificar a partir de nitrito.

La desnitrificación suele ocurrir principalmente en terrenos encharcados, si bien, a veces, se puede producir simultáneamente con la nitrificación. Los distintos tipos de bacterias difieren respecto a los niveles de oxígeno a los que empiezan a desnitrificar.

También se da en los suelos la desnitrificación química pero tiene poca importancia cuantitativa. A valores de pH bajos el nitrito reacciona espontáneamente:



escapando el NO a la atmósfera.

Equilibrio nitrógeno mineral-nitrógeno orgánico

Se llama relación carbono-nitrógeno o relación C/N, a la razón del porcentaje de carbono al nitrógeno en un material fresco, en un humus, o en un suelo en general. La relación media C/N de un suelo arable en zona de clima templado está alrededor de 10. Cuando el pH baja ó cuando aumenta la humedad del suelo esta relación tiende a subir. En los podsoles la relación C/N es de 25 ó mas.

La relación C/N de los materiales añadidos a un suelo, como abono orgánico por ejemplo, influye en el nivel de nitrógeno mineral utilizable por las plantas. En la Figura 2 se muestran los cambios en los niveles de nitrato en un suelo durante la descomposición de los residuos de dos cosechas que difieren en la relación C/N.

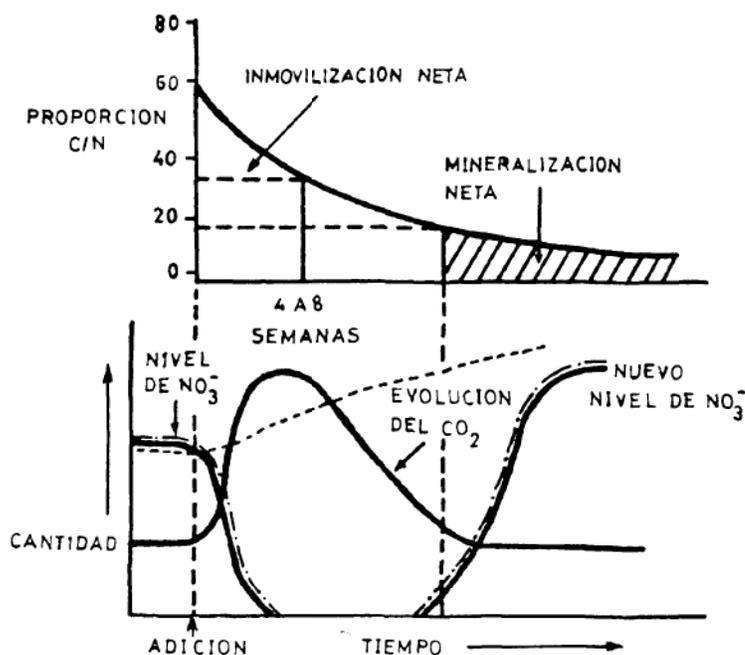


FIGURA 2. Evolución del nivel de nitratos en el suelo durante la descomposición de residuos de cosechas. a) --- Residuos pobres en nitrógeno (C/N alta). b) - - - - - Residuos ricos en nitrógeno (C/N baja).

Si la materia orgánica a descomponer tiene una relación C/N elevada (p. ej. paja de cereales, zuros de maíz), los microorganismos heterótrofos que actúen sobre ella serán capaces de asimilar todo el nitrógeno pero no todo el carbono; para poder utilizar éste manteniendo un ritmo rápido de crecimiento, deberán emplear nitrógeno mineral presente. Se produce así una inmovilización neta del nitrógeno en el suelo, seguida luego de una lenta mineralización.

Si, por el contrario, la materia orgánica tiene un contenido en

nitrógeno elevado (p. ej. alfalfa, trébol, paja de leguminosas), normalmente no se dará esa disminución en la fracción de nitrógeno mineral sino, en todo caso, un aumento debido a la propia descomposición de material orgánico.

En caso de anaerobiosis o de pH no apto para el desarrollo de los microorganismos (pHs ácidos o muy alcalinos) se producirá una acumulación de materia orgánica.

Como regla general se puede decir que cuando se añaden a un suelo materiales orgánicos con relación C/N mayor de 30, se produce inmovilización del nitrógeno del suelo durante el proceso inicial de descomposición. Para relaciones C/N comprendidas entre 20 y 30 no hay inmovilización ni mineralización en el proceso inicial.

FIJACION DE NITROGENO ATMOSFERICO

La fijación de nitrógeno atmosférico puede ser natural o artificial. La primera puede ser biótica o no-biótica. La fijación biótica de nitrógeno atmosférico, es la mayor fuente natural de nitrógeno fijado y la realizan microorganismos en simbiosis con vegetales o que viven libres en el suelo.

La fijación simbiótica de nitrógeno ha sido importantísima en la agricultura tradicional. Las bacterias del género Rhizobium viven en simbiosis con las plantas leguminosas, simbiosis que se manifiesta por la aparición de nódulos en las raíces donde se alberga la bacteria. Se conocen numerosas especies bacterianas, del género Rhizobium, y cada una infecta determinado tipo de planta huésped, y viceversa, cada especie de leguminosa necesita ciertas especies o cepas de Rhizobium. Las cantidades de nitrógeno fijadas difieren según la cepa de Rhizobium, la planta huésped y las condiciones ambientales en que se desarrollan. En Nueva Zelanda se han llegado a fijar 40 Kg de nitrógeno por hectárea en praderas de trébol. Las leguminosas tienen por tanto un gran interés para la cosecha siguiente; de ahí su importancia en la rotación de los cultivos.

La fijación de nitrógeno es máxima cuando no se añaden al suelo fertilizantes nitrogenados. Sin embargo, en la práctica agrícola, a veces se

abona ligeramente con nitrógeno en el momento de la siembra para facilitar la germinación y la vida de la leguminosa en sus primeros momentos hasta que la nodulación de las raíces tenga lugar.

Tiene una gran importancia ecológica la fijación de nitrógeno por leguminosas arbóreas en zonas selváticas tropicales y subtropicales. También se dan relaciones simbióticas de este tipo con plantas no leguminosas que tienen nódulos en sus raíces capaces de fijar nitrógeno, por ejemplo, en ciertos miembros de las familias de las Betuláceas, Miricáceas, Ramnáceas, etc.

En la Tabla 2 se muestran valores medios para la fijación de nitrógeno por ciertas especies de leguminosas.

TABLA 2. Fijación media de nitrógeno por leguminosas

<u>Leguminosa</u>	<u>Especie de Rhizobium</u>	<u>Nitrógeno fijado (Kg/Ha)</u>
Alfalfa	R. meliloti	180
Meliloto	R. meliloti	110
Trébol rojo	R. trifolii	120
Guisante	R. leguminosarum	70
Soja	R. japonicum	60
Judía	R. phaseoli	40

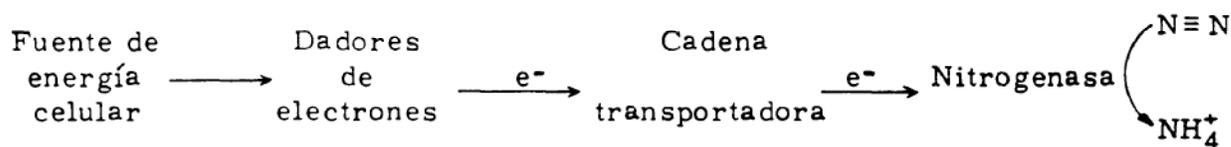
Entre los microorganismos fijadores de nitrógeno no simbióticos se incluyen numerosas especies de algas verde-azuladas (Nostoc, Calothrix, etc.), así como diversas bacterias. Entre estas últimas merecen mencionarse las pertenecientes a los géneros Clostridium, Azotobacter y Rhodospirillum que son respectivamente saprofitas anaerobias, saprofitas aerobias y fotosintéticas. Las cantidades de nitrógeno fijado por estas bacterias pueden

llegar hasta 60 Kilos por Hectárea. Una cifra media en un suelo mediterráneo sería de unos 10 Kg/Ha y año.

Todos los organismos fijadores de N_2 poseen un sistema enzimático que cataliza la reducción de nitrógeno a amonio en presencia de un reductor y de energía. El sistema enzimático se denomina nitrogenasa (genes "nif"), está formado por dos proteínas (una que contiene hierro y otra con hierro y molibdeno) y tiene propiedades similares en todos los organismos fijadores hasta ahora conocidos. Los electrones procedentes del reductor son transferidos a la nitrogenasa a través de una cadena transportadora.

Por manipulaciones genéticas apropiadas se han logrado transferir los genes "nif" de bacterias fijadoras a otras que no lo eran, como por ejemplo de Klebsiella pneumonia a Escherichia coli. También se han conseguido mutantes que tienen alterado el sistema de regulación de los genes "nif" y que excretan al medio gran cantidad de NH_4^+ fijado.

Los sistemas de fijación difieren entre sí en los compuestos dadores de electrones, en las fuentes de energía y en la cadena transportadora. La vía de fijación, sin embargo, puede generalizarse en el siguiente esquema:



Las diferencias entre los grupos de microorganismos fijadores se esquematizan en la Tabla 3.

Las algas verde-azuladas, que son fotosintéticas, tienen importancia en la fijación de nitrógeno en las masas de agua, en la superficie de las rocas, en los campos de arroz, etc. Estas necesitan para su desarrollo solamente luz, N_2 y CO_2 (gases de la atmósfera), y sales minerales.

En la actualidad se investiga activamente sobre fijación microbiana del N_2 , especialmente en los puntos siguientes:

a) La caracterización del sistema genético "nif", y su manipulación con vistas a producir plasmidios de alta velocidad de replicación.

TABLA 3. Características metabólicas de las bacterias fijadores de nitrógeno

Organismo	Fuente de energía	Dadores de electrones	Transportadores
<u>Rhizobium</u>	Compuestos carbonados suministrados por la planta	NADH ₂	Ferredoxina
<u>Clostridium</u> y <u>Azotobacter</u>	Compuestos orgánicos del suelo	Piruvato, H ₂ NADH ₂ , NADPH ₂	Ferredoxina o flavodoxina
<u>Rhodospirillum</u>	Luz	Piruvato, H ₂	Ferredoxina

b) La fijación de N₂ por cepas de Rhizobium capaces de vivir libremente, así como, por cepas de Rhizobium capaces de entrar en simbiosis con cereales y otras plantas de gran cultivo distintas de las leguminosas.

c) La fijación de N₂ por las bacterias de la rizosfera de un número mayor de plantas de las que actualmente existen (coníferas, caña de azúcar, etc.) y aumento de la eficiencia de fijación por las ya conocidas.

De este modo la fijación microbiana de nitrógeno que ha sido la base de la agricultura de subsistencia puede adquirir una importancia mayor de la que tiene en la actualidad en las agronomías más desarrolladas.

El nitrógeno atmosférico fijado abióticamente se debe a descargas eléctricas naturales (N₂ → NO₃⁻) ó a gases industriales (NO₂ de las plantas de fabricación de SO₄H₂, el NH₃ gas desprendido de instalaciones industriales diversas, etc.). Cerca de zonas industriales (plantas de sulfúrico, centrales térmicas, etc.) el nitrógeno fijado en la atmósfera y posteriormente lavado con el agua de lluvia hasta el suelo puede llegar a ser de hasta 50 Kilos/Ha y año, si bien, normalmente no supera 10-15 Kg/Ha.

La fijación industrial de nitrógeno (Tabla 1) supone un alto porcen-

taje del nitrógeno total fijado (más del 30 %) y es la base de la fabricación de los abonos nitrogenados.

RETENCION DEL NITROGENO IONICO EN EL SUELO

El ión amonio puede ser retenido por el complejo de cambio del suelo, siempre que éste posea una capacidad de intercambio catiónica adecuada. El NH_4^+ de cambio podrá ser canjeado por otros cationes, pasando a la solución y pudiendo ser absorbido por los distintos organismos vivos que lo precisan.

Sin embargo, existe la posibilidad de que el amonio sea fijado por los minerales de la arcilla (principalmente por vermiculita, illita y esmectitas) en una forma no directamente utilizable por los organismos vivos. Así por ejemplo, en las illitas se llegan a fijar del orden de 40 mg de nitrógeno por 100 gramos, y en los suelos puede haber entre 5 y 80 mg de $\text{N}_2/100 \text{ gr.}$, lo que viene a representar varias Toneladas por Ha.

El NH_4^+ ocupa el mismo lugar que el K^+ en la red cristalina de los silicatos debido a que sus radios iónicos son muy parecidos (1,33 Å el del K^+ y 1,43 Å el del NH_4^+). Todos los minerales y suelos capaces de fijar potasio, fijan también amonio. La proporción de ambos cationes fijados guarda relación con su proporción en la solución del suelo. Así, si se aumenta el contenido en potasio en la solución del suelo aumenta el NH_4^+ fijado en la red de los silicatos. El amonio fijado puede ser reemplazado por cationes capaces de expandir las arcillas (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , H^+) pero no por los que no lo son (principalmente K^+).

Los suelos ricos en materia orgánica también pueden fijar amonio, siendo la cantidad fijada proporcional a la cantidad de carbono de la misma.

El significado agronómico de la fijación del amonio no parece ser grande. Sin embargo, tiene lugar, y en ciertas prácticas agrícolas, como el emplazamiento profundo de amoniaco ó de sales amoniacales en subsuelos con grandes cantidades de arcillas expansibles, puede ser un factor

modificador importante de la eficiencia del fertilizante añadido.

Por el contrario, el ión nitrato no es retenido por el suelo, siendo transportado con el frente acuoso. En condiciones de pluviosidad elevada, el nitrato puede ser lixiviado hasta profundidades inaccesibles a las raíces de las plantas. Para una cantidad de agua dada añadida al terreno, el valor de su capacidad de campo determina la mayor o menor profundidad del frente mojado que se alcanza y, por tanto, del nitrato disuelto. Si se producen movimientos ascensionales de agua (p. ej. el ascenso capilar a partir de una capa freática), el nitrato ascenderá con ella.

BALANCE DEL NITROGENO EN EL SUELO

El balance del nitrógeno en el suelo resulta de analizar pérdidas y ganancias del mismo.

Las ganancias están representadas por las fijaciones simbiótica y no simbiótica, por el abonado nitrogenado y por los arrastres del agua de lluvia.

Las pérdidas de nitrógeno están representadas por las extracciones de las cosechas, el lavado de nitratos, las pérdidas por desnitrificación y las pérdidas por erosión.

De las ganancias ya nos hemos ocupado en apartados anteriores. Se consideran a continuación las pérdidas con cierto detalle:

a) Extracción por las cosechas. Es función del tipo de cultivo, de su rendimiento y del nivel de nitrógeno en el suelo. Así una cosecha de trigo puede extraer 50-60 Kg de N/Ha; los cultivos intensivos pueden extraer 100-150 Kg/Ha-año.

b) Lavado de los nitratos. Es función de la cantidad de agua y de la permeabilidad del suelo. Estas pérdidas pueden ser importantes durante las lluvias invernales en climas mediterráneos, suficientemente templados como para que la nitrificación sea apreciable durante el otoño-invierno.

Contribuye también a la eutrofización de los cursos de agua.

c) Pérdidas gaseosas. Se deben a desnitrificación y a volatilización del amoníaco. La desnitrificación causada por bacterias es máxima cuando el suelo está caliente, y encharcado o a la capacidad de campo si es de poro fino. De esta manera se puede perder incluso un 10-15 % del nitrógeno.

Las pérdidas por volatilización de amoníaco en suelos alcalinos pueden producirse localmente y ocurren con más frecuencia con cierto tipo de abonos tales como urea (que se descompone fácilmente en CO_2 y NH_3) y si el suelo está caliente y seco.

d) Pérdidas por erosión. Afecta a las partículas más finas (materia orgánica, arcilla) y en consecuencia disminuye la fertilidad.

En el caso de poder calcular tanto las pérdidas como las ganancias, se podría establecer el abonado necesario para ese suelo.

Es importante mantener la reserva de nitrógeno orgánico de un suelo y en suelos cultivados desde hace cientos de años, como los de la Península Ibérica, el problema consiste en incrementar el nitrógeno orgánico, cosa nada fácil. Se puede intentar aumentarlo intercalando leguminosas en la rotación de cultivos, enterrando leguminosas, añadiendo estiércol, evitando quemar rastrojos, haciendo "mulch" de paja, abonando con N-P-K que al aumentar el rendimiento aumentará el residuo orgánico que queda en el suelo, etc.

5. ABONOS NITROGENADOS

INTRODUCCION

El empleo de abonos químicos nitrogenados procede del siglo pasado, en el que desde Chile se exportaban nitratos naturales a numerosos países del mundo. Pero el desarrollo de la industria de los fertilizantes nitrogenados no cobró un impulso definitivo hasta que, a principios del presente siglo, no por razones agronómicas, sino estratégicas (necesidad de productos a base de nitrógeno para fabricación de explosivos) se inició la fijación del nitrógeno atmosférico por procedimientos diversos.

El nitrógeno está contenido en los abonos químicos en forma de ión nitrato (NO_3^-), de ión amonio (NH_4^+), o de ambos a la vez. También puede estar en forma de amida, como en la urea, que en suelo (especialmente en climas cálidos), pasa a la forma amoniacal con relativa facilidad.

Actualmente la gran mayoría de los fertilizantes nitrogenados se fabrican a partir del amoniaco. Los materiales que no utilizan este compuesto como producto intermedio, forman una minoría o están en trance de desaparecer. Entre ellos, además de los nitratos naturales, se encuentran el sulfato amónico obtenido como subproducto en las coquerías, la cianamida (de uso cada vez más restringido), y el ácido nítrico fabricado por el proceso

de Birkeland de coste prohibitivo.

NITRATOS NATURALES

El nitrato sódico, $\text{NO}_3 \text{Na}$, se encuentra en estado natural, junto con otros compuestos que lo impurifican, en grandes yacimientos de origen no bien determinado, en las altiplanicies chilenas (Nitrato de Chile).

El mineral del que se extrae se denomina "caliche" y contiene, además de nitrato, cloruro sódico (hasta el 20 %) y otras impurezas, especialmente sulfatos.

El proceso de separación se basa en la diferente solubilidad del nitrato y del cloruro sódico en agua a diferentes temperaturas; en tanto que la solubilidad del primero aumenta grandemente con la temperatura, la del segundo permanece casi constante. Así pues, calentando una disolución de caliche triturado hasta 50°C y enfriando rápidamente hasta 3°C , la gran mayoría del producto que cristaliza es nitrato sódico, en forma de agujas muy finas que se separa de las aguas madres, prácticamente puro. Posteriormente puede ser granulado para su expedición.

La riqueza media del nitrato de Chile es del 15,5 % de nitrógeno, exclusivamente en forma de ión nitrato. Además, contiene una pequeña proporción de impurezas que contienen oligoelementos.

SINTESIS DEL AMONIACO

Antes de tratar de los diferentes abonos nitrogenados, es necesario estudiar cómo se sintetiza el amoniaco, producto intermedio para la fabricación de casi todos ellos.

Todos los procesos actuales de síntesis consisten en hacer reaccionar bajo presión y en presencia de catalizadores, volúmenes de nitrógeno e hidrógeno, en proporción de 1 a 3. En todos los procesos, el nitrógeno

procede del aire (que lo contiene en una proporción aproximada del 78 %), generalmente sin tratamientos previos. Así pues, la fuente de nitrógeno es gratuita e inagotable.

La dificultad estriba en la obtención del hidrógeno. En todos los sistemas procede del agua; las diferencias entre ellos residen, fundamentalmente, en el producto carbonado que reacciona con el agua para formar hidrógeno.

Hay un proceso en el que el hidrógeno se obtiene, simplemente, por electrolisis del agua. Sin embargo, éste exige un gran gasto de energía eléctrica, que lo hace actualmente antieconómico, a no ser en casos muy especiales en que aquélla se disponga marginalmente a muy bajo precio.

En los demás procedimientos, basados en productos que contienen carbono, se distinguen las siguientes fases:

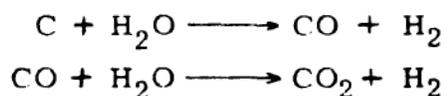
a) Preparación del gas de síntesis. Reacción de la sustancia carbonada con vapor de agua u oxígeno para formar una mezcla de H_2 y CO .

b) Conversión del CO en CO_2 ("Shift conversion").

c) Separación del CO_2 de los restos de CO .

d) Síntesis. Reacción del H_2 y N_2 (aportado en el aire en alguna de las fases anteriores), bajo presión y ante catalizadores, para formar el NH_3 .

La preparación del gas de síntesis, se realiza en los procesos más antiguos (Haber-Bosch, Claude, Casale, etc.) haciendo circular vapor de agua y aire a través de carbón de coque incandescente (Proceso denominado del gas de agua). Las reacciones son:



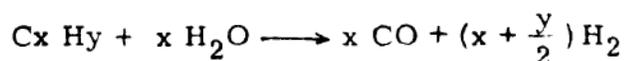
Otro proceso antiguo de preparar el gas de síntesis es el de oxidación parcial. Consiste en la combustión, con escasa proporción de oxígeno (procedente de la destilación fraccionada del aire líquido), de gases procedentes de refinerías de petróleo o gas natural. Representando simbólicamente por C_xH_y la fórmula del hidrocarburo contenido en estas materias

primas, la reacción que tiene lugar es la siguiente:



La separación previa del O_2 encarece mucho este proceso.

El método hoy más generalizado, con sus numerosas variantes, de preparación del gas de síntesis es el de "reformado al vapor" (steam reforming). El gas procedente de refinerías (gasificación de naftas ligeras) o el gas natural (metano, principalmente) reacciona con agua a elevadas temperaturas y en presencia de catalizadores



Este "reformado" de los gases se suele hacer en dos fases.

Una vez preparado el gas de síntesis, lo que interesa es separar el H_2 y el CO , para lo cual, primeramente hay que realizar la conversión del CO en CO_2 . Esto se verifica ante exceso de vapor de agua, a baja temperatura y en presencia de catalizadores.



Posteriormente, se procede al separación del CO_2 , y del CO residual haciendo circular el gas por torres especiales, en donde es absorbido por diversos productos (monoetanolamina, carbonato potásico caliente, etc.).

Por último, se llega a la fase de síntesis, en la que el H_2 y el N_2 incorporado en fases anteriores con el aire (mezclado con el vapor) o añadido en esta fase (previa separación del CO_2), se hacen reaccionar en presencia de catalizadores, a elevadas temperaturas y grandes presiones.

Para ello son necesarios grandes compresores. Uno de los mayores adelantos de la industria moderna del amoníaco es el empleo de compresores centrífugos, en lugar de los recíprocos convencionales.

Otras mejoras tecnológicas se refieren a la utilización de catalizadores más eficaces o más baratos, procesos a presiones más bajas, recupe

ración de calor, ciclo continuo, etc.

Hasta 1965 una fábrica que produjese 300 ó 500 Tms de amoníaco por día, se consideraba de gran capacidad. Actualmente, se construyen plantas de síntesis de amoniaco que tienen una capacidad de 1000 ó más Toneladas por día.

OTROS ABONOS NITROGENADOS DE SINTESIS

Sulfato amónico

Actualmente se fabrica el sulfato amónico por diversos sistemas.

a) Síntesis. El proceso más generalizado de obtención de sulfato amónico se basa simplemente en la neutralización del ácido sulfúrico con amoníaco procedente de una planta de síntesis.

Los otros procedimientos de obtención existentes se benefician de algunos subproductos de otras actividades industriales que contienen suficiente cantidad de amoníaco o de ácido sulfúrico. Este se obtiene de muchas industrias que entre sus gases residuales eliminan mucho SO_2 , el cual es necesario eliminar para evitar la polución atmosférica.

b) Coquerías. Para la fabricación de cock hay que calentar hulla u otros carbones en hornos especiales, en ausencia de aire. En esta operación se desprenden gases ricos en amoníaco, el cual se hace reaccionar con ácido sulfúrico en una torres de absorción. El sulfato amónico sintetizado es concentrado, enfriado y cristalizado.

c) Gas de hornos de cock. De los hornos de cock empleados en la industria siderúrgica se desprenden gases que contienen amoníaco, que así mismo se utiliza para fabricar sulfato amónico.

d) Fabricación de caprolactama. Uno de los procesos industriales en los que más importancia tiene la obtención de sulfato amónico como subproducto es en la fabricación de caprolactama, producto intermedio para preparación del nylon. En este proceso de fabricación se consiguen 4,5 Tms

de sulfato amónico por cada Tm producida de caprolactama.

e) A partir de yeso o anhidrita. En la fabricación de amoníaco se ha de separar el anhídrido carbónico, con el que se puede obtener carbonato amónico $\text{CO}_3 (\text{NH}_4)_2$. Disolviendo éste en grandes tanques de mezcla con yeso $\text{SO}_4 \text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o anhidrita $\text{SO}_4 \text{Ca}$, debidamente molidos, se forma sulfato amónico y carbonato cálcico. Este es separado y el sulfato es evaporado y enfriado.

Este procedimiento es muy lento y solo en casos en que no se pueda disponer económicamente de ácido sulfúrico, puede ser rentable.

Puede ser interesante aprovechar el yeso que se ha de separar en la fabricación de ácido fosfórico por vía húmeda.

El sulfato amónico tiene una riqueza de 20-21 % de nitrógeno. Generalmente se presenta en forma de pequeños cristales de color blanco.

Es un abono de reacción ácida, por lo que se adapta mejor a los suelos básicos, especialmente los calizos.

Aporta, además de nitrógeno, azufre (24 %), el cual, como es sabido, tiene un efecto acidificante en el suelo.

Acido nítrico

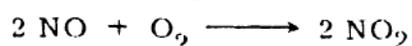
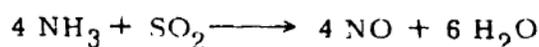
Es un producto intermedio para obtener algunos de los abonos nitrogenados más utilizados.

A principios de siglo, los suecos, Birkelan y Eyde idearon un procedimiento de fijar el nitrógeno atmosférico mediante su combinación con el oxígeno por fuertes descargas eléctricas; así se forma óxido nítrico (NO) que posteriormente se oxida y se recoge en agua, produciendo ácido nítrico. Este procedimiento es carísimo y sólo se ha utilizado en los lugares en que se disponía de energía eléctrica barata, como por ejemplo, en Noruega. Hoy ya casi no se utiliza.

Actualmente, todo el ácido nítrico empleado en la industria, y especialmente en la de los fertilizantes nitrogenados, se obtiene por la oxidación del amoníaco, con aire o con oxígeno, en presencia de un catalizador de

platino, a elevadas temperaturas (950° C).

Las reacciones fundamentales son:



El monóxido de nitrógeno (NO) es enfriado y oxidado, para ser disuelto en agua en unas torres de absorción, dando lugar a un ácido nítrico del 58 %.



Nitrato amónico

Es uno de los abonos más utilizados en el mundo. Se puede utilizar directamente o para fabricar nitratos amónico cálcicos, de más baja graduación, o en la fabricación de abonos compuestos, complejos y líquidos.

Se obtiene por la neutralización del ácido nítrico con amoníaco:



La fase siguiente es su concentración, evaporando el agua que acompaña al NO_3H , hasta un 95 %.

A continuación, lo más frecuente es aperdigonarlo, pulverizándolo desde lo alto de una torre con aire caliente a contracorriente. Cuando llega al fondo se han formado unos perdigones, los cuales es necesario secarlos a una temperatura no muy elevada.

El nitrato amónico puro tiene una riqueza del 35 % de nitrógeno. El que se usa comercialmente como abono tiene el 33,5 % de nitrógeno; la mitad en forma nítrica y la mitad en forma amoniacal.

Esto constituye una de sus más importantes ventajas, ya que aporta al suelo nitrógeno nítrico, inmediatamente aprovechable por las plantas, y amoniacal, de efecto más retardado. Otras ventajas son su alta concentración, su gran solubilidad y su coste relativamente bajo.

El nitrato amónico tiene un efecto acidificante de los suelos.

Por otra parte, tiene los siguientes inconvenientes:

a) Tiene gran higroscopicidad, por lo que habrá que almacenarlo en medio seco, y en sacos debidamente impermeabilizados.

b) Es muy inflamable, siendo sensible al calor y a los choques. Puede arder incluso en ausencia de oxígeno atmosférico.

c) Sus partículas tienen tendencia a conglomerarse, sólo con la humedad ambiente se pueden formar cristales entre aquéllas, lo cual se ve favorecido por la presión (grandes montones) y las altas temperaturas.

Si bien siempre es necesario tomar precauciones en la manipulación y almacenamiento del nitrato amónico, el producto comercial que actualmente se fabrica está acondicionado para superar estos inconvenientes. El principal y necesario acondicionamiento consiste en recubrir las partículas con una sustancia que absorbe la humedad y haga de antiaglomerante; a este fin se utilizan algunas arcillas (como la atapulgita), talco, tierra de diatomeas, kieselguhr, etc.

Nitrato amónico cálcico

Para eludir o disminuir los inconvenientes que se han mencionado, el nitrato amónico se suele mezclar con carbonato cálcico (caliza molida) en la fase previa a su aperdigonado, con lo cual se obtiene productos que normalmente tienen riquezas de 20,5 % y 26 % de nitrógeno.

Por lo demás, tienen propiedades análogos a las del nitrato amónico, salvo que tienen en el suelo una reacción neutra (20,5 % N) o ligeramente ácida (26 % N).

Aunque se les denomina nitratos amónico cálcicos, no son en realidad más que mezclas de nitrato con caliza, ya que no tienen nitrato cálcico.

También se les llama amonitratos.

Nitrosulfato amónico

El nitrosulfato amónico es un producto que se obtiene mediante la reacción de los ácidos nítrico y sulfúrico con amoníaco. Generalmente tiene el 26 % de nitrógeno, el 75 % del cual en forma amoniacal y el 25 % en

forma nítrica. Como es natural, participa de las características del sulfato amónico y del nitrato amónico.

Se suele presentar en forma granulada. Es muy soluble y tiene una reacción ácida en el suelo.

Nitrato de cal

El nitrato de cal ha sido un abono muy utilizado y todavía se emplea en muchos países, pero su importancia relativa ha decrecido mucho.

El principal país productor es Noruega, en donde se obtenía mediante el ácido nítrico fabricado por el método del arco eléctrico. Aunque este procedimiento ya no se emplea, se sigue produciendo con ácido nítrico resultante de la oxidación del amoníaco.

También se obtiene nitrato de cal como subproducto de la fabricación de nitrofosfatos (abono complejo).

Tiene reacción francamente básica en el suelo y su contenido en cal (Ca O) es del 28 %, esto hace que sea muy utilizado en los suelos ácidos. Una de las causas por las que su empleo está en decadencia es su bajo contenido en nitrógeno (15,5 % N) y su gran higroscopicidad.

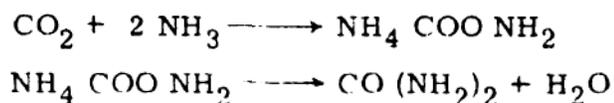
Generalmente se presenta en forma cristalizada, de color blanco o grisáceo. Es muy soluble.

Urea

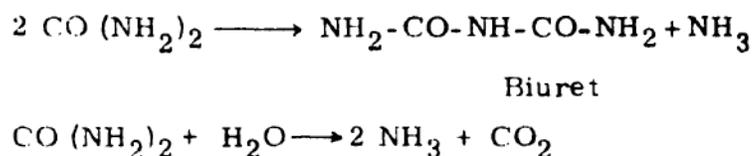
La urea o carbamida $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ es uno de los abonos nitrogenados de más difusión en el mundo, si bien su empleo generalizado como fertilizante es relativamente reciente.

Aunque también puede fabricarse a partir de la cianamida, los diversos procesos industriales de obtención de urea están basados en la reacción de amoníaco y anhídrido carbónico a temperaturas del orden de 170-180°C y a presiones de 120-280 Kgs/cm². En una primera reacción se forma carbamato amónico, el cual posteriormente se deshidrata proporcionando

urea. Las reacciones son las siguientes:



Simultáneamente tienen lugar otras reacciones desfavorables, que hay que reducir al mínimo, mediante el control de la presión y la temperatura:



El producto que sale del reactor de síntesis es una mezcla de urea, agua, amoníaco e importantes cantidades de carbamato amónico, que hay que eliminar. Esto último se realiza descomponiendo el carbamato en amoníaco y anhídrido carbónico, que son separados en fase gaseosa.

Las diferencias en todos los procesos actuales de fabricación de urea residen en la forma en que el carbamato se descompone y es eliminado y en la manera en que son tratados los gases resultantes de dicha descomposición.

Unos procedimientos reciclan otra vez al reactor de síntesis parte, o todo, el amoníaco y el anhídrido carbónico, en que se descompone el carbamato; otros separan NH_3 y CO_2 que son aprovechados en la fabricación de otros abonos nitrogenados dentro del mismo complejo industrial.

La solución de urea resultante del proceso se concentra por evaporación y se aperdigona o se cristaliza.

La urea es el abono nitrogenado sólido más concentrado, conteniendo el 46 % de nitrógeno. Además de ser utilizado como fertilizante es el producto intermedio de otros procesos industriales.

Para ser utilizado como abono es necesario controlar su fabricación, de forma que el contenido en biuret, que se produce como impureza, no sea superior al 1 % en el producto final, ya que este compuesto en mayores

proporciones puede ser tóxico para las plantas.

La urea es muy soluble y muy higroscópica. La presentación en forma de perdigones atenúa este último inconveniente, así como los productos que se añaden para recubrir sus gránulos como antiaglomerantes.

Una característica de la urea es su tendencia a hidrolizarse dando amoníaco y anhídrido carbónico. Esta reacción es favorecida por las temperaturas altas, pH elevados y ciertos catalizadores, especialmente por el enzima ureasa.

Esta facilidad de descomponerse en amoníaco y anhídrido carbónico es positiva en cuanto contribuye a la rápida nitrificación del nitrógeno que contiene y su asimilación por las plantas. Pero esta propiedad también puede ser un inconveniente si se aplica la urea superficialmente al suelo, en condiciones especiales de humedad y temperatura que faciliten la hidrólisis, ya que en ese caso parte del amoníaco en que se descompone pasaría a la atmósfera. Por ello, en determinadas circunstancias puede ser conveniente el enterrar la urea con una labor superficial, con lo cual el amoníaco que se forme pueda ser retenido por el complejo absorbente o nitrificado por las bacterias del suelo.

En los climas fríos y con suelos ácidos la urea se hidroliza con dificultad, y hasta que esto se produce puede ser arrastrada por las aguas, dada su gran solubilidad. A esto se debe el que su consumo se extienda más rápidamente en los países más meridionales, con escasas lluvias, climas templados, suelos calizos, etc.

Según algunos autores, la hidrólisis de la urea, en condiciones favorables, empieza a verificarse a los dos o tres días de su aplicación, en suelos ricos en materia orgánica, y a los siete y ocho días, en suelos con poca materia orgánica.

La urea tiene una acción acidificante en el suelo.

Su solubilidad permite su empleo en la preparación de soluciones nitrogenadas y su empleo directo como abonado foliar, mediante pulverizacio

nes de sus soluciones acuosas o junto con la aplicación de herbicidas. Las soluciones de urea como abono foliar no deben ser de concentraciones superiores al 0,5-1 %, si bien en cereales se llegan a utilizar soluciones de hasta el 5-6 %.

Otra utilización agronómica de la urea es su empleo como pienso, especialmente en la alimentación nitrogenada del ganado vacuno, en sustitución de parte de las proteínas de la dieta.

Se han hecho intentos para obtener un abono nitrogenado que, con una sola aplicación anual, libere lenta y continuamente el nitrógeno que contenga, para su progresiva nitrificación y aprovechamiento paralelo al desarrollo de las plantas. A tal fin, se fabrica ya en Estados Unidos a escala comercial, un compuesto a base de urea y formaldehído en el que se forman unos polímeros de metileno y urea de diverso peso molecular y de diferente solubilidad.

Este producto denominado UREA-FORM resulta muy caro y solo se utiliza en cultivos muy especiales. Su riqueza en nitrógeno es del 38 %.

Soluciones nitrogenadas

Se fabrican ya en diversos países (también en España) abonos nitrogenados líquidos a base de diluir en agua diferentes productos que contienen nitrógeno, tales como, amoníaco, nitrato amónico y urea.

El amoníaco se puede emplear en estado anhidro (gas licuado, a presión, 85 % N), pero también disuelto a diversas concentraciones.

A 20°C, una solución saturada de urea contiene un 23 % de nitrógeno. A la misma temperatura, una solución saturada de nitrato amónico tiene el 22 % de nitrógeno, y una solución saturada de la mezcla urea - nitrato amónico, puede tener hasta un 33 % de nitrógeno. Por esto es frecuente que se empleen ambos productos conjuntamente en la preparación de soluciones nitrogenadas. Para conseguir concentraciones mayores se añade amoníaco a una mezcla de estos productos.

Las soluciones más utilizadas se preparan a base de las siguientes combinaciones:

- Nitrato amónico y urea.
- Nitrato amónico y amoníaco.
- Urea y amoníaco.

CRITERIOS PARA LA FERTILIZACION NITROGENADA

Como ya se ha visto, el nitrógeno es absorbido por las plantas en forma de ión amónico NH_4^+ o ión nitrato NO_3^- . Los abonos aportan nitrógeno al suelo bajo una de estas dos formas, o en alguna otra fácilmente transformable en ellas. El amoniaco en que se descompone la urea o el aplicado en soluciones amoniacaes se transforma rápidamente en catión NH_4^+ .

Para el correcto empleo de los abonos nitrogenados, por lo tanto, hay que tener en cuenta que:

a) el NO_3^- no es retenido por el complejo arcillo-húmico. Así pues, es absorbido por las raíces, o permanece en la solución del suelo. Si el agua en el suelo es superior a su capacidad de campo, el N será arrastrado en profundidad.

b) el NH_4^+ es retenido por el complejo arcillo-húmico y es cedido al medio por el intercambio catiónico, siendo en su mayor parte nitrificado.

Esto quiere decir que los abonos que tienen N nítrico son inmediatamente asimilables, de efecto rápido; por lo tanto, deben aplicarse poco tiempo antes de que los necesite la planta. Son abonos típicos de cobertera, a la salida del invierno. Se deben aplicar después de una lluvia o después de los riegos. A fin de evitar pérdidas, es preferible aplicarlos en varias fases, en vez de hacerlo de una vez y arriesgarse mucho a que sean arrastrados.

A veces se aplica en sementera, como abono de presiembra, junto con el P y K, para ayudar a la nascencia.

Los abonos que contienen N en forma amoniacal están menos sujetos a pérdidas por infiltración y su efecto es más duradero. Son más bien considerados como abonos de sementera o de presiembra.

Lo más eficaz suele ser abonar en presiembra con una fracción del N total que se quiere aplicar al cultivo, en forma de abono amoniacal, completándolo en cobertera o a la salida del invierno en varias fracciones en forma nitroamoniacal, aunque dadas las condiciones agrológicas de la mayor parte de España (nitrificación rápida) puede ser sólo amoniacal o urea.

En el cálculo de la dosis de abonado hay que calcular no sólo las extracciones de las cosechas esperadas, sino también las pérdidas que pueden ocurrir. Estas tienden a ser mayores en los suelos ácidos, de baja capacidad de cambio y en climas con altas temperaturas.

Para darse una idea de la eficacia de los abonos nitrogenados se puede decir que la aplicación a un cultivo de cereal de 1 Kg. de N en forma de abonos, proporciona un incremento de cosecha de 10 a 15 Kgs. por Ha., dependiendo de la fertilidad del suelo, humedad, variedades y densidad de siembra.

La aplicación excesiva de abonos nitrogenados puede dar lugar a diversos efectos contraproducentes:

- En los cereales se puede desarrollar excesivamente el tallo, encamándose.

- En los naranjos, se puede producir el llamado "bufado" de los frutos y el embastecimiento de su piel.

- En los frutales, si se aplica antes de la floración en exceso de N puede dar lugar al "corrido" de las flores, no dando muchos frutos.

- En ciertos cultivos forrajeros, la acumulación de nitratos en las plantas puede inducir a toxicidad en animales que pasten sobre ellos.

- Ablanda los tejidos y facilita el ataque por insectos.

Cabe señalar como efecto positivo secundario de la aplicación de los abonos nitrogenados, el aumento del contenido de materia orgánica, al

ocasionar un mayor desarrollo vegetativo del sistema radicular y de los otros residuos que quedan en el suelo después de la cosecha.

En la aplicación de los fertilizantes nitrogenados hay que tener en cuenta su efecto respecto al pH del suelo, a fin de no acentuar con ellos la acidez o basicidad del mismo. A este respecto, conviene tener en cuenta la relación de los abonos nitrogenados clasificados empezando por los que tienen un efecto más acidificante, hasta los que tienen un efecto alcalinizante (Tabla 1).

TABLA 1. Composición media de algunos fertilizantes nitrogenados, ordenados en orden decreciente de poder acidificante.

	%						
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	S	Cl
Sulfato amónico	20,5	-	-	-	-	23,4	-
Nitrosulfato amónico	26,0	-	-	-	-	13,0	-
Urea	46,0	-	-	-	-	-	-
Sol. amoniaco + nitrato amónico	40,0	-	-	-	-	-	-
Urea-form	38,0	-	-	-	-	-	-
Nitrato amónico	33,5	-	-	-	-	-	-
Sol. urea + nitrato amónico	32,0	-	-	-	-	-	-
Amoniaco anhidro	82,0						
Sol. amoniacales	20-25,0						
Nitrato amónico-cálcico	20,5	-	-	10	7	0,6	-
Nitrato cálcico	15,5	-	-	27,0	2,5	-	0,2
Nitrato sódico	15,5	-	-	-	-	-	0,6

6. EL FOSFORO EN EL SUELO

INTRODUCCION

La corteza terrestre contiene un promedio de 0'12 % de fósforo y la cifra media para los 20 cm superficiales es la tercera parte de dicho valor (0'04 %). Aunque el contenido total de fósforo en el suelo pueda ser determinado con razonable precisión el problema de determinar la naturaleza de los compuestos que lo contienen presenta grandes dificultades.

Es posible dividir el fósforo total en dos amplias fracciones, el que se encuentra en forma orgánica y el que está como compuesto inorgánico. Dentro de esta última fracción se distingue el fósforo presente en la solución del suelo (fase líquida) y el fósforo en la fase sólida. El fósforo orgánico se encuentra principalmente en fase sólida.

EL FOSFORO EN LA FASE SOLIDA

Fósforo en forma inorgánica

La mayor parte del fósforo inorgánico se presenta en la fracción arcilla de la cual no puede ser separado por métodos físicos. Por tanto, no es posible obtener una evidencia directa por medios petrográficos del tipo de compuestos en que se encuentra. El clásico procedimiento de extracción química de fosfatos del suelo de Chang y Jackson (1957) es arbitrario ya que los reactivos usados causan indudablemente una redistribución del fósforo durante la extracción.

La información más valiosa sobre estos compuestos se ha acumulado por aplicación del principio del producto de solubilidad, sugiriéndose la presencia en el suelo de fosfatos de Ca, Al y Fe principalmente. Los minerales que parecen encontrarse en mayor proporción son:

hidroxiapatito	: $(\text{PO}_4)_6 (\text{OH})_2 \text{Ca}_{10}$
carbonatoapatito	: $(\text{PO}_4)_6 \text{CO}_3 \text{Ca}_{10}$
variscita	: $\text{PO}_4 \text{Al} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
estrengita	: $\text{PO}_4 \text{Fe} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

El segundo podría dejarse de considerar si suponemos que el carbonato estuviera adsorbido como impureza y no sustituyendo a los hidroxilos del hidroxiapatito. Los minerales de Ca son estables en un gran intervalo de pH mientras que los de Fe y Al aparecen fundamentalmente en los suelos de pH ácido y muy ácido.

Parece ser que en la solubilización de los fosfatos inorgánicos del suelo intervienen microorganismos. En general, la solubilización se debe a la producción microbiana de ácidos orgánicos e inorgánicos que disuelven los fosfatos inorgánicos haciéndolos asimilables por las plantas. Muchos microorganismos del suelo producen ácidos láctico, cítrico, fórmico, etc que pueden solubilizar $(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}_3$ y apatitos naturales. Otros ácidos orgánicos, como oxálico y tartárico, son agentes quelantes capaces de acomplejar Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} y Cu^{2+} que estuviesen en forma de fosfatos, liberando por tanto el fósforo. Esta acción podría ser neutralizada por la presencia de CO_3Ca . Parece ser que la zona cercana a las raíces de las plantas es donde tiene lugar más activamente este proceso.

Fósforo en forma orgánica

La proporción de fósforo orgánico puede suponer de un 20 a un 80 % del fósforo total del suelo. La cantidad de fósforo orgánico relativa a materia orgánica es también una fracción variable aunque se admite como relaciones medias C:N:P el valor 100:10:1.

La mayor proporción de fósforo en el humus parece encontrarse como fitina y sus derivados (40-80 %) y ácidos nucleicos (0-10 %) y en menores cantidades como fosfolípidos (0'3 %). Puede verse como un importante porcentaje se encuentra en forma, por ahora, desconocida.

Los ácidos nucleicos son activamente defosforilados, liberándose fosfato, por muchos hongos y bacterias siendo, por tanto, difícil de explicar su acumulación en el suelo. Indudablemente una fracción

debe corresponder al material propio de los microorganismos, pero además parece existir una acción protectora de las arcillas sobre las nucleoproteínas que son fácilmente adsorbidas por ellas. La metabolización de las fitinas es un proceso lento que parece ser dependiente de la concentración de fitina en la solución del suelo.

Debido a que la liberación del fósforo orgánico es fundamentalmente un proceso biológico está influenciado por numerosas propiedades físicas y químicas del suelo así como por la naturaleza de los organismos presentes. El efecto de la temperatura es de los más directos produciéndose predominantemente movilización a temperaturas altas. El encalado promueve la descomposición de la materia orgánica de sue los ácidos movilizándose por tanto el fósforo, aunque se ha demostrado que no es una regla general. Hay algunos microorganismos que son completamente dependientes del P orgánico como fuente del mismo y por consiguiente obligadamente mineralizadores.

EL FOSFORO EN LA SOLUCION DEL SUELO

El fósforo en forma de ácido ortofosfórico (PO_4H_3) y sus pro ductos de ionización reacciona prácticamente con todos los suelos en una forma cuantitativa, casi eliminándose de la solución. Esto no es sorprendente debido a la presencia de Fe, Ca, Al, etc en las superfi cias activas de los suelos, ya que dichos elementos forman fosfatos muy insolubles. Es por ésto por lo que la cantidad de fósforo presente en la solución del suelo tenga valores tan bajos como 10^{-5} - 10^{-6} M (1 - 0'1 p. p. m.).

Las reacciones que afectan al P en la solución del suelo son de sistemas homogéneos (en la fase líquida) y de sistemas heterogé neos (fases líquida y sólida). La reacción global



está ampliamente desplazada hacia la izquierda por lo que el fósforo del suelo puede calificarse de insoluble.

Equilibrios homogéneos

Las formas del fósforo en la solución del suelo estan reguladas por las reacciones de protonización y por las de formación de complejos.

Reacciones de protonización. Basándose en la ecuación de Henderson-Hasselbach $pKa = pH - \log \frac{a \text{ base}}{a \text{ ácido}}$ y conocidos los

valores de las constantes de ionización del ácido ortofosfórico se pueden conocer las proporciones de los distintos iones fosfatos que existiran a distintos valores de pH (ver Figura 1).

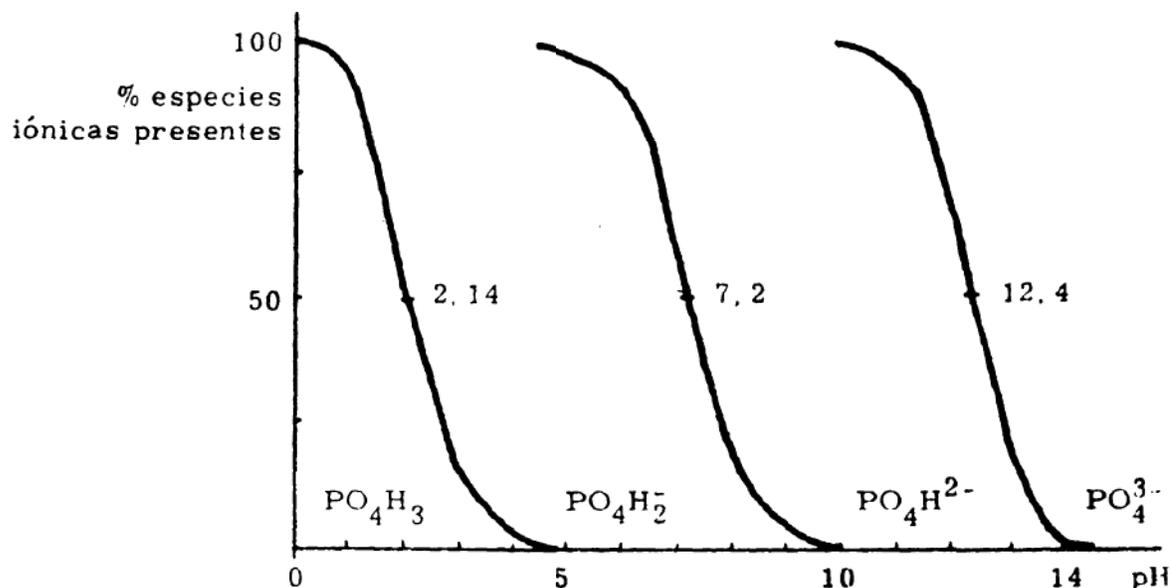


FIGURA 1. Porcentajes de especies iónicas de PO_4H_3 , a distintos valores de pH

Las especies iónicas PO_4H_2^- y PO_4H^{2-} son por tanto las más abundantes en el intervalo de pH que se encuentra en los suelos.

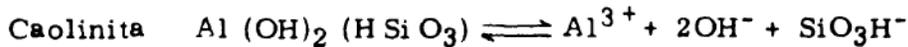
Formación de complejos. No existe información precisa sobre la importancia de complejos solubles de fósforo en el suelo. Se ha encontrado que el fósforo es retenido en forma de complejo soluble con humato férrico cuando se extrae ácido húmico de un suelo ácido mediante una solución de cloruro férrico. Respecto a la existencia de complejos metálicos solubles no es posible concluir dada la poca experimentación realizada.

Equilibrios heterogéneos

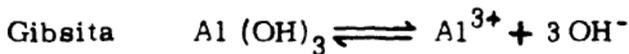
Las reacciones que tienen lugar en este tipo de equilibrios son las de disolución y precipitación de sales de fósforo ligeramente solubles, controladas por el principio del producto de solubilidad, y las de adsorción y sustitución isomórfica del fósforo sobre las partículas sólidas del suelo.

Reacciones de doble descomposición. Como ya se ha comentado, el fosfato presente en el suelo se encuentra fundamentalmente en forma de sales de Al, Fe ó Ca (ver pág. 96). Por tanto la presencia de fosfato en la solución del suelo dependerá de la presencia en la misma de los iones Al^{3+} , Fe^{3+} ó Ca^{2+} , ya que su actividad determinará las reacciones de solubilidad de dichas sales. El comportamiento del sistema en relación al Al^{3+} y al Fe^{3+} es muy similar.

Los alúminosilicatos y los sesquióxidos libres son los compuestos básicos que suministran Al^{3+} . Usando caolinita y gibsita como ejemplos típicos de estas dos clases de compuestos podemos ver como la concentración de ión hidroxilo tiene una influencia fundamental en la relación del producto de solubilidad en ambos casos:



$$K_{ps} = [Al^{3+}] [OH^-]^2 [SiO_3H^-]$$



$$K_{ps} = [Al^{3+}][OH^-]^3$$

Del producto de solubilidad de la gibsita, 1.9×10^{-33} , se puede calcular que a pH 5 la concentración de Al^{3+} será 1.9×10^{-6} M, A pH 6 disminuirá hasta 1.9×10^{-9} , mientras que a pH 4 aumentará a 1.9×10^{-3} .

Aunque no son conocidos los productos de solubilidad de los alúminosilicatos parece ser que a igualdad de pH son capaces de liberar una mayor concentración de Al^{3+} , por lo que se puede esperar que pequeñas cantidades de gibsita controlen la concentración de Al^{3+} aún en presencia de grandes cantidades de alúminosilicatos.

Por tanto si el pH de un suelo es bajo y hay gibsita ó alúmino silicatos presentes, habrá una concentración alta de Al^{3+} en la solución del suelo y se precipitarán los iones fosfato en forma de variscita ($PO_4Al \cdot 2H_2O$).

La concentración de Ca^{2+} en la solución del suelo está determinada fundamentalmente por la presencia de CO_3Ca , la presión parcial de CO_2 y el pH.

Lindsay y Moreno desarrollaron un diagrama de solubilidad para los fosfatos que más comúnmente se encuentran en el suelo: variscita ($AlPO_4 \cdot 2H_2O$), strengita ($FePO_4 \cdot 2H_2O$), fluorapatito $[Ca_{10}(PO_4)_6F_2]$, hidroxiapatito $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$, fosfato octocálcico $[Ca_8H(PO_4)_3] \cdot 3H_2O$ y fosfato dicálcico dihidrato ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$). Lo calcularon partiendo de los valores de sus productos de solubilidad y

asumiendo que la actividad de Al^{3+} estaba limitada por la solubilidad de la gibsita, la de Fe^{3+} por la de la goetita y la de Ca^{2+} fue establecida arbitrariamente en 0'005 M. Los compuestos citados son los más insolubles para cada uno de los elementos. El diagrama se representa en la figura 2 donde puede verse el importante efecto del pH sobre todos los sistemas.

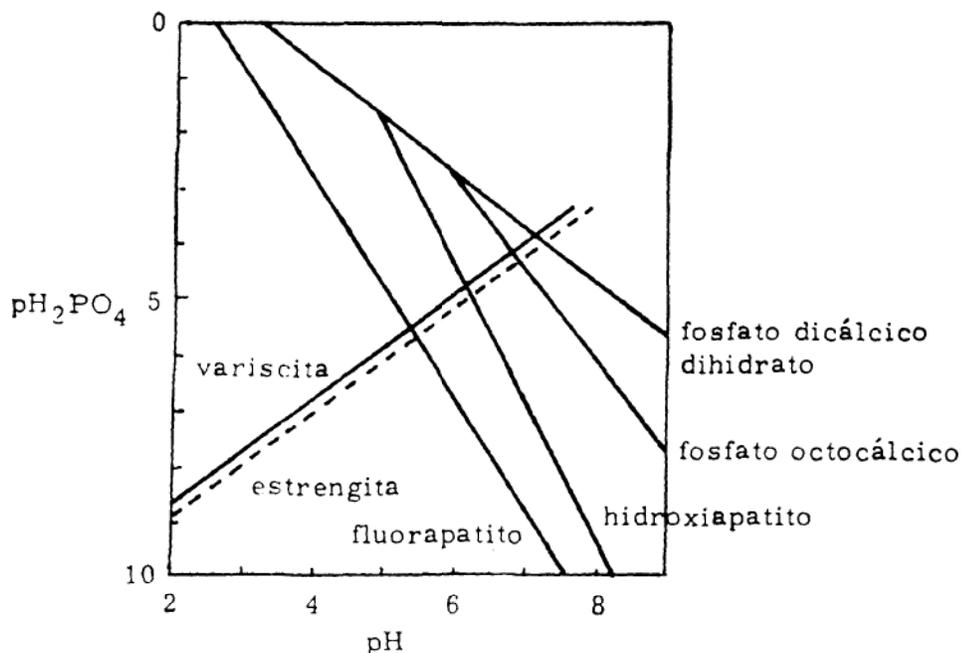


FIGURA 2. Diagrama de solubilidad de fosfatos comunes en el suelo.

Este procedimiento presenta diversas complicaciones. Además de la dependencia respecto del pH del equilibrio de los diversos iones fosfato (PO_4H_2^- , PO_4H^{2-} y PO_4^{3-}) y del cálculo de los coeficientes de actividad, el problema del equilibrio es notorio. La persistencia de soluciones supersaturadas de P con respecto a diversos compuestos como ha demostrado Larsen entre otros, indican que la consecución del equilibrio puede ser un proceso muy lento.

Ya que la disponibilidad de Al^{3+} y Fe^{3+} para reaccionar con fosfatos esta controlada por la concentración de OH^- , la fijación de P podría disminuirse incrementando el pH del suelo. Sin embargo cuando los responsables de esta subida sean compuestos de calcio, como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CO_3Ca , otro tipo de reacciones da lugar a la precipitación de fosfatos. Podrá formarse $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ que a pesar de ser insoluble podrá convertirse en el suelo en compuestos aún más insolubles. Según las condiciones se formaran carbonatoapatito, fluorapatito ó hidroxapatito. Serán principalmente determinantes el pH y la actividad de Ca^{2+} .

Reacciones de disolución-precipitación. Como el fosfato monocálcico monohidrato $[MCP^M = Ca (PO_4H_2)_2 \cdot H_2O]$ es el principal componente de los superfosfatos y de muchos abonos compuestos se ha investigado su evolución en el suelo, principalmente en conexión con la localización de fertilizantes en bandas.

El primer paso en la reacción del MCP en suelos implica su disolución en H_2O conforme ésta humedece la banda de fertilizantes. Este proceso va acompañado por la precipitación y disolución de fosfato dicálcico dihidrato (DCPD = $Ca PO_4H \cdot 2 H_2O$), formación de PO_4H_3 , y precipitación de fosfato dicálcico anhidro (DCP = $Ca PO_4H$).

Los valores del pH pueden llegar a ser 2-3 en las zonas próximas a la banda. Estas soluciones ácidas disuelven cantidades considerables de Al, Fe y Mn incluso en suelos calizos, precipitándose los fosfatos correspondientes que como hemos señalado son más insolubles en medios ácidos. El proceso se esquematiza en la Figura 3.

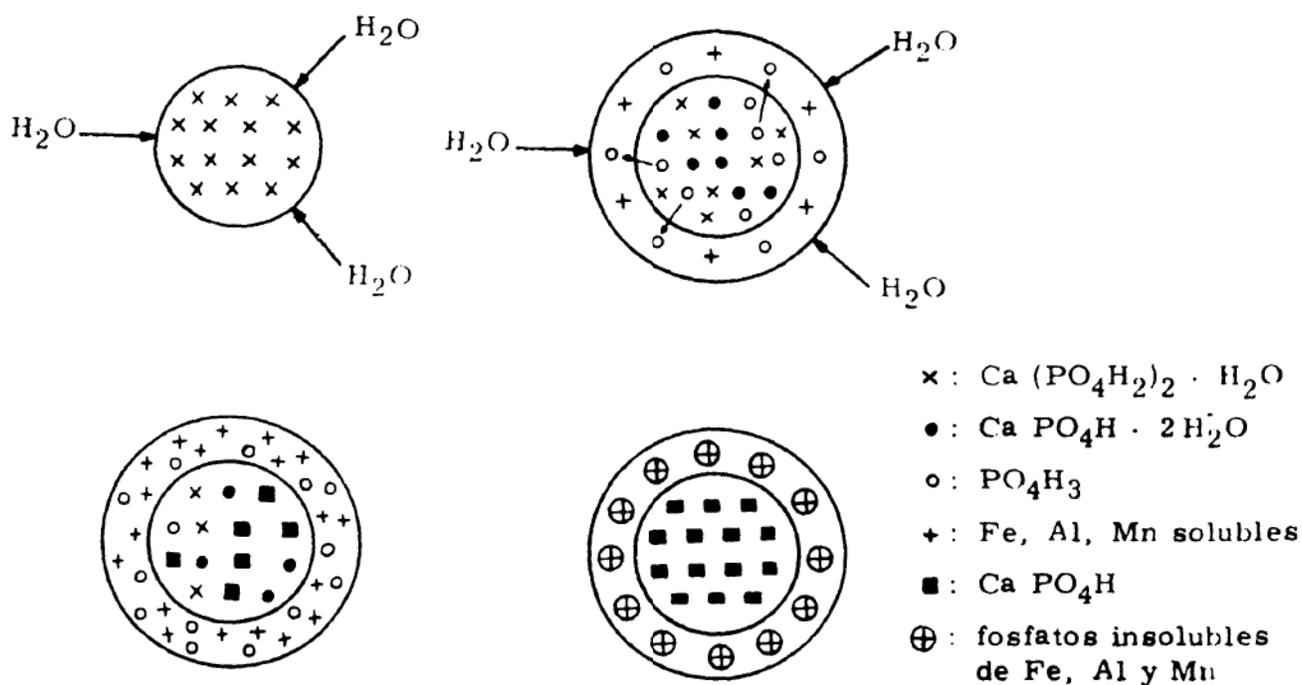
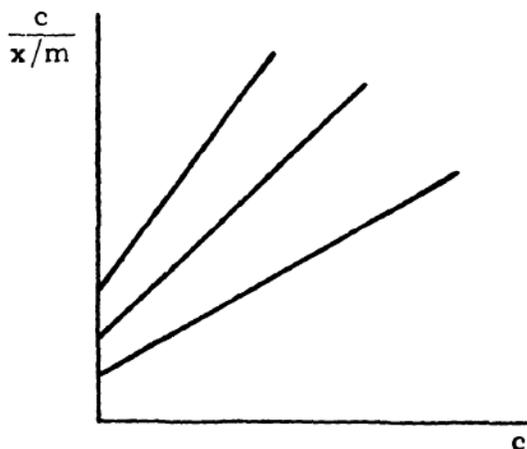


FIGURA 3. Transformaciones del fosfato monocálcico monohidrato en el suelo y formación de fosfatos insolubles de Fe, Al y Mn. (Modificada de Buckman y Brady).

Reacciones de adsorción y sustitución isomórfica. La complejidad de la dinámica del P en el suelo no puede ser atribuída exclusivamente a los procesos de disolución y precipitación de fosfatos que acabamos de describir. Los iones fosfato intervienen así mismo en reacciones de adsorción y en sustituciones isomórficas.

Las reacciones de adsorción de fosfatos por ciertas arcillas, particularmente caoliníticas, y por partículas de CO_3Ca han sido frecuentemente descritas en términos de la isoterma de Langmuir. En diversos suelos y hasta ciertas concentraciones se obtienen isotermas como las representadas en la figura 4.



$$\frac{x}{m} = \frac{k \cdot b \cdot c}{1 + k \cdot c}$$

en donde:

c : concentración de P en solución

k : constante para cada suelo que representa la energía de enlace o adsorción

b : máximo de adsorción

$\frac{x}{m}$: cantidad de P adsorbido por peso de arcilla. Se determina por dilución isotópica con P^{32} .

$$\frac{c}{x/m} = \frac{1}{k \cdot b} + \left(\frac{1}{b} \right) \cdot c$$

FIGURA 4. Isoterma de Langmuir para la adsorción de fosfatos.

Recientemente se ha comprobado que la descripción de la adsorción de fósforo por la isoterma de Langmuir peca de optimista. Han sido descritos tres lugares de adsorción energéticamente diferentes en la adsorción de ortofosfato en suelos ácidos ricos en aluminio, demostrándose la no uniformidad de las superficies de adsorción.

A concentraciones altas se obtiene un diagrama como el de la figura 5a. Lo que se atribuye a descomposición de la arcilla. Kardos interpreta que se produce una auténtica reacción de sustitución de los grupos SiO_4^{4-} por PO_4^{3-} y una descomposición de la red cristalina del filosilicato cuando los límites de reemplazamiento se sobrepasan, recrystalizándose un nuevo mineral. La curva de retención del P se corresponde con la de liberación de sílice a partir de una caolinita (ver figura 5b).

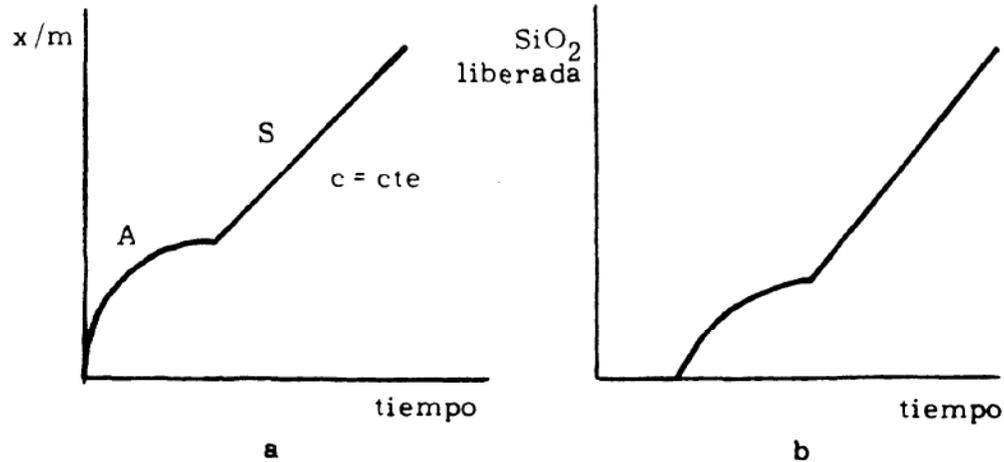


FIGURA 5. a) Fósforo absorbido por peso de arcilla cuando la concentración de P es alta (A = adsorción; S = sustitución). b) Velocidad de liberación de SiO₂ de una caolinita en presencia de fosfatos.

FOSFORO LABIL

La concentración de P en la solución del suelo es como hemos comentado del orden de 10^{-5} - 10^{-6} M. Una cosecha con buen rendimiento tendrá de 25 a 50 Kg de P por Ha en la materia vegetal. Considerando que la humedad del suelo sea del 20 %, puede comprobarse que el P en la solución del suelo deberá renovarse varias veces al día para poder satisfacer las necesidades de la planta. Esta renovación es característica del sistema fosfato-suelo.

Russell introdujo el término fósforo lábil para designar el P que puede pasar a la solución del suelo por intercambio isoiónico en un determinado período de tiempo. Este concepto ha sustituido prácticamente al más confuso de asimilable. Su determinación mediante el uso del radioisótopo P-32 ha conducido a la definición de una serie de índices, como el valor "L" propuesto por Larsen:

$$L = \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) X$$

El período de tiempo utilizado es el de una cosecha test que se cultiva en el suelo con el marcador. C_0 y C son las actividades específicas del fósforo aplicado y del P de la planta respectivamente; X es la cantidad de P aplicado. El cociente $\frac{C_0}{C}$ nos indica directamente la

dilución que ha sufrido el fósforo aplicado en el del suelo. L es, por tanto, la cantidad del P del suelo que ha participado en dicha dilución. Naturalmente para obtener valores de L que definan una cierta cantidad del P del suelo es necesario que se alcance un equilibrio isotópico.

MOVIMIENTO DEL FOSFORO EN EL SUELO

El P puede moverse en el suelo mediante: a) la acción de organismos, b) flujo de agua y c) difusión.

Los microorganismos del suelo causan normalmente una redistribución al azar mientras que las plantas superiores producen un movimiento unidireccional, en general provocando un enriquecimiento en los epipedones horizontes superiores a costa de los horizontes sub superficiales.

La cantidad de fósforo que se mueve por flujo de masa es pequeña debido a su baja concentración en la solución del suelo. Barber demostró que el flujo de masa tan solo era responsable de una inapreciable fracción del total de P absorbido por las plantas. A muy largo plazo sí que puede ser significativo en la lixiviación del P, pero en climas áridos este proceso sería insignificante.

La difusión es el principal mecanismo por el que se mueve el P en el suelo. Se ha comprobado que:

- 1) una reducción en el contenido de agua en los suelos tenía menos efecto en la velocidad de difusión del P en suelos arcillosos que en suelos de textura ligera.
- 2) para mantener una velocidad de difusión dada hay que incrementar la aplicación de P conforme disminuya la humedad.

CONSIDERACIONES AGRONOMICAS

La relación N:P en la materia orgánica del suelo es aproximadamente 10:1 y las necesidades de la planta guardan aproximadamente el mismo orden de magnitud. Teóricamente, por tanto, las necesidades de P de la planta deberían ser satisfechas si la mineralización de la materia orgánica fuese lo suficientemente rápida como para que se proveyera el N suficiente. En la práctica esto no es válido por dos razones, además de que la relación N:P es mayor de 10:1 en algunos suelos:

1) El P liberado reacciona con la fracción mineral del suelo decreciendo la posibilidad de ser adsorbido por la planta.

2) El P es relativamente inmóvil debido a su baja concentración en la solución del suelo. Si la planta extrae P de 1/10 - 1/25 del total del volumen del suelo tan solo 1/10 - 1/25 del P liberado estará en la zona de abastecimiento. El N liberado reacciona solo parcialmente con el suelo y es bastante móvil.

Por tanto, la materia orgánica no es normalmente una fuente importante en la fertilización fosfórica de la planta. Sí puede tener importancia, sin embargo, por aumentar la disponibilidad del P inorgánico ya que: a) reemplaza fosfatos por humatos en compuestos insolubles; b) envuelve minerales de Fe y Al en humus; c) libera aniones como citrato, tartrato, oxalato y malato que aunque disminuyen el pH (favoreciendo precipitación de fosfatos de Al y Fe) son capaces de quelar Fe y Al previniendo la formación de fosfatos insolubles.

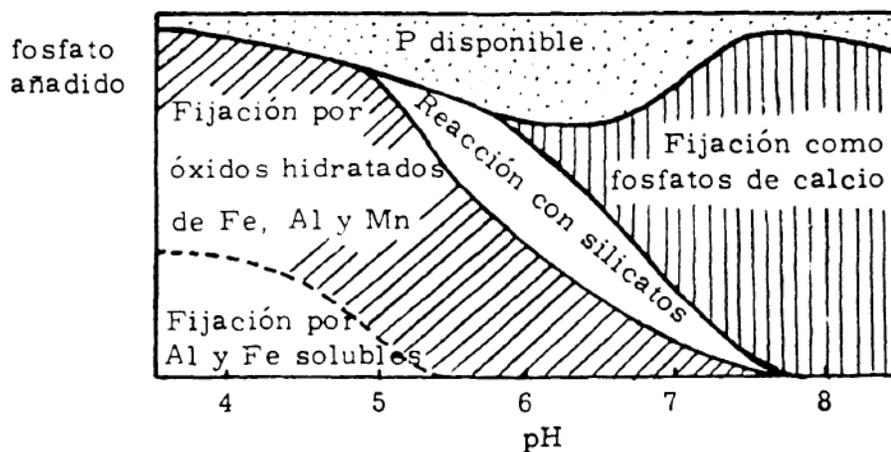


FIGURA 6. Distribución del fósforo añadido a un suelo en función del pH del mismo (tomada de Buckman y Brady)

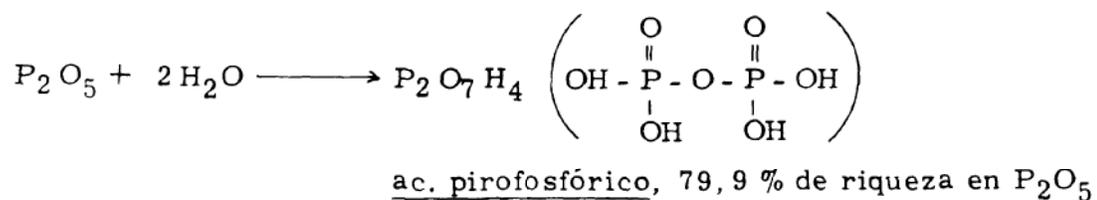
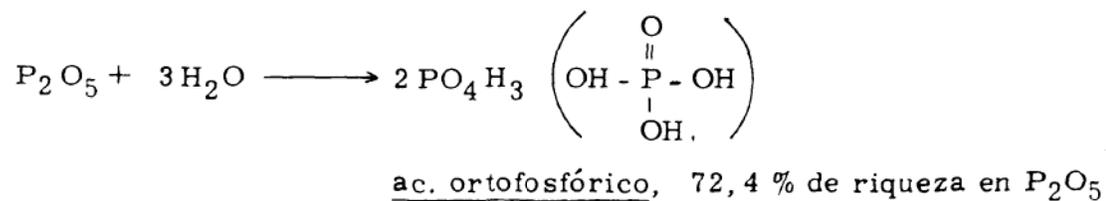
Finalmente en la Figura 6 se muestra la fijación de fosfatos añadidos en función del pH. Se suponen condiciones medias, dependiendo de la cantidad de fosfato que queda disponible del contacto con el suelo, tiempo de reacción, etc.

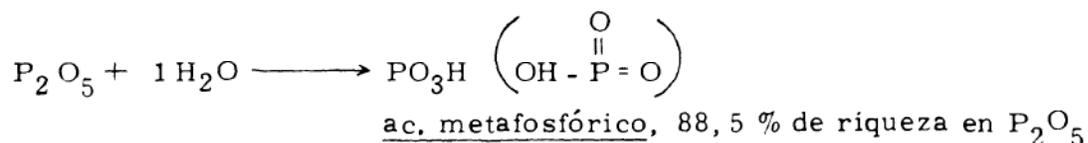
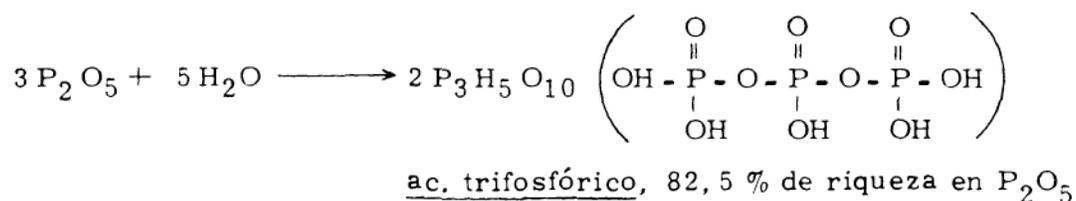
De todo lo anterior se deduce la importancia de la localización del abonado fosfórico a efectos de estar cerca de las raíces de las plántulas. Las diferencias en cuanto a rendimiento son muy altas según se localize el abono a distinta distancia de una semilla en la labor de siembra.

7. ABONOS FOSFATADOS

INTRODUCCION

Para comprender mejor la forma de obtención de los fertilizantes fosfatados y su comportamiento, conviene recordar algo sobre los ácidos fosfóricos derivados de la reacción del pentóxido de fósforo con un número variable de moléculas de agua.





Los yacimientos naturales de fosfato están constituidos por sales del ácido ortofosfórico saturadas de Ca, con diferentes impurezas, insolubles en agua pura.

En el suelo o en la fabricación de los abonos, estas sales han de transformarse para que puedan solubilizarse y así ser asimiladas por las raíces.

El fosfato tricálcico, $(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}_3$, es insoluble en el agua y en los ácidos débiles. Por lo tanto, no es asimilable por las plantas. Tan sólo en suelos muy ácidos puede ser transformado en pequeña proporción en bicálcico y es difícilmente disuelto por los jugos segregados por las raíces de las plantas.

El fosfato bicálcico, $\text{PO}_4\text{H} \text{Ca}$, es soluble en los ácidos débiles. Como referencia se ha adoptado la solución de citrato amónico de Joulie, cuyo pH se suponía muy aproximado al que tiene lugar en el entorno de los pelos absorbentes de las raíces. Se le considera asimilable por las plantas, si bien en suelos alcalinos o en los que se han realizado fuertes encalados puede ser transformado o retrogradado a tricálcico.

El fosfato monocálcico, $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2 \text{Ca}$, es soluble en agua pura y por lo tanto es totalmente asimilable por las plantas, aunque puede ser retrogradado en las mismas condiciones que el anterior.

El conjunto de los fosfatos bicálcico y monocálcico constituyen lo que se llama fósforo asimilable del suelo.

La riqueza de los abonos fosfatados se debe indicar en fósforo asimilable.

lable, expresado en tanto por ciento de P_2O_5 , debiendo especificar por separado las proporciones que son solubles en agua y en citrato amónico Joulie. Lo más deseable en general, es que la totalidad o la mayor parte sea fosfato monocálcico, es decir, soluble en agua.

OBTENCION DE ABONOS FOSFATADOS

Actualmente, todos los abonos fosfatados se obtienen a partir de yacimientos minerales de fosfatos. Antiguamente se obtenían de restos orgánicos, tales como huesos, guanos, etc.

La riqueza de los distintos minerales se puede expresar según su porcentaje en fosfato tricálcico $(PO_4)_2 Ca_3$, pero es más general expresarla en tanto por ciento de P_2O_5 . Por lo general, se considera como alto contenido en P_2O_5 una roca que lo contenga en un 35 %, aunque para apreciarla en cuanto a su utilidad hay que tener en cuenta otras características. Normalmente es preferible que el mineral tenga el más elevado contenido posible en P_2O_5 , pero su calidad también depende del proceso que se vaya a seguir con el mismo para la obtención de ácido fosfórico o abonos fosfatados.

Es frecuente que el fosfato esté formando gránulos cementados por diferentes substancias. Si éstas están constituídas principalmente por sílice, el mineral será muy indicado para tratamiento en el horno eléctrico, ya que por este procedimiento es muy fácil separar el silicato cálcico que se forma. Si el material de cimentación es a base de carbonatos, es más fácilmente disgregable y de hecho, en algunos yacimientos los gránulos de fosfato están sueltos, lo que significa una ventaja cuando van a ser tratados por ácidos.

Apatitos

Son rocas fosfatadas de estructura cristalina (hexagonal). Hay dos variedades principales el cloroapatito $[Ca_5(PO_4)_3Cl]$ y el fluoroapatito $[Ca_5(PO_4)_3F]$.

Cuando se encuentran puros tienen una riqueza de 40-42 % P_2O_5 .

Se encuentran muy repartidos en la naturaleza y generalmente en forma de venas o intrusiones en rocas ígneas. Los apatitos son muy difícilmente solubles en agua pura. Pero sí lo son en cierta medida en agua que contiene CO_2 por lo cual son constantemente arrastrados hacia el mar, donde son absorbidos y concentrados por organismos vivos. También pueden reaccionar con otros componentes del suelo y ser desplazados bajo otras formas de compuestos fosfatados para formar depósitos.

Parte del fósforo es absorbido por las plantas y éstas aprovechadas por los animales, pudiendo estar contenidos en grandes depósitos de cadáveres o restos vegetales.

Debido a su origen, los yacimientos de apatito tienen disposiciones raras, que en ocasiones hacen que su explotación no sea económica. Los más conocidos son los de Kola, en la URSS. También se encuentran en Noruega, Estados Unidos, Canadá y España (Cáceres).

Fosforitas

Son rocas fosfatadas amorfas que forman depósitos sedimentarios (generalmente de origen marino). Aparecen en muchas partes del mundo y constituyen con mucho la materia prima más utilizada para la fabricación de abonos fosfatados.

La fosforita o fosfato mineral, como también se la llama, es uno de los minerales que se encuentra en mayor número de horizontes geológicos y bajo una mayor variedad de condiciones naturales. Algunos depósitos contienen cierta proporción de materia orgánica e incluso muestran fósiles de diversos animales.

La conveniencia de su explotación, varía mucho de unos yacimientos a otros, pero en general son fáciles y económicamente beneficiables.

Las fosforitas están constituídas por ortofosfato tricálcico, a veces con parte de flúor, como el apatito. Casi todas las formas contienen impurezas, tales como materia orgánica, óxidos y fosfatos de Al y Fe, carbonatos

de cal y magnesio, así como compuestos fluorados.

Los yacimientos más importantes son los de Estados Unidos (muy conocidos los de Florida), los del Norte de Africa (Egipto, Libia, Túnez, Argelia, Marruecos y Sahara Español). En España se encuentran en Sierra Espuña.

La riqueza de las diferentes rocas a base de fosforita oscila entre 26 y 38 % P_2O_5 .

Minerales de hierro

Diversos minerales de hierro contienen fósforo que es necesario eliminar de la fundición, ya que confieren al producto acabado propiedades indeseables. Como resultado de esta purificación se obtienen unas escorias ricas en fósforo, las cuales, debidamente tratadas son utilizadas como abono.

TIPOS DE ABONOS FOSFATADOS

Fosfatos molidos

El empleo directo de fosfatos molidos como abonos sólo es aconsejable en suelos muy ácidos y cuando sus partículas son lo suficientemente finas para mostrar una gran superficie al ataque de la solución del suelo.

Los fosfatos de origen ígneo, como algunos apatitos, son más duros que los sedimentarios, ofreciendo mayor dificultad para ser pulverizados con la finura conveniente para su empleo directo. Por otra parte, contienen flúor como impureza en proporciones que pueden ser perjudiciales para los cultivos.

Superfosfato de cal

En el siglo pasado se inició el empleo de fosfatos de huesos como abono de las plantas, debido a los estudios del químico alemán Justus von Liebig. Sin embargo, fueron los ingleses Lawes y Gilbert (fundadores de la Estación de Investigaciones Agronómicas de Rothamsted, cerca de Londres)

quienes idearon la fabricación de abonos mediante el tratamiento de los fosfatos minerales con ácido sulfúrico.

De esta manera se obtiene el superfosfato de cal, llamado también superfosfato normal o superfosfato simple, para distinguirlo de otros superfosfatos más concentrados de los que se tratará posteriormente.

En la fabricación del superfosfato normal no se eliminan las impurezas que contiene y, por ello, para que su concentración sea aceptable se deben emplear fosforitas ricas, del orden de 33,5 % de P_2O_5 , con lo cual se puede obtener un abono del 20 % de P_2O_5 . En general, el superfosfato no tiene una riqueza inferior al 14 % de P_2O_5 . Los producidos en España son del 16 %, 17 % y 18 % de P_2O_5 . La proporción de fosfato soluble en agua suele ser superior al 80 % del total.

El superfosfato simple tiene en el suelo una reacción neutra, aunque puede tenerla ligeramente ácida si su fabricación es reciente.

El proceso industrial consta de las siguientes fases:

- Triturado del mineral.
- Pulverización.
- Ataque por el ácido sulfúrico.
- Amasado de la mezcla.
- Digestión de la misma en reposo.
- Vaciado de las cámaras donde se ha hecho la operación anterior.
- Desecado del superfosfato obtenido.
- Curado en almacén.

La trituración y posterior pulverización es necesaria para que el ataque por el ácido sulfúrico se realice en buenas condiciones. Si las partículas son muy gruesas al ponerse en contacto con el ácido se rodean de una capa de sulfato cálcico que impide que el ataque sea total.

Hay diversidad de molinos para realizar la pulverización; un modelo muy difundido es el de bolas.

Aunque la fabricación del superfosfato normal consiste sencillamente en el ataque del mineral finamente dividido por ácido sulfúrico, éste no debe aplicarse en exceso, ya que ello llevaría consigo la presencia de ácido libre y sería difícil de manipular.

La mezcla del ácido y el fosfato molido se realiza en unos batidores o malasadores de donde pasa, después de unos minutos, a las cámaras de reacción.

Después de tres horas de permanecer en las cámaras la mezcla ha reaccionado casi totalmente pero su temperatura permanece por encima de 100° C hasta las 24 horas, aproximadamente. Por ello suele retenerse el producto al menos un día en las cámaras de reacción, aunque esto no ocurre siempre así en las épocas en que las factorías trabajan a plena capacidad.

Las cámaras de reacción más primitivas requieren su total vaciado antes de volver a ser llenadas con otra carga, siendo, por lo tanto, su funcionamiento discontinuo.

Hoy, lo más general, son las cámaras de funcionamiento continuo que se cargan por un extremo y se vacían por otro.

El producto se solidifica parcialmente en el tiempo que permanece en las cámaras, por lo que para vaciarlas se necesitan unos dispositivos rascadores que lo hacen mecánicamente.

El superfosfato que sale de las cámaras contiene todavía una proporción apreciable de ácido libre y parte de mineral sin reaccionar. A fin de reducir el ácido libre y transformar la mayor cantidad posible del fósforo en forma asimilable, el producto se conduce a grandes montones en donde termina su curado o maduración al cabo de dos a cuatro semanas, según la materia prima.

Al salir de las cámaras, el superfosfato tiende a endurecerse y además contiene una humedad del 12 al 16 %. Por otra parte, gran proporción de las sales están hidratadas, haciendo también este agua reducir la riqueza de P_2O_5 del producto. Por todo lo cual, es necesario en muchos

mente la tendencia general es hacia el empleo de otros abonos fosfatados más concentrados, que ofrecen diversas ventajas sobre aquel. Como quiera que para obtener cualquiera de dichos abonos más concentrados ha de prepararse previamente ácido fosfórico, el cual eventualmente también puede utilizarse directamente como fertilizante, vamos a estudiar seguidamente su fabricación. Existen dos procesos de obtención de ácido fosfórico a partir de los minerales fosfatados naturales: los denominados de vía seca y los denominados de vía húmeda.

Acido fosfórico por vía húmeda

El proceso consiste fundamentalmente en el ataque del fosfato mineral pulverizado por ácido sulfúrico en exceso, separación por filtración del yeso que se forma y concentración del ácido fosfórico que queda.

Mediante el ataque por ácido sulfúrico en exceso, prácticamente todo el fosfato tricálcico del mineral se transforma en ácido fosfórico, según la reacción simplificada:



La reacción se produce en unas cámaras que cuentan con un sistema de inyección de aire frío para evitar que se alcancen temperaturas demasiado elevadas y extractor de gases en donde se recoge el ácido fluorhídrico que se desprende procedente de las impurezas de flúor que siempre se encuentran en los fosfatos naturales. Además, a las cámaras de reacción se recicla parte del ácido fosfórico de baja graduación separado de fases posteriores, con el objeto de que el ataque del mineral sea más perfecto; de no hacerlo así, sobre las partículas del mineral molido se formaría una capa de sulfato cálcico que impediría la totalización del ataque, a no ser que aquellas estuviesen sumamente divididas.

Las cámaras de reacción cuentan con unos agitadores mezcladores y en muchos casos es necesario añadir algún producto anti-espuma para evitar entorpecimientos en la masa reaccionante.

Esta permanece en las cámaras de reacción de 5 a 7 horas, incluso 8 horas. Lo que se pretende con ello es, en primer lugar, que el ataque sea lo más completo posible pero también, y esto es fundamental, que cristalice la mayor parte posible del sulfato cálcico formado. Es necesario que esto último ocurra para que se pueda separar la parte sólida consiguiendo así un ácido mucho más concentrado y más fluído.

Al salir de las cámaras de reacción, la pasta contiene de un 30 % a un 45 % de sólidos, y pasa directamente a la fase de filtración. Esta es la fase que ofrece más dificultad, habiendo diversidad de sistemas diferentes.

Parte del ácido obtenido, el cual, naturalmente, contiene muchas impurezas, es reciclado a las cámaras de reacción.

Mediante este proceso, tal como ha sido descrito hasta aquí, se consigue ácido con una concentración máxima de 32-33 % de P_2O_5 . Pero hay diversas mejoras tecnológicas que han hecho posible mayores concentraciones. En primer lugar, se ha conseguido concentrar el producto final mediante evaporación al vacío del ácido procedente de la fase de filtración. Pero la modificación más importante, se basa en controlar la cristalización del sulfato cálcico formado, mediante regulación de las condiciones en la cámara de reacción, para que no llegue a formarse yeso, sino sulfato cálcico hemihidratado $SO_4Ca \cdot \frac{1}{2} H_2O$, con lo cual se facilita el filtrado y se reduce el tiempo de reacción y la separación de impurezas de la mezcla es más perfecta. Estas mejoras implican un mayor gasto de energía y materiales más resistentes a la corrosión, pero con ellas se consiguen concentraciones de hasta el 54 % de P_2O_5 .

Acido fosfórico por vía térmica

Este método permite obtener ácido fosfórico exento de impurezas. En líneas generales consiste en volatilizar el fósforo elemental contenido en el fosfato mineral mediante elevadas temperaturas en medio reductor. El fósforo es recogido, condensado y oxidado en quemadores transformándole

en P_2O_5 , el cual es hidratado y transformado en PO_4H_3 .

La operación se realiza en su primera fase en altos hornos o, más modernamente, en hornos eléctricos con grandes electrodos. Es preciso preparar el mineral debidamente mezclado con otros productos antes de introducirlo en el horno. Para este procedimiento térmico es más interesante el empleo de minerales del tipo del apatito, en los cuales el material de cementación de las partículas de fosfato está constituido por sílice. Si no contiene bastante proporción de este elemento conviene añadirsele en forma de arenas, gravas, o cualquier otro material. Además, hay que añadir carbono, en forma de carbón de cock.

La sílice, a elevadas temperaturas (1500-1800° C), desempeña el papel de un ácido, en el sentido de su gran capacidad de combinarse con diversas bases. En este proceso se utiliza para desplazar el ácido fosfórico de la roca fosfatada formando silicatos de cal y anhídrido fosfórico (P_2O_5) libre.

Con el carbono, en medio reductor, se obtiene fósforo elemental y silicato de cal a temperaturas del orden de 1300-1500° C. La marcha general de la reacción es la siguiente:

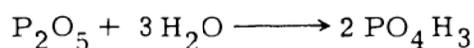


Los silicatos, junto con otros compuestos ferrofosfatados, fundidos, son separados del horno.

El fósforo gasificado sale del horno y se recoge en unos condensadores, consistentes en unas torres en donde se enfría hasta solidificarse. En este estado puede ser transportado, lo cual constituye una ventaja del método térmico si se trata de exportar este producto intermedio a gran distancia, frente al encarecimiento que supondría el transporte del abonado acabado.

El fósforo condensado debe ser calentado (fusión a 44° C) para ser conducido a unos quemadores en los que se realiza su combustión, transfor-

mándose en P_2O_5 . De aquí pasa a unas torres de hidratación, donde se obtiene el ácido ortofosfórico. Las reacciones finales son:



La mayor parte del ácido fosfórico que se produce actualmente en el mundo se obtiene por vía húmeda. Sólo cuando se quieren conseguir fosfatos de alta pureza, destinados a la industria alimenticia o de los detergentes, farmacia, etc. se emplea la vía térmica. Hoy por hoy, sólo muy pequeña proporción se destina a fabricación de fertilizantes.

El ácido fosfórico obtenido por vía térmica tiene algunas desventajas en relación con el obtenido por vía húmeda. En primer lugar su coste es mucho más elevado, tanto por el gran consumo de energía que requiere, como por el coste más elevado de las instalaciones; una de las causas de esto último se refiere a la alta resistencia a la corrosión de los materiales que han de estar en contacto con el ácido.

Sin embargo, su futuro es prometedor, ya que cuenta con indudables ventajas. Entre éstas cabe citar, además de su elevada pureza, su alta riqueza en P_2O_5 (54 %) y la posibilidad de obtener a partir de él, ácido superfosfórico, todavía más concentrado, y abonos complejos de alta graduación. Como se verá más adelante, el fosfato diamónico por vía térmica puede llegar a tener la graduación 20-54-0, mientras que por vía húmeda el máximo es 18-46-0. El polifosfato amónico granular sólo se obtiene por vía térmica.

Otra ventaja del proceso térmico es que permite emplear mineral de baja graduación y del tipo del apatito, que es más difícil atacable por vía húmeda. Cuando no existen yacimientos en el país y ha de importarse el mineral desde larga distancia, conviene que aquel sea lo más concentrado posible para ahorrar tonelaje, y el procedimiento por vía húmeda está más indicado.

El país que más ha desarrollado la tecnología por vía térmica es Estados Unidos, donde se establecen las factorías junto a yacimientos que disponen de energía eléctrica barata. Utilizando minerales pobres y energía residual pueden conseguir ácido fosfórico por vía térmica relativamente barato, pero todavía notablemente más caro que por vía húmeda. Con las mejoras tecnológicas y, sobre todo, cuando se disponga de energía nuclear a muy bajo precio, el proceso térmico será mucho más interesante. Con vistas a la exportación a larga distancia, ya lo es, puesto que ocupa una posición de fuerte competencia al exportar fósforo puro o ácido fosfórico concentrado para su transformación en abonos en el país destinatario, en vez de enviar abonos que contengan una gran proporción de materia inerte.

Acido superfosfórico

El ácido fosfórico, obtenido por los procesos de vía húmeda o vía térmica anteriormente examinados, es una solución de ácido ortofosfórico (PO_4H_3) en agua. El ácido ortofosfórico puro, sin agua, es sólido a la temperatura ambiente; el agua normalmente asociada al mismo para formar ácido del 52-54 % de P_2O_5 es suficiente para disolverlo y darle una fluidez aceptable.

Recientemente se han puesto a punto diversos procedimientos que permiten la concentración del ácido fosfórico (vía térmica o vía húmeda), para obtener ácidos de mayor riqueza en P_2O_5 denominados ácidos superfosfóricos.

Así pues, el ácido superfosfórico es una mezcla de diversos tipos de ácidos fosfóricos en proporciones equilibradas. El ácido del 76 % de P_2O_5 , que es el de mayor fluidez, tiene como principales constituyentes los ácidos piro y ortofosfóricos, en dosis del 40 % de P_2O_5 cada uno. La máxima riqueza de ácido superfosfórico que se ha conseguido a escala comercial es del 83 % de P_2O_5 .

Uno de los últimos avances en este sentido es el proceso de la Tennessee Valley Authority (TVA), en el cual se recoge el P_2O_5 procedente

del tratamiento térmico en el horno eléctrico en una cantidad de agua menor que la utilizada en la obtención del ácido fosfórico corriente del 54 % P_2O_5 .

El ácido fosfórico por vía húmeda permite la obtención de ácidos superfosfóricos de riqueza menor (79-81 % P_2O_5) que el procedimiento del horno eléctrico.

Las ventajas del ácido superfosfórico se centran no sólo en su menor tonelaje para el transporte por unidad de P_2O_5 , sino en el hecho de permitir la fabricación de abonos fosfatados y complejos de las máximas concentraciones.

Superfosfato triple

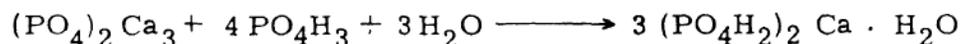
El superfosfato triple se fabrica por un procedimiento similar al del superfosfato normal; la diferencia estriba en que al mineral se le ataca con ácido fosfórico en vez de ácido sulfúrico. Por lo demás, el proceso cuenta con análogas fases de reacción y curado.

El ácido fosfórico empleado generalmente es el obtenido por el proceso húmedo, con lo cual se tiene un abono de riqueza del 44-47 % de P_2O_5 . Pero también puede emplearse ácido fosfórico o superfosfórico procedente del horno eléctrico, obteniéndose superfosfatos del 54 % de P_2O_5 .

El nombre de superfosfato triple (también se denomina "superfosfato concentrado") alude a que su riqueza es aproximadamente el triple que la de los superfosfatos normales que se fabricaban con anterioridad.

Además de su concentración, una de las más importantes qualidades del superfosfato triple reside en el hecho de tener prácticamente todo el fósforo en forma de fosfato monocálcico soluble al agua.

La reacción fundamental que tiene lugar en el proceso es la siguiente:



El superfosfato concentrado está desplazando al superfosfato normal en el consumo de abonos fosfatados sólidos en Estados Unidos. Pero en

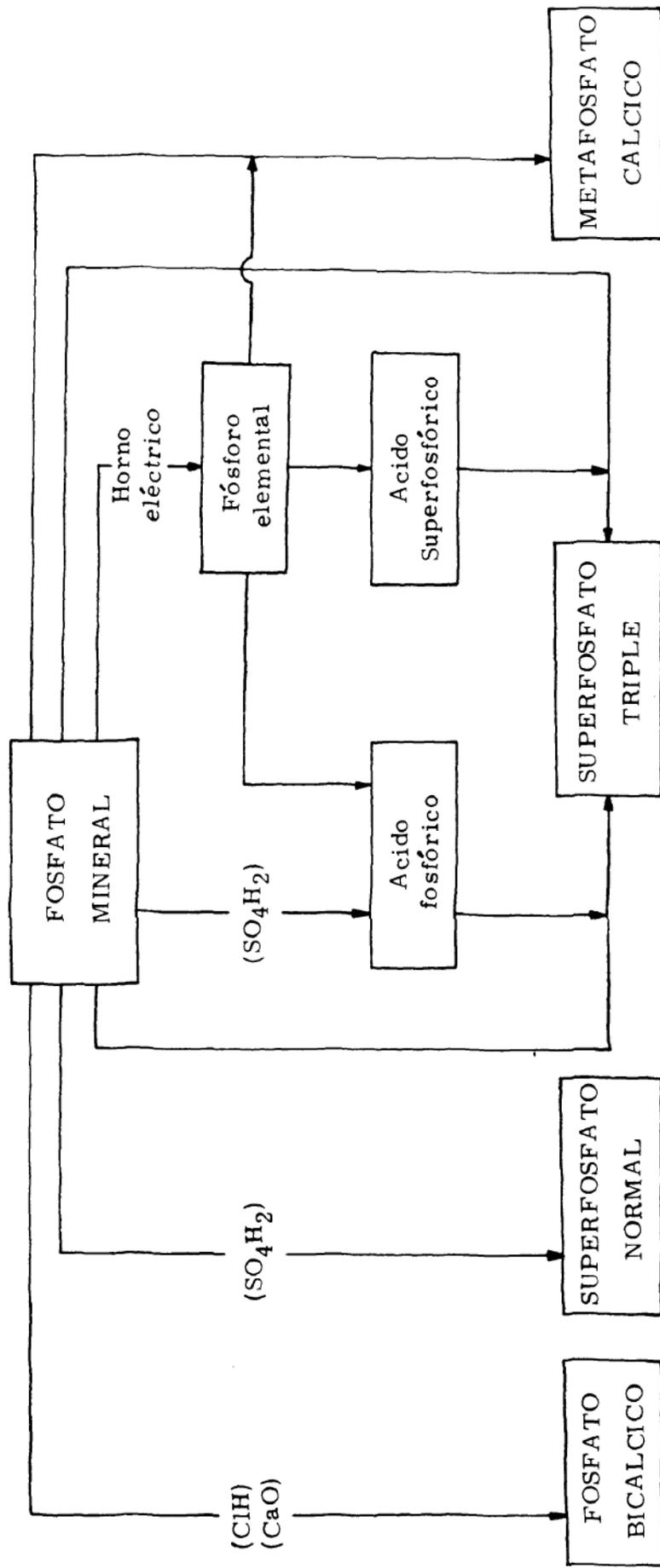


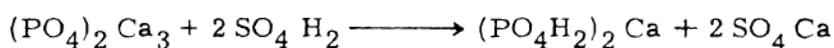
FIGURA 1. Esquema de la fabricación de diversos abonos fosfatados simples a partir de minerales fosfatados

España su aplicación directa no está demasiado extendida y se utiliza generalmente para la fabricación de abonos complejos o compuestos.

Fosfato bicálcico

El fosfato bicálcico es soluble en los ácidos débiles, y su uso directo como abono está indicado como corrector de suelos ácidos, ya que tiene reacción básica. Sería utilizado en mayor cantidad si no fuera porque su fabricación resulta más cara que los superfosfatos que contienen en su mayor parte fosfatos monocálcicos solubles al agua. También se emplea el fosfato bicálcico, si bien mucho más purificado, en la fabricación de piensos.

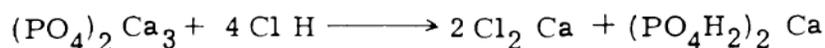
En la obtención de los superfosfatos se forma fosfato bicálcico al ser atacado el fosfato mineral con escasa proporción de ácido sulfúrico. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Por lo tanto, parece que el procedimiento más lógico de fabricación sería atacar el fosfato mineral por una cantidad de ácido sulfúrico mitad de la utilizada en la fabricación de superfosfato normal, con lo cual se conseguiría una notable economía de ácido sulfúrico. Pero en la práctica existen diversos inconvenientes que impiden que esto se haga así, (la economía de ácido sulfúrico es mucho menos de la teórica, el ataque del mineral es más difícil, se produce inevitablemente fosfato monocálcico).

Hay diversos procedimientos de obtener fosfato bicálcico mediante el tratamiento del mineral con ácido fosfórico, ácido sulfúrico junto con clorhídrico, ácido nítrico y clorhídrico, etc.

Un procedimiento bastante extendido es el que se utiliza para fabricar fosfato bicálcico a partir de huesos desgrasados, también empleado para obtenerlo a partir de minerales fosfatados. Primeramente se tratan los huesos, o el mineral con ácido clorhídrico, produciéndose la siguiente reacción:



A continuación se añade lechada de cal para transformar el fosfato monocálcico en bicálcico:



Al añadir ácido clorhídrico también tiene lugar la siguiente reacción:

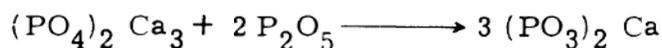


Pero el ácido fosfórico formado, al añadir la lechada de cal se transforma en fosfato bicálcico.

El fosfato bicálcico tiene generalmente una riqueza de 38-40 % P_2O_5 .

Metafosfato cálcico

El metafosfato se obtiene haciendo circular el P_2O_5 resultante de la combustión de fósforo elemental a través de roca fosfatada triturada, en unas columnas de reacción, al fondo de las cuales se recoge el producto fundido. La reacción es la siguiente:



El procedimiento es caro y por eso sólo es empleado, todavía en escasa proporción en Estados Unidos, donde la TVA ha desarrollado recientemente un sistema de fabricación comercial.

Por lo demás el producto es muy interesante como abono, estando especialmente indicado para terrenos ácidos de climas húmedos.

Es el abono fosfatado sólido de mayor riqueza que se conoce. Cuando es puro tiene el 72 % de P_2O_5 , pero debido a las impurezas el que se obtiene en la industria contiene el 65 % de P_2O_5 .

Escorias de defosforación

Las escorias básicas, escorias de defosforación o escorias Thomas son subproductos de la industria del acero. Se trata de un fertilizante bastante popular en Europa que aplica en las proximidades de las zonas industriales donde se produce, pues su riqueza en fósforo no es muy grande. La proporción de P_2O_5 oscila entre un 14-18 % en Europa y entre un 8-10 % en U. S. A. Además de su contenido en fosfato, las escorias son valiosas en zonas ácidas, debido a que es al mismo tiempo una enmienda, con un valor neutralizante del 60 al 80 %.

El fosfato en las escorias Thomas, es bastante insoluble en agua, por tanto, es esencial aplicarlo en forma muy molida y bien mezclado con el suelo. Nunca se aplicará en bandas. La disponibilidad del fósforo de las escorias para las plantas está relacionada directamente con su superficie específica (inversamente proporcional al tamaño de partícula).

CRITERIOS PARA LA FERTILIZACION FOSFATADA

Como ya se ha visto, el fósforo es un elemento que es fácilmente inmovilizado en el suelo, siendo muy pequeña la proporción que es arrastrada por las aguas de drenaje.

El ión fosfato (PO_4^{\equiv}) es retenido por el complejo absorbente del suelo y es cedido a la planta paulatinamente, que lo toma por sus raíces. Esta absorción es proporcional al nivel de saturación del suelo en fósforo, por lo que es conveniente aplicar periódicamente, en períodos de un cierto número de años, una cantidad de abonos fosfatados suficiente para garantizar la saturación del suelo (abonado de fondo), y posteriormente aplicar anualmente una dosis de reposición proporcional a las extracciones de las cosechas.

En suelos básicos, más o menos ricos en cal, los fosfatos monocálcico y bicálcico son transformados en tricálcico, que es insoluble y, por tan

to, inaprovechable por las plantas. Esto quiere decir que en estos suelos estan más indicados los abonos fosfatados solubles, ya que, en primer lugar, parte del fósforo que es inmediatamente solubilizado puede ser absorbido por las plantas, y otra parte es adsorbido por el complejo de cambio del suelo, (también en cierto modo fácilmente asimilable), y por último, otra parte se insolubiliza en forma de fosfato tricálcico y sólo es aprovechable por las plantas a muy largo plazo. En cambio, si se añade un abono fosfatado con baja solubilidad, es decir, gran proporción de fosfato tricálcico, ni es solubilizado, ni es retenido por el complejo absorbente.

En los suelos ácidos, con poca cal, son solubilizados incluso los abonos que contienen el fósforo en forma de fosfato tricálcico insoluble u otras formas complejas. Por lo tanto, en los suelos ácidos, con bajo nivel de cal, son más adecuados los abonos fosfatados poco solubles, ya que su fosfato tricálcico, o cualquier otra forma insoluble en agua, son solubilizados lentamente y son asimilados por la planta antes de que sean transformados en compuestos de hierro o aluminio, más insolubles que el abono. Los abonos solubles (fosfatos mono- y dicálcicos) suelen reaccionar más rápidamente con el hierro y aluminio (abundantes en suelos ácidos), que los fosfatados insolubles (tricálcico), con lo cual se retrogradan más fácilmente.

Así pues, uno de los principales factores a tener en cuenta en la aplicación de los abonos fosfatados es su solubilidad.

La solubilidad de los diversos abonos fosfatados, de mayor a menor, es la siguiente:

- Superfosfato triple y fosfato amónico (este último se estudiará con los abonos complejos).
- Superfosfato normal.
- Metafosfatos.
- Fosfato bicálcico.
- Fosfatos naturales molidos.
- Escorias Thomas.

El grado de solubilidad de los abonos fosfatados, por sí mismo, no implica que sean más o menos aprovechables por las plantas. Esto depende, además, del tipo de suelo, del grado de pulverización de los abonos, es decir, del tamaño de sus partículas, ofreciendo mayor o menor superficie al ataque de la solución del suelo.

Es este sentido, se puede decir que, en general, los abonos que contienen elevada proporción de fósforo en forma soluble al agua (superfosfatos, fosfatos amónicos, etc), son preferibles en forma de gránulos gruesos, a fin de prolongar su proceso de solubilización; o bien, aplicarlos finamente divididos, pero localizados en bandas cerca de la semilla, algunos centímetros por debajo de ésta (hay máquinas localizadoras de abonos).

Por el contrario, los abonos que contengan fósforo en forma insoluble o poco soluble al agua (fosfato bicálcico, escorias, metafosfato, etc) se deben aplicar finamente divididos y mezclados con el suelo por medio de una labor superficial.

Otro factor a tener en cuenta en la aplicación de abonos fosfatados es su reacción:

- Neutra o ácida (depende de la perfección de su fabricación) en los superfosfatos.
- Básica en el fosfato bicálcico, escorias, etc.

Los abonos fosfatados se deben aplicar aproximadamente un mes antes de la siembra; a no ser que se apliquen localizados cerca de las semillas, en cuyo caso nunca deben estar en contacto con éstas. En la Tabla 1, aparecen los principales abonos fosfatados y su riqueza.

TABLA 1. Composición media de algunos fertilizantes fosfatados

Abono	% P ₂ O ₅		% Ca Total
	Total (%)	Sol. en Citrato amónico (% del Total)	
Superfosfato ordinario	7-9, 5	97-100	18-21
Superfosfato triple	19-23	96-99	12-14
Superfosfato enriquecido	11-13	96-99	16-18
Fosfato dicálcico	23	98	29
Acido superfosfórico	34	100	-
Acido fosfórico	23	100	-
Escorias Thomas	3, 5-8	62-94	32
Metafosfato cálcico	27	99	19

8. POTASIO, CALCIO Y MAGNESIO EN EL SUELO Y EN LOS FERTILIZANTES

INTRODUCCION

El potasio, calcio, magnesio y, en cierto modo, el sodio juegan un importante papel en las relaciones suelo-planta. Todos ellos son cationes intercambiables y su proporción en el adsorbente, respecto a la capacidad de intercambio catiónico global (T) es la denominada proporción de saturación de base (V).(*) En general, el grado de saturación de base de los suelos cultivados suele ser mayor en zonas áridas que en regiones húmedas, y está relacionado con el pH del suelo y su fertilidad.

La facilidad con que los cationes se absorben por las plantas depende del grado de saturación de base. Para un suelo dado, la disponibilidad de los cationes básicos para la planta aumenta con el porcentaje de saturación de base. Por otra parte, suelos con grandes concentraciones de materia orgánica o de arcillas 1:1 pueden suministrar cationes básicos para las plantas a un grado mucho menor de saturación de base que los suelos con arcillas 2:1.

(*) Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) = T meq/100 g de suelo

Saturación de Base = S meq/100 g de suelo

$$\frac{S}{T} \times 100 = V \text{ (\% Saturación de Base)}$$

EL POTASIO

El potasio es uno de los elementos minerales necesario en mayores cantidades por las plantas. En éstas sólo es aventajado cuantitativamente por el nitrógeno y el calcio. (*) No está claro, sin embargo, por qué las plantas requieren tan altas concentraciones de potasio (1 % ó más del peso seco).

El potasio se absorbe del suelo en forma de ión K^+ y como tal se encuentra en la fracción soluble de la célula vegetal. Se trata de un elemento móvil, fácilmente translocable de las partes viejas a los tejidos meristemáticos jóvenes, y por ello, los primeros síntomas de una deficiencia de K^+ se manifiestan en las hojas más viejas de las plantas anuales.

La función mejor conocida del potasio, es la de actuar como cofactor en un buen número de reacciones enzimáticas (glicolisis, fosforilación oxidativa, fotofosforilación, etc). También se le ha implicado en el metabolismo y translocación del almidón, en la absorción del ión NO_3^- , en la apertura de estomas, y en la síntesis de proteínas. En este último aspecto, conviene mencionar que estudios recientes en pratenses revelan un aumento de la concentración de nitrógeno amídico y una disminución paralela del nitrógeno proteico en casos de deficiencias potásicas.

El potasio, a diferencia del fósforo, está presente en grandes cantidades en la mayoría de los suelos. Aproximadamente un 2,4 % de la litosfera es potasio; en los suelos la concentración oscila entre 0,2 % y 4 %, y siempre se encuentra en forma inorgánica.

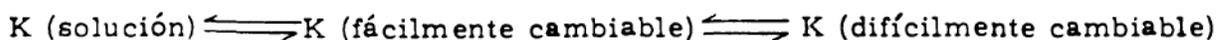
El potasio en el suelo se origina a partir de la desintegración y descomposición de las rocas que están formadas por minerales potásicos. Entre éstos merecen mención los feldespatos potásicos (ortosa, microclina) que son silicatos alumínico-potásicos ($KAlSi_3O_8$). También se encuentra el potasio en minerales secundarios del tipo de las arcillas (illitas, vermicu

(*) En los suelos, generalmente, la concentración de potasio es mayor que la de calcio y ésta mucho mayor que la de nitrógeno ($K > Ca \gg N$).

litas, y en minerales interestratificados).

Formas de potasio en el suelo

El potasio del suelo puede presentarse de diversas formas: 1) Potasio en solución; 2) Potasio fácilmente intercambiable; 3) Potasio difícilmente intercambiable y 4) Potasio no intercambiable. Entre las tres primeras formas existe un equilibrio reversible:



El potasio en solución es una fracción pequeña del potasio total y es la más fácilmente aprovechable por las plantas. Está en equilibrio con el potasio fácilmente cambiabile, equilibrio que se alcanza rápidamente.

El potasio fácilmente cambiabile depende del contenido en arcilla y materia orgánica del suelo, es decir, de su capacidad de intercambio catiónico, no superando en general, el 5 % de esta capacidad.

Se considera potasio difícilmente cambiabile al potasio de los espacios interlaminares de determinadas arcillas (illita, vermiculita). Existe un equilibrio lento entre éste y el potasio fácilmente cambiabile, no habiendo un límite claro entre ambos.

El potasio no cambiabile es el que está integrado en la red cristalina de los minerales potásicos (feldespatos, etc), y en la unión de dos capas tetraédricas en las micas primarias sin alterar. En estas últimas, cuando se alteran (apertura de laminillas, grano fino, etc), el potasio empieza a ser cambiabile, aunque sin serlo tanto como en las superficies externas de un cristal. Normalmente, con fines prácticos, el potasio difícilmente cambiabile y el no intercambiable se agrupan en el término de potasio no cambiabile, que constituye más del 98 % del potasio total del suelo.

La conversión de formas no intercambiables de potasio, en formas cambiables (aunque sean formas difícilmente cambiables) es también un proceso reversible. Relacionado con esta transformación se puede citar la interconversión de biotita (mica trioctaédrica) en vermiculita. Así, si se cultiva

trigo en biotita, ésta acaba transformándose en vermiculita. La misma transformación se puede llevar a cabo, en condiciones de laboratorio, calentando biotita a 70°C en una solución de Cl_2Mg ; la conversión inversa, se lleva a cabo tratando vermiculita con ClK en las mismas condiciones. La vermiculita puede considerarse como uno de los productos de la alteración de la biotita en que los iones K^+ entre las laminillas de esta última han sido reemplazados por iones Mg^{2+} .

Interrelación entre el potasio en solución y el potasio de cambio

Para el estudio del equilibrio entre los cationes del complejo de cambio y los de la solución del suelo, se emplea como aproximación más adecuada la ecuación de Gapon.

Para monovalentes:

$$\frac{\bar{M}}{\bar{N}} = k_{M, N} \frac{(M)}{(N)}$$

Para monovalente y divalente:

$$\frac{\bar{M}}{\bar{D}} = k_{M, D} \frac{(M)}{\sqrt{(D)}}$$

Donde: \bar{M} , \bar{N} y \bar{D} son capacidades de adsorción de la fase líquida del suelo para cada catión; (M), (N) y (D) son las concentraciones en la solución del suelo y $k_{M, N}$ y $k_{M, D}$ las empíricamente determinadas constantes de Gapon.

Si aplicamos esta última expresión a la relación potasio-calcio, suponiendo un coeficiente de selectividad de 4 y siendo las concentraciones en la solución de 0,1 mmol/litro para el potasio y de 0,75 mmol/litro para el calcio, la relación entre estos cationes en el adsorbente será:

$$\frac{\bar{K}}{\bar{Ca}} = 4 \frac{10^{-4}}{\sqrt{7,5 \times 10^{-4}}} = \frac{1}{68}$$

Si este suelo se moja y se diluye la solución diez veces la relación anterior disminuirá:

$$\frac{\bar{K}}{\bar{Ca}} = 4 \frac{10^{-5}}{\sqrt{7,5 \times 10^{-5}}} = \frac{1}{215}$$

es decir, el calcio reemplazará al potasio en el complejo y el potasio en solución aumentará.

Por tanto, en la estación lluviosa tenderán a incrementarse los iones monovalentes en la solución y tenderán a disminuir los divalentes, lo cual puede producir deficiencias de estos últimos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc).

Por el mismo principio, en el desplazamiento de un catión del complejo de cambio influyen los cationes complementarios (de análogo tamaño y carga). Así el potasio puede desplazar más calcio del adsorbente si va acompañado de magnesio que si va acompañado de sodio.

Retrogradación del potasio

En el caso de abonados potásicos aumenta, a corto plazo, la proporción del potasio soluble y la del cambiante. En estos casos puede haber retrogradación de potasio a formas no cambiantes, debido a la reversibilidad de los equilibrios entre las distintas formas de potasio en el suelo. Esta retrogradación o "fijación" de potasio no ocurre con igual intensidad en los distintos tipos de suelo, y alcanza un máximo en suelos ricos en arcillas no expansibles. Se postula que el hueco entre los oxígenos de dos capas de sílice es de tamaño similar al del catión K^+ , lo cual permite su firme fijación por fuerzas electrostáticas. En las arcillas no expansibles estas fuerzas serían mayores por encontrarse su carga negativa fundamentalmente concentrada en la capa tetraédrica. El catión NH_4^+ , de similar radio iónico y carga, se comporta de forma análoga al potasio. Los cationes Ca^{2+} y Na^+ , de distintos radios iónicos no quedan captados entre las capas unitarias. Debido al comportamiento análogo de los iones K^+ y NH_4^+ , la presencia de uno de ellos alterará tanto la fijación del otro como su liberación, caso de que esté fijado.

La cantidad de potasio fijado, varía no sólo con el contenido y tipo de arcilla, sino también con el tiempo de contacto, con la concentración de potasio y cationes antagónicos (Ca^{2+}) en la solución, etc.

La determinación experimental de la capacidad de fijación de potasio por un suelo tiene indudable importancia agronómica, y se han empleado distintos métodos para realizarla.

Uno de los más utilizados consiste en agitar el suelo con una solución de ClK (100 mg de potasio en 250 ml de agua por cada 100 gramos de tierra), determinando, al cabo de un tiempo dado, el potasio de cambio y el de la solución. El potasio fijado se determina por diferencia. Este es el valor de fijación en "húmedo".

Para la determinación de la fijación en "seco", se calienta a 70°C el suelo, en presencia de la solución potásica, hasta sequedad. A continuación se extrae la muestra con una solución amoniacal para eliminar el potasio de cambio. El fijado, de nuevo, se determina por diferencia.

Los valores obtenidos para la fijación de potasio en seco suelen ser mayores que los obtenidos en húmedo; parece ser que al perder agua, el mineral se contrae y atrapa al potasio.

Por otra parte, si un suelo húmedo se seca y después se moja, aumenta bastante el potasio de cambio. Esto se justifica porque al secarse se curvan las laminillas y dejan al potasio más expuesto. Por ello para determinaciones de potasio en el laboratorio, si las muestras vienen húmedas del campo, no deben secarse nunca antes de realizar el análisis.

Fijan potasio la vermiculita, la illita abierta y la montmorillonita de alta densidad de carga; la montmorillonita de baja densidad de carga fija sólo apreciablemente en seco.

La fijación depende del porcentaje de saturación de potasio de la capacidad de intercambio catiónico; al decrecer este porcentaje aumenta la fijación lentamente y luego más rápidamente cuando se alcanza un valor próximo a 1,3 meq de K/gramo de arcilla. Por esta razón, los horizontes B y C fijan más cantidad que el A, ya que en este último, por abonado, residuos de vegetación, etc, suele haber más potasio cambiante.

En suelos ácidos con concentraciones altas de hidroxidatos de aluminio entre laminillas, la fijación de potasio suele ser reducida. Al ir

subiendo el pH, los polímeros se neutralizan, y el potasio puede ser fijado entre laminillas para compensar el exceso de carga negativa sin neutralizar; si no hay polímeros, la fijación será independiente del pH.

El contenido en materia orgánica de un suelo está inversamente correlacionado con el poder de fijación de potasio. Este efecto se explica por la entrada de la materia orgánica entre laminillas o por la retención de la misma en los bordes de las arcillas.

Cuantitativamente, la fijación de potasio puede ser muy importante en terrenos arcillosos que no hayan sido abonados con potasio durante bastante tiempo.

Disponibilidad del potasio del suelo para las plantas

Las plantas absorben los iones fundamentalmente a través de la solución del suelo, si bien se da también, aunque en menor cuantía, el intercambio catiónico directo raíz - adsorbente. Dada la baja proporción de K^+ en la solución, ha de haber una reposición continua del mismo, a partir del K^+ de cambio. Por tanto, en muchos casos la cantidad de potasio de cambio se utiliza como índice de la disponibilidad potencial de potasio en un suelo.

La determinación del potasio de cambio se realiza normalmente por extracción con una sal neutra de amonio o de bario. El procedimiento más usado es el del acetato amónico 1 N a pH 7. A causa de la afinidad en el comportamiento de ambos cationes, el NH_4^+ sólo reemplaza al K en las posiciones de fácil cambio. El resultado se expresa en miliequivalentes por 100 gramos de suelo.

En la disponibilidad de un elemento hay que tener en cuenta la existencia de iones complementarios. En el equilibrio entre el complejo de cambio y la solución del suelo se cumple la ley de Gapon:

$$\frac{\bar{K}}{\bar{Ca} + \bar{Mg}} = k \frac{(K)}{\sqrt{(Ca) + (Mg)}}$$

Se denomina potencial potasio-calcio al logaritmo cambiado de signo del segundo miembro de la ecuación precedente, sin la constante:

$$- \log \frac{(K)}{\sqrt{(Ca) + (Mg)}} = p(K) - \frac{1}{2} p[(Ca) + (Mg)]$$

Al aumentar la concentración de potasio en solución, (K), disminuye el potencial potasio-calcio y viceversa. Se ha demostrado experimentalmente que existe una correlación entre rendimientos de la cosecha y el potencial de potasio-calcio, así calculado.

La velocidad de cesión de K^+ aumenta con la acidez, es decir, al aumentar la concentración de H^+ ; también aumenta al incrementarse la concentración de Na^+ y Ca^{2+} (cationes concurrentes), y disminuye al aumentar la concentración de K^+ en la solución del suelo.

Las plantas aprovechan no solamente el potasio en solución y el potasio fácilmente cambiable, sino que también pueden absorber el potasio no cambiable como lo demuestran experiencias diversas.

Bray y Deturk en Illinois (USA) sugirieron que las micas pueden ser una fuente importante de potasio (no cambiable) para las plantas. Estos autores extrajeron el potasio cambiable de distintos suelos y los incubaron con una humedad fija durante seis meses. Al final del período determinaron la cantidad de potasio intercambiable acumulado, que aún cuando no solía alcanzar los valores originales, guardaba una buena correlación con el potasio cambiable en cada suelo al principio del experimento (Figura 1).

Otro tipo de experiencias realizadas sembrando centeno, revelaron que durante el primer año, el potasio absorbido por estas plantas procedía en gran parte del potasio en solución y del potasio de cambio y en años sucesivos procedía del potasio no cambiable. Además, el potasio de cambio después de cuatro cosechas tendía asintóticamente hacia un valor constante variable con el tipo de arcilla, y que solía ser del mismo orden del que se encuentra en el subsuelo. El potasio no cambiable era, a su vez, función del contenido en arcilla del suelo.

En experiencias de campo, la cesión de K^+ no cambiable es difícil de seguir, pues éste se capta en toda la zona radicular, cuya extensión puede

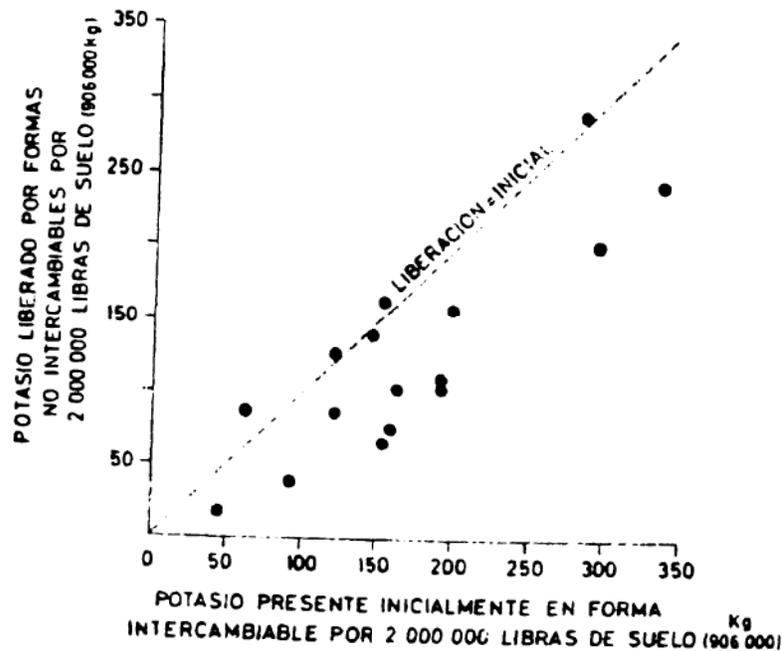


FIGURA 1. Potasio liberado de la forma no intercambiable a intercambiable en varios suelos después de seis meses de incubación, en función del potasio intercambiable original (modificado de Bray y Deturk)

ser muy grande. Además, puede llegar a utilizarse K^+ no cambiante en las proximidades de ciertas raíces, habiendo cantidades grandes de K^+ de cambio en zonas próximas, debido a que la difusión de unas zonas a otras suele ser lenta. Esto explica, que en terrenos cultivados tienda a disminuir el contenido de illita y de micas y a aumentar el de los minerales abiertos del tipo vermiculita, sobre todo entre las partículas de menor tamaño. La transformación de micas e illita en minerales abiertos, aumenta la capacidad de cambio del suelo.

El potasio no cambiante, pero aprovechable por las plantas puede evaluarse por varios procedimientos:

- a) Método de Neubauer, o de las siembras repetidas de centeno (generalmente con cuatro siembras)
- b) Método de extracción con NO_3H ó ClH en caliente.

Es difícil señalar la cantidad de potasio disponible para las plantas que se considera deseable, pues éste varía con la cantidad y tipo de arcilla, y con la especie vegetal. Un valor medio aproximado podría ser de 0,5 mg de potasio por gramo de arcilla, lo cual puede implicar una cierta retrogradación del potasio en suelos muy agotados.

En suelos arenosos es fácil aumentar el nivel de potasio pero en éstos puede haber pérdidas por lixiviación.

Las plantas difieren en su capacidad de utilizar las distintas formas de potasio; esta propiedad está relacionada con la capacidad de intercambio catiónico de la raíz, la cual se debe principalmente a la presencia de grupos -COOH (proteínas, sustancias pécticas). Las leguminosas poseen el doble de capacidad de cambio que las gramíneas. Valores medios para ésta oscilan entre 1 y 0,5 meq por 100 gramos de peso fresco de raíz. Las plantas con valores bajos, utilizan mejor el potasio nativo del suelo.

Así, las gramíneas responden poco a las adiciones de potasio por que utilizan formas de K que serían totalmente no asimilables para una alfalfa o un trébol. En la figura 2 se representan los resultados de experimentos realizados en Australia, en que los fertilizantes potásicos añadidos en una pradera mixta hicieron aumentar espectacularmente la relación trébol subterráneo:gramínea. El abonado potásico resulta ser pues tan importante como el abonado nitrogenado, en el equilibrio de praderas.

El denominado, poco adecuadamente, consumo de lujo de potasio se refiere a la capacidad de las distintas especies vegetales para absorber más potasio del que necesitan para un máximo rendimiento en materia seca. El resultado es una acumulación del elemento en la planta sin que se incremente el crecimiento. Además un exceso de potasio en los pastos puede producir una hipomagnesemia en el ganado que se alimenta de ellos.

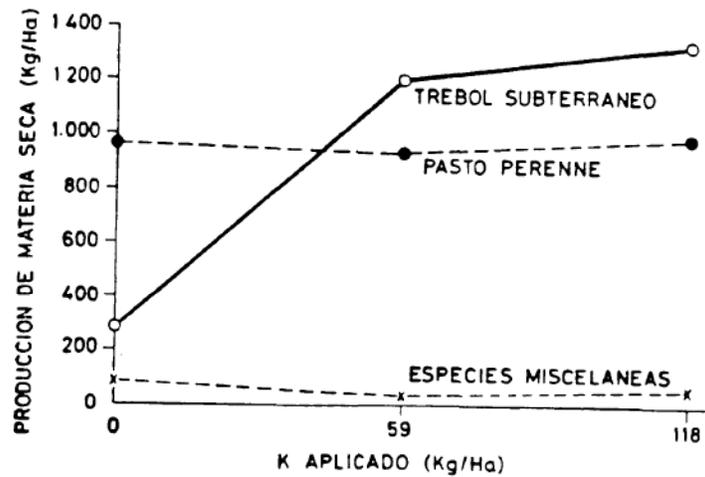


FIGURA 2. Redimiento en los distintos componentes de una pradera mixta en función del fertilizante potásico aplicado.

Abonos potásicos

Los abonos potásicos se obtienen por purificación de minerales que contienen sales potásicas. Los yacimientos de estos minerales se encuentran muy repartidos en el planeta. Los más importantes se hallan en Estados Unidos, Canadá, Centro de Europa y URSS.

Los minerales más utilizados para la fabricación de abonos potásicos son:

Carnalita. Está constituido por cloruros de potasio y magnesio. Cuando es puro tiene color blanco, pero las impurezas que generalmente tiene le dan un tono rojizo. Es muy soluble al agua y su contenido de K_2O oscila entre el 9 y el 12 %.

Silvinita. Sus componentes son cloruros potásico y sódico. Tiene color rojizo y es el principal material utilizado para preparación de abonos potásicos.

Hay otros minerales que contienen potasio, pero son menos utilizados por ser poco abundantes o porque el procedimiento de extracción es

más complejo. La polihalita (que tiene sulfato de potasio, calcio y magnesio), kaipita y silvinita figuran entre los principales.

El contenido en potasio de los abonos se ha venido expresando en % de K_2O y se determina midiendo la cantidad de sal potásica que es soluble en una solución acuosa de oxalato amónico. Hoy en día se tiende a expresar este contenido en % K.

$$\% K = \% K_2O \times 0,83$$

$$\% K_2O = \% K \times 1,2$$

Con la excepción del metafosfato potásico, que ya no tiene gran aplicación, todos los abonos potásicos son solubles en agua. Se trata en general de cloruros, sulfatos o nitratos. También se comercializan ciertas sales dobles como el sulfato magnésico-potásico.

Cloruro potásico. Este es el fertilizante potásico cuyo uso, con mucho, está más generalizado en el mundo.

A partir de la carnalita, se obtiene separando el cloruro potásico del magnésico. En cantidad insuficiente de agua a $15^{\circ}C$, el segundo se disuelve, pero el primero no. De esta manera se pueden separar por filtración.

Lo más frecuente, al menos en España, es obtener el cloruro potásico a partir de la silvinita, por separación del cloruro sódico. El proceso está basado en el hecho de que $1\ m^3$ de agua saturada de una mezcla de ambas sales, a $108^{\circ}C$ contiene 325 Kgs de ClK y 280 Kgs de $ClNa$; en tanto, que a $20^{\circ}C$ una solución saturada tiene solo 140 Kgs de ClK y 285 Kgs de $ClNa$.

Así pues, la marcha a seguir es la siguiente:

- Se prepara una solución saturada de ClK y $ClNa$ en agua fría y se calienta a $108^{\circ}C$.

- Se añade la silvinita triturada. Agitando y dejando pasar cierto tiempo, se disolverán $325-140 = 185$ Kgs del ClK contenido en la silvinita, en tanto que no se disolverá nada del $ClNa$ contenido en la misma. Se separan las partes sólidas, que contienen mayor proporción de $ClNa$.

- Se enfrían las aguas madres por contacto con el aire, cristalizan los 185 Kgs de ClK; pero nada del ClNa, el cual es separado por filtración.

- El ClK húmedo se deseca en hornos cilíndricos rotativos.

- Se pueden conseguir cristales grandes de ClK por cristalización, o partículas mayores por fusión y granulado posterior.

Los residuos insolubles de la primera separación se reciclan para el agotamiento del ClK que todavía contienen.

En los procesos más modernos, ("proceso de flotación") con los minerales potásicos que contienen ClK y ClNa, se siguen las siguientes fases:

- El mineral triturado y molido se pone en suspensión en una solución saturada de ClK y ClNa, separándose los cristales de una y otra sal, que quedan mezclados en la suspensión.

- Se separan por sedimentación o flotación las arcillas y otras impurezas que normalmente contiene el mineral.

- Se añaden ciertos productos que envuelven a las partículas de ClK, que salen así a flote cuando se agita la solución. El ClNa se sedimenta en el fondo.

- Las espumas ricas en ClK se separan mecánicamente por paletas.

El ClK empleado como fertilizante tiene una riqueza que oscila entre 50-62 % de K_2O ; lo más corriente es que tenga el 60 % K_2O .

Es un producto higroscópico, muy soluble. Se presenta en polvo, cristales o granulado.

Sulfato potásico. El sulfato potásico es un abono de uso muy extendido, pero mucho menos que el cloruro potásico, a partir del cual se obtiene; el cloruro es atacado por ácido sulfúrico, resultando ácido clorhídrico y sulfato potásico. La razón de que no se use más es el coste adicional de su fabricación a partir del cloruro.

La riqueza del sulfato potásico suele ser del 48 al 52 % de K_2O .

El sulfato potásico se utiliza al máximo en cultivos sensibles al ión cloruro, tales como patatas y tabaco. Su comportamiento en el suelo es

esencialmente el mismo que el cloruro potásico pero tiene la ventaja de proporcionar azufre.

Nitrato potásico. Este producto resulta de la reacción del ácido nítrico con cloruro potásico, dando como subproducto ClH , que en condiciones determinadas permite su eliminación en forma de vapor ClH , recogiendo el nitrato potásico fundido, que después es enfriado y cristalizado.

Se trata de una sal blanca, muy soluble, que contiene un 13 % de nitrógeno y un 44 % de potasio; es pues un abono complejo.

Se utiliza poco como abono debido a su elevado costo de fabricación. Su principal aplicación se encuentra en cultivos de frutales, tabaco, algodón y hortalizas.

En la preparación de algunos abonos compuestos líquidos se emplea NO_3K como fuente de potasio.

EL CALCIO

El calcio es un catión muy abundante en las hojas de las plantas (a veces precipitado en forma de oxalato cálcico), en la savia, etc. Las deficiencias en calcio se manifiestan en principio en los tejidos meristemáticos de tallos y raíces, con lo cual el crecimiento cesa. El calcio se comporta como elemento "inmóvil" (no traslocable), al menos en plantas herbáceas.

El examen microscópico del sistema radicular de vegetales que no reciben calcio, revela un desarrollo incompleto en las membranas de las células jóvenes. Análisis químicos parecen revelar además, la presencia de pectato cálcico en los espacios interlamelares y aunque, desde un punto de vista estructural, la importancia del calcio no está demostrada, se han observado en su ausencia una serie de efectos concretos.

Así por ejemplo, la selectividad de la membrana vegetal para absorber iones no funciona en ausencia de calcio, y la raíz en estas condiciones absorbe indiscriminadamente los iones del medio; imparte también rigidez

a la membrana (un exceso de calcio confiere una excesiva rigidez y la elongación celular cesa), interviene en la germinación del grano de polen, en el transporte intracelular de nitritos, y como cofactor en un buen número de reacciones enzimáticas.

El calcio es absorbido por las plantas como ión Ca^{2+} , a partir de la solución del suelo, y en menor escala por el proceso de intercambio de contacto a partir del adsorbido en el complejo de cambio. Debido al equilibrio existente entre el Ca^{2+} en solución y el Ca^{2+} adsorbido, aquél depende en cierto modo del calcio intercambiable presente.

Los factores que influyen en la disponibilidad de calcio por las plantas son:

- 1) La cantidad de Ca^{2+} intercambiable presente.
- 2) El grado de saturación de calcio del complejo de cambio.
- 3) El tipo de arcilla.
- 4) La naturaleza y porcentaje de los iones complementarios adsorbidos.

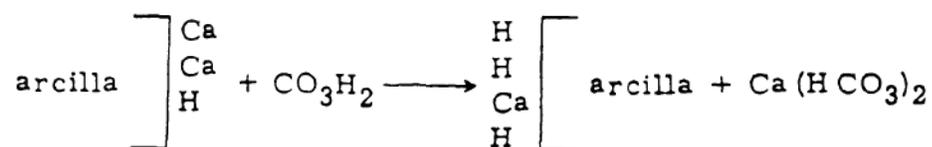
El contenido en calcio de los suelos es muy variable, oscilando entre 0,1 y 1,2% en la mayoría de los casos. Si hay caliza o yeso esta proporción puede llegar a ser mucho más alta.

El calcio del suelo, aparte del añadido en los encalados o con los fertilizantes, tiene su origen en los minerales primarios que contienen calcio, tales como las plagioclasas, piroxenos, anfíbolés, etc., y también en calcita, dolomita, yeso, etc.

Los minerales primarios son fácilmente meteorizables y el calcio liberado es retenido con energía en el complejo de cambio, donde suele ser el catión más abundante seguido del magnesio. Incluso en suelos lavados existe una proporción alta de calcio en el adsorbente.

En climas húmedos, el calcio se pierde con las aguas de lluvia (que llevan CO_2 disuelto) en cantidad variable según su proporción en el complejo de cambio según, la cantidad de agua de lixiviación, y según la capacidad de

intercambio catiónico. Las pérdidas pueden superar los 100 Kilos por Ha y año en suelos permeables, y en estos casos el suelo se va acidificando.



En climas áridos o semiáridos, se puede acumular este elemento en forma de CO_3Ca (costras calizas, nódulos, pseudomicelio) o de SO_4Ca a diversas profundidades.

En suelos ácidos, los encalados proporcionan holgadamente el calcio necesario. Las deficiencias en este elemento no suelen ser demasiado frecuentes.

Formas de calcio en el suelo

Los iones calcio en la solución del suelo, pueden seguir una de las rutas siguientes:

- 1) Perderse en las aguas de drenaje.
- 2) Ser absorbido por los organismos.
- 3) Ser adsorbido en el complejo de cambio.
- 4) Puede volver a precipitarse como compuestos secundarios de calcio, particularmente en climas áridos.

No parece existir, una conversión del calcio a una forma comparable con la del potasio fijado o el difícilmente cambiabile.

En suelos de regiones húmedas, el calcio se encuentra fundamentalmente en forma intercambiable y en forma de minerales primarios sin descomponer. En estos casos H^+ y Ca^{2+} son los cationes predominantes en el complejo.

Fertilizantes de calcio

El calcio junto con magnesio y azufre, constituyen los denominados "elementos nutrientes secundarios" y grandes cantidades de ellos suelen

encontrarse incidentalmente en los fertilizantes primarios de nitrógeno, fósforo y potasio.

La forma más eficiente de proporcionar calcio a un suelo que lo necesite, es añadiendo cal (OCa), tal y como se hace en los encalados. En los abonos a base de superfosfato ordinario, más del 12 % del peso total es calcio. En la Tabla 1 figuran distintos abonos corrientes que contienen una cantidad apreciable de calcio.

TABLA 1. Contenido medio en calcio de ciertos fertilizantes

	<u>% Calcio</u>
Nitrato cálcico	19, 4
Cianamida de cal	38, 5
Superfosfato simple	19, 6
Superfosfato triple	14, 3
Yeso	22, 3

EL MAGNESIO

El magnesio es un catión muy abundante en las células vegetales. Se trata de un elemento móvil dentro de la planta, fácilmente translocable de las hojas viejas a las jóvenes. Los síntomas de deficiencia (a menudo una clorosis entre nerviaciones) aparecen en primer lugar en las hojas viejas.

El magnesio es un elemento esencial de la molécula de clorofila y actúa como cofactor en importantes reacciones enzimáticas de las glicolisis, del ciclo de Krebs, de la biosíntesis de proteínas, etc. El contenido total de magnesio en las plantas es muy superior al que forma parte de la molécula de clorofila (0,1 % del total) y una gran parte de él, se encuentra en forma

de sales inorgánicas y orgánicas.

El análisis foliar es un buen índice de las necesidades de magnesio de una planta (un nivel medio normal suele ser de un 0,2 % referido a peso seco).

Cosechas particularmente sensibles a las deficiencias en magnesio son maíz, avena y patatas.

La toxicidad por exceso de magnesio se debe a que está impedida la absorción de calcio. La hipermagnesemia se soluciona añadiendo calcio.

El magnesio se absorbe por las plantas en forma de ión Mg^{2+} , a partir de la solución del suelo principalmente, y, en menor escala, por el mecanismo de intercambio de contacto entre las raíces y las partículas de adsorbente.

El contenido en magnesio de los suelos oscila entre el 0,05 % y el 0,5 % encontrándose la mayor parte en los silicatos primarios o secundarios. Entre los primarios, biotita, piroxenos, anfiboles, olivino, y serpentina con tienen cantidades relativamente altas de magnesio. En los minerales secun darios, se encuentra magnesio en las illitas, vermiculitas, etc. La liberaci ón de magnesio a partir de estos minerales secundarios es muy baja pues son muy estables. Por el contrario, los minerales primarios mencionados son fácilmente meteorizables.

En suelos de regiones áridas pueden aparecer depósitos de $(CO_3)_2 MgCa$; no se ha observado la presencia de CO_3Mg sólo ni en rocas con alto contenido en magnesio. En zonas costeras las aguas de lluvia pueden tener un contenido alto en magnesio y en los suelos próximos puede acumularse este elemento.

Lavados del suelo no demasiado intensos, pueden llevar a un empo brecimiento en magnesio en los horizontes superficiales y a un enriquecimiento en los horizontes B y C.

Formas de magnesio en el suelo

Al igual que el calcio, el ión magnesio de la solución del suelo puede seguir una de las rutas siguientes:

- 1) Perderse en las aguas de drenaje.
- 2) Ser absorbido por los microorganismos.
- 3) Ser adsorbido en el complejo de cambio.
- 4) Ser vuelto a precipitar como mineral secundario, particularmente en suelos áridos.

El magnesio disponible para la planta es fundamentalmente el que se encuentra en solución y el de cambio. Además, parte del magnesio no cambiante también puede ser utilizado por las plantas.

Una medida del magnesio no cambiante pero absorbible por la planta lo da el magnesio extraído del suelo con una solución ácida ($\text{pH} = 1$) de acetato sódico. Se ha postulado que las plantas en las proximidades de la raíz excretan ácidos, lo que da lugar a una concentración alta de protones, que liberan magnesio de la capa octaédrica de las arcillas.

En general, el magnesio de cambio es menor del 5 % del magnesio total; sin embargo, en suelos derivados de rocas magnésicas (serpentinias) puede llegar hasta el 90 %, y en suelos arenosos procedentes de rocas ácidas puede encontrarse en pequeñísima proporción no sólo en el adsorbente sino en la totalidad del suelo.

La estimación del contenido en magnesio de un suelo se puede realizar extrayendo éste con una solución salina (0,025 N de CaCl_2). Por este procedimiento se extrae un 90 % del magnesio de suelos arenosos, un 70 % del de los limosos y solamente un 30-40 % del de los arcillosos.

No son de temer deficiencias en magnesio en suelos poco lavados

de regiones semiáridas.

Las carencias es más probable que ocurran dentro de la estación húmeda en zonas de pluviosidad elevada (consecuencia de la ecuación de Gapon, para monovalente y divalente). En estas circunstancias, el encalado repetido con materiales exentos de magnesio, puede agravar las deficiencias. Otro problema asociado al magnesio es el que surge si la relación potasio intercambiable a magnesio intercambiable es muy grande. Los animales que pastan en praderas de estos suelos pueden sufrir de hipomagnesemia ("tetania de hierba"), sobre todo si la relación gramínea/trébol es muy grande, y por tanto la concentración de magnesio en el forraje es baja.

Fertilizantes de magnesio

La principal fuente de magnesio son las calizas dolomíticas ($\text{CO}_3\text{Ca} \cdot \text{CO}_3\text{Mg}$), que se utilizan no sólo para aportar calcio y magnesio sino también para corregir la acidez del suelo.

Al contrario de lo que ocurre con el calcio, entre los fertilizantes de nitrógeno, fósforo y potasio, pocos contienen magnesio. Una excepción notable es el sulfato magnésico-potásico. Normalmente, cuando se necesita magnesio en fertilizantes mixtos, se añaden dolomitas finamente divididas al fertilizante principal. Si no se quiere variar el pH se recurre a añadir óxido de magnesio (magnesia), fabricado por calcinación de la magnesita o brucita. En la Tabla 2 se reflejan algunos de los fertilizantes comunes que contienen magnesio.

TABLA 2. Contenido en magnesio de algunos fertilizantes

	Magnesio %
Escorias básicas	3,4
Dolomita $[(\text{CO}_3)_2 \text{Ca Mg}]$	13,1
Sulfato magnésico-potásico (22,3 % K_2O)	11,1
Magnesia	55
Carnalita (Mg K Cl_3)	14,3

9. EL AZUFRE Y LOS OLIGOELEMENTOS EN EL SUELO Y EN LOS FERTILIZANTES

EL AZUFRE

El azufre es un macroelemento requerido por las plantas en aproximadamente las mismas cantidades que el fósforo. El azufre es un componente indispensable de los aminoácidos azufrados cisteína y metionina (y por tanto de las proteínas que los contienen), aparece en la composición de ciertas vitaminas y coenzimas (biotina, tiamina, coenzima A, ácido lipoico, etc) y forma parte de otros muchos componentes celulares (glicósidos del aceite de mostaza, etc).

Las plantas lo absorben principalmente en forma de ión sulfato (SO_4^{2-}) y también, si bien en mucha menor cuantía, en forma de aminoácidos azufrados y de SO_2 . Incluso el azufre elemental, insoluble, aplicado como fungicida o acaricida a las hojas, acaba accediendo parcialmente al sistema interno vegetal de modo mal conocido.

En la planta, el sulfato se reduce a -S-S- y SH-, si bien el SO_4^{2-} puede, a veces, ser retenido como tal en ciertos tejidos.

Las deficiencias de azufre en las plantas se manifiestan por una clorosis uniforme que en ciertos casos recuerda a los síntomas de las deficiencias en nitrógeno. Sin embargo, las deficiencias en azufre se presentan rara

mente (Australia y Nueva Zelanda son dos países con zonas extensivas de suelos deficientes en S), si bien es posible que éstas tiendan a aumentar, debido a los siguientes factores:

- 1) Disminución del contenido en azufre de los nuevos fertilizantes.
- 2) Disminución del uso de azufre como pesticida.
- 3) Disminución de los componentes de azufre en la atmósfera debido al empleo industrial de combustibles con bajo contenido en azufre.
- 4) Incremento en los rendimientos de las cosechas que requieren mayores cantidades de elementos nutrientes de todo tipo por unidad de superficie cultivada.

Formas de azufre en el suelo

La corteza terrestre contiene aproximadamente un 0,06 % de azufre en forma de sulfuros, sulfatos y azufre orgánico. La fuente última de azufre en los suelos parecen ser los sulfuros metálicos de las rocas plutónicas. Al meteorizarse estas rocas, los minerales se descomponen y los sulfuros se oxidan y liberan como sulfatos. Estos sulfatos son absorbidos por los organismos vivos, o son reducidos por ciertos microorganismos a sulfuros o azufre elemental en condiciones anaerobias. Algunos de los sulfatos liberados son arrastrados por las aguas de drenaje hasta el mar, o fueron arrastrados en otra época geológica dando lugar a rocas sedimentarias con sulfatos (p. ej. yesos).

El azufre en la mayoría de los suelos arables se encuentra en forma de materia orgánica (60-90 % del S total), y en mucha menor proporción como sulfatos solubles en la solución del suelo o adsorbidos en el complejo de cambio.

El ciclo del azufre

El azufre es requerido no sólo para el metabolismo de las plantas, sino también para el de todos los organismos vivos, y es utilizado por ellos según un proceso cíclico que recibe el nombre de "Ciclo del Azufre" (Figura 1)

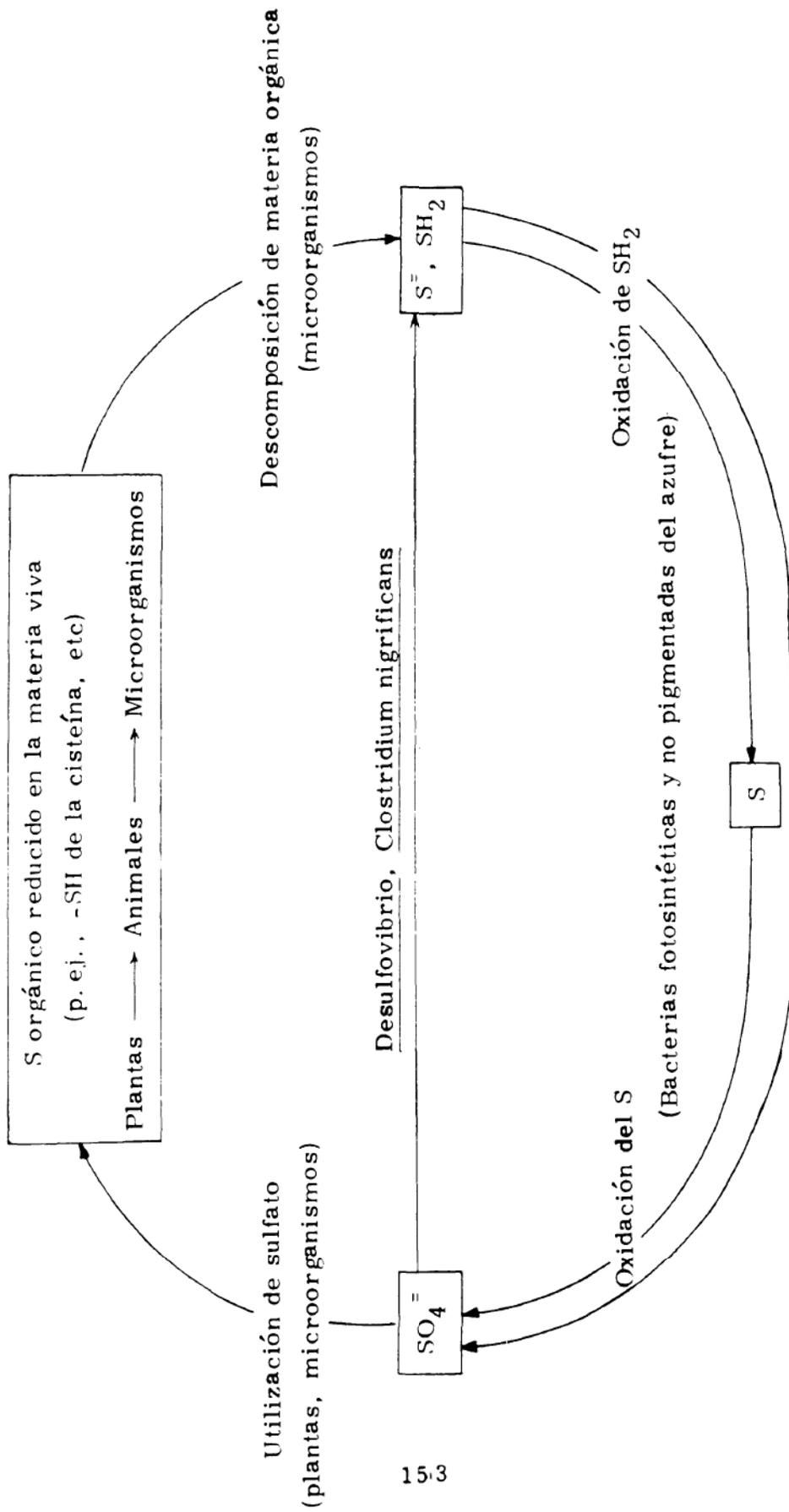
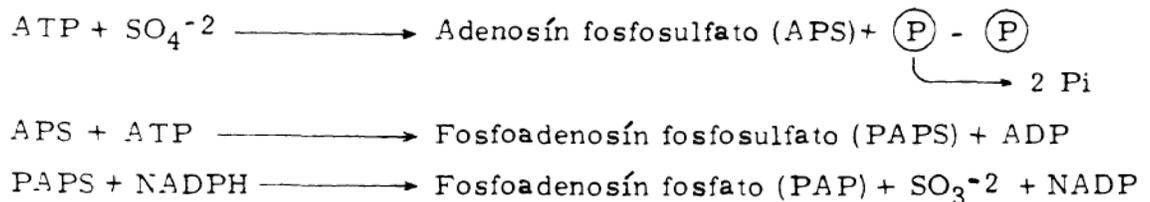


FIGURA 1. El ciclo del azufre.

Ciertas formas de vida pueden utilizar azufre inorgánico (S, S⁻, SO₄²⁻) para la síntesis del material celular y el azufre orgánico resultante puede servir como fuente de S para otros organismos vivos. Finalmente, los compuestos orgánicos de azufre se degradan dando formas inorgánicas de azufre y así se completa el ciclo.

La forma más abundante de azufre en la biosfera es el SO₄²⁻. La forma reducida aparece en ésta como resultado de la actividad volcánica y del metabolismo microbiano. Excepto en condiciones de anaerobiosis, el SH₂ no se acumula en la naturaleza, pues se oxida espontáneamente en presencia de oxígeno.

El sulfato es el nutriente universal en plantas y microorganismos. Su asimilación recuerda a la del nitrato en dos aspectos: a) el átomo nutriente se reduce para ser incorporado en la materia orgánica (-SH, o, -S-S-) b) solamente se absorbe el nutriente necesario, no excretándose compuestos reducidos al medio ambiente. Esta reducción, al menos en las plantas verdes, se realiza en etapas y requiere ATP y un reductor (NADPH). En principio el SO₄⁻² se activa con intervención de la ATP sulfurilasa y la Adenosín fosfosulfato quinasa (APSquinasa) según las reacciones:



El sulfito formado sufre posterior reducción hasta sulfuro en una serie de reacciones en que interviene un complejo grupo de enzimas. Uno de ellos es una sulfito reductasa que es una hemoproteína. Parece ser que la ferredoxina reducida puede reducir fácilmente a la sulfito reductasa, acoplado probablemente de esta manera, la reducción de sulfito a la fotosíntesis.

Cuando la materia viva se descompone, el azufre orgánico debido a la acción de muy diversos microorganismos (Proteus, Serratia,

Pseudomonas, Clostridium; Aspergillus, Microsporium, etc) se libera en forma inorgánica reducida (Sulfuros, SH_2).

Los factores que determinan la mineralización del S orgánico son la humedad, temperatura, relación C/S, pH, etc.

Alrededor de 10°C la mineralización del S orgánico es discreta y va aumentando hasta los 35°C . El valor óptimo de pH coincide con la neutralidad ó la región ligeramente alcalina. La humedad es necesaria por cuanto es necesario el agua para el desarrollo de los microorganismos; el óptimo de humedad se sitúa en la capacidad de campo; un exceso de humedad provoca anaerobiosis y el oxígeno se hace limitante para el desarrollo de los microorganismos mineralizadores y en consecuencia la mineralización es mas lenta.

La relación C/S óptima oscila entre 100 y 300. Si es mayor de 300 se producirá la inmovilización del S inorgánico en forma orgánica. Los sulfuros producidos durante el proceso de mineralización quedarán en el suelo y el SH_2 pasará a la atmósfera, donde se oxida a SO_2 . Este último puede ser recogido por el agua de lluvia y ser devuelto al suelo, junto con el SO_2 procedente de la combustión de derivados del petróleo.

Parece ser que la rizosfera ejerce un efecto estimulante en la mineralización del azufre orgánico, tal vez debido a la mayor concentración de microorganismos en las zonas radiculares.

También se forman sulfuros directamente a partir de sulfatos, debido a la actividad de las bacterias reductoras de sulfato, como Desulfovibrio y Clostridium nigrificans. Estas son bacterias anaerobias estrictas que oxidan hidrógeno molecular y compuestos orgánicos concretos (lactato, malato y piruvato), utilizando SO_4^{2-} como aceptor terminal de electrones. Estos microorganismos no poseen un ciclo tricarboxílico funcional y el producto final suele ser acético. Su actividad se manifiesta fundamentalmente en el lodo de los fondos de estanques, ríos y mares. Desulfovibrio puede formar grandes cantidades de sulfuro durante su desarrollo (hasta 10 g/litro). A diferencia de casi todos los quimioheterótrofos anaerobios, Desulfovibrio y

Clostridium nigrificans poseen una forma especial de citocromo c (pigmento tipo hemo), que participa en el transporte anaerobio de electrones.

El agua del mar contiene una alta concentración de sulfatos. El color oscuro de los fondos oceánicos se debe al sulfuro ferroso, que se forma en la mineralización de la materia orgánica de éstos en presencia de hierro y su mal olor característico al SH_2 .

Los sulfuros se reconvierten en su mayor parte a sulfatos. Solamente una pequeña parte queda secuestrada en forma de sulfuros insolubles o después de una oxidación espontánea con oxígeno, en forma de azufre elemental.

La oxidación biológica de sulfuros y del azufre elemental se lleva a cabo por bacterias fotosintéticas y quimioautótrofas. El proceso es efectuado anaeróbicamente por las bacterias fotosintéticas verdes y purpúreas del azufre (Thiospirillum, Thiocystis, etc), y aeróbicamente por las bacterias no pigmentadas del azufre (Thiobacillus). Las fotosintéticas llevan a cabo la reducción del CO_2 a material celular utilizando sulfuros, y, en ciertos casos, tiosulfatos e hidrógeno molecular, como donadores inorgánicos de electrones. El azufre formado como compuesto intermediario en la oxidación de sulfuro a sulfato se deposita dentro de las células (bacterias purpúreas con excepción de Ectothiorhodospira) o fuera de ellas (bacterias verdes). Durante la oxidación de los sulfuros a sulfatos se producen protones, lo cual ocasiona la acidificación de los suelos en que el proceso se lleva a cabo (incluso hasta pH 2-3). Este es el fundamento para la disminución del pH en los suelos alcalinos añadiendo azufre a los mismos. La oxidación biológica de sulfuros es cuantitativamente importante en suelos de sedimentos marinos desecados (por ejemplo, en Holanda) en que con anterioridad se había producido una reducción de los sulfatos marinos a sulfuros (suelos de sulfatos ácidos).

Si estos suelos son a la vez ricos en CO_3Ca se puede producir una autoneutralización que puede hacerlos productivos al formarse yeso ($\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Si no, habrá que encalarlos para dedicarlos al cultivo.

Movimiento del azufre inorgánico en el suelo

Casi todo el azufre inorgánico en suelos arables y bien drenados está en forma de sulfatos cálcico, magnésico, sódico, etc. Estos sulfatos pueden estar disueltos en la solución del suelo, pueden estar precipitados en suelos de zonas áridas o en suelos salinos, o pueden estar adsorbidos, en menor cantidad, en suelos ácidos que contengan caolinita (1:1) con recubrimientos de óxidos de hierro ó en suelos con minerales intergradados.

Cantidades apreciables de sulfuros sólo aparecen en terrenos inundados.

Debido a la solubilidad de sus sales más comunes las pérdidas de sulfatos por lixiviación suelen ser importantes (decenas de Kilos por Hectárea en regiones templadas y húmedas). La relación entre cantidad de agua de percolación y movimiento descendente de sulfato se ha determinado utilizando SO_4^{-2} marcado con S^{35} en columnas de suelo. Algunos de los resultados obtenidos aparecen en la Figura 2.

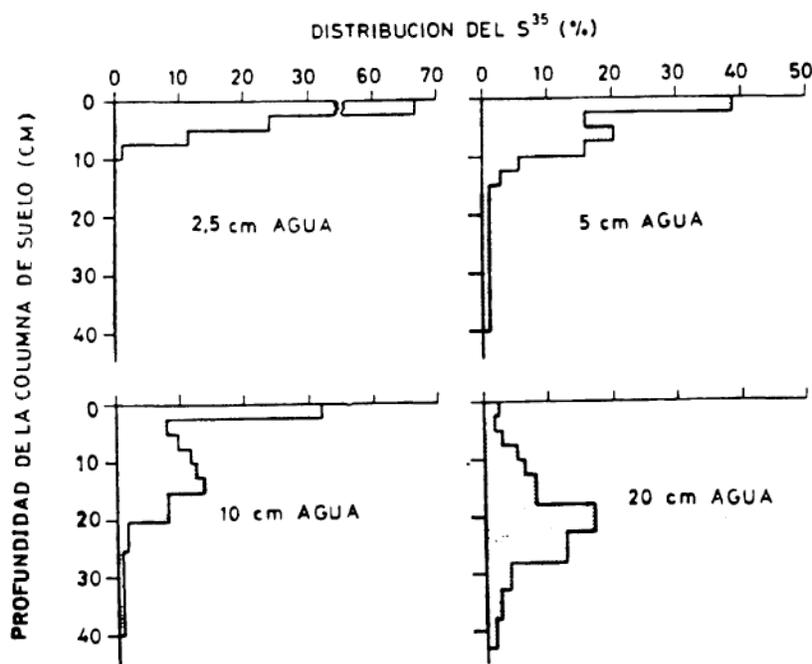


FIGURA 2. Distribución de azufre (S^{35}) en columnas de suelos en función del agua añadida.

En climas mediterráneos las pérdidas de SO_4^{2-} por lavado suelen ser pequeñas y éste suele acumularse en el subsuelo. En climas áridos puede haber precipitaciones en forma de yeso, constituyendo lo que se denomina un horizonte gípsico.

La existencia de sulfatos adsorbidos tiene lugar particularmente en suelos ácidos subsuperficiales con cantidades apreciables de hidroxíodos de hierro y aluminio. Estos suelos al lavarlos con soluciones de acetato y fosfato, presentan cantidades apreciables de sulfato en los extractos, cosa que no ocurre si se tratan con solución diluída de clorhídrico. En estos terrenos, plantaciones como tabaco, pueden presentar síntomas de carencia de S en el estado de plántula, pero no presentarlo en la fase adulta, y plantas con raíces profundas como la alfalfa no las presentan nunca. Se piensa que el sulfato adsorbido en el subsuelo puede ser disponible para los vegetales cuyas raíces lleguen hasta esta zona.

Se ha demostrado que al despojar un suelo de hierro, aluminio y materia orgánica (cargada positivamente a pHs ácidos) se reduce la cantidad de sulfato adsorbido por el suelo (Figura 3).

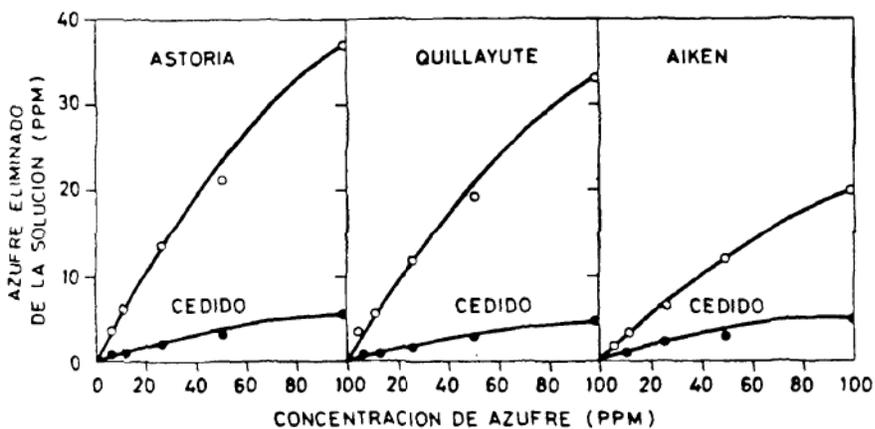


FIGURA 3. Efecto de la eliminación de óxidos de hierro en la adsorción de SO_4^{-2} en distintos suelos.

En estos suelos ácidos, el encalado disminuye la cantidad de SO_4^{-2} adsorbido, gastándose cantidades apreciables de la enmienda (CO_3Ca) en la producción de SO_4Ca que precipita parcialmente y no contribuye a elevar el pH por ser sal neutra.

El azufre elemental no suele encontrarse en suelos bien drenados. En condiciones de encharcamiento se forman sulfuros y en algunos casos se deposita S elemental, debido a la reducción bacteriana de los sulfatos (Yellowstone National Park). En estas condiciones, si no existe hierro y metales similares no se precipitan los sulfuros correspondientes sino que se desprende SH_2 , que en último término acaba en la atmósfera. El SH_2 es tóxico; entre otros efectos nocivos, se le achaca el producir la enfermedad del arroz denominada Akiochi, que se presenta en suelos viejos y degradados, de bajo contenido en hierro.

Fertilizantes que contienen azufre

El azufre elemental, que sería una de las formas más eficientes de suministrar azufre a suelos deficitarios, presenta la contrapartida de que los acidifica, lo cual puede no ser deseable. Entre los fertilizantes ordinarios, una gran proporción lleva azufre (TABLA 1).

En relación con la fertilización azufrada, siempre que el sulfato sea la fuente de S, cualquier tipo de sulfato es adecuado, siempre que el catión acompañante no sea zinc, cobre, ni manganeso.

TABLA 1. Contenido en nutrientes principales y en azufre de algunos fertilizantes comunes.

Fertilizante	N (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)	S (%)
Bisulfito amónico	14,1	-	-	32,3
Nitrosulfato amónico	30	-	-	5
Fosfosulfato amónico "Ammono-Phos B"	16,5	20	-	15
Sulfato amónico	21	-	-	24,2
Escorias Thomas	-	15,6	-	3
Sulfato potásico	-	-	50	17,6
Azufre	-	-	-	100
Superfosfato normal	-	20	-	13,9

LOS OLIGOELEMENTOS

Hacia mediados del siglo XIX, se pensaba que las plantas necesitaban para su desarrollo solamente los diez elementos C, H, O, N, P, S, K, Ca, Mg y Fe. Sin embargo cuando, ya en este siglo, se utilizaron sales más puras en las soluciones nutritivas se demostró que para el normal crecimiento de las plantas hacían falta además Mn, B, Zn, Cu y Mo. Recientemente se considera probable que el Na y el Cl sean también esenciales, aún cuando debido a su presencia constante en la litosfera, hidrosfera y atmósfera resulta difícil demostrarlo. A menudo, incluso las cantidades que se encuentran en la semilla son suficientes para abastecer a la planta que de ella deriva; en estos casos es preciso investigar dos generaciones de plantas en cultivos nutritivos para demostrar la esencialidad del oligoelemento.

Otros elementos que parecen ser necesarios para las plantas y/o

animales son Al, Br, I, Se, Cr, Va, Si, Sr, Ba, Ni y Co. Así el Iodo y el Cobalto son necesarios para los animales y se pueden producir graves deficiencias cuando se alimentan de plantas que no contengan cantidades adecuadas.

Otro aspecto a considerar es que un exceso de ciertos oligoelementos puede ser causa de toxicidad en plantas (Mn), ó en animales que se alimenten de ellas (Se).

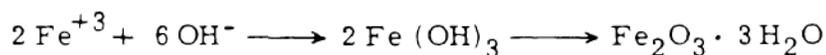
El análisis foliar es uno de los métodos más eficaces para diagnosticar la carencia de un oligoelemento. Para ello es preciso conocer los límites máximo y mínimo de cada uno de los elementos en cada planta. Por debajo del valor mínimo umbral suele presentarse la carencia y por encima del máximo se puede presentar toxicidad.

Los oligoelementos en el suelo

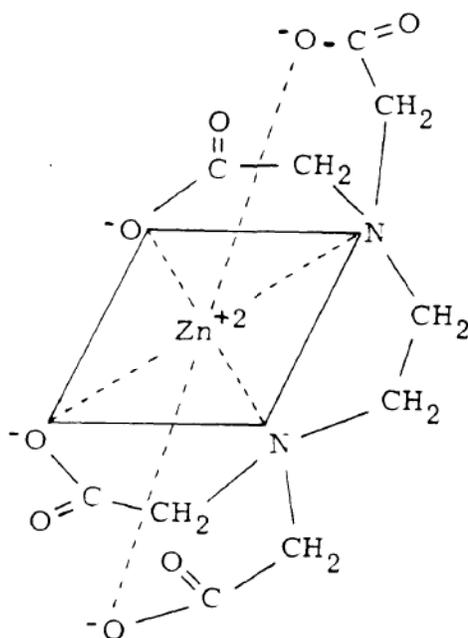
El contenido en oligoelementos de un suelo depende casi totalmente del de las rocas primarias de que deriva, y de los procesos de meteorización y degradación a que ha sido sometido. Existe una diferencia considerable entre el contenido total en oligoelementos en suelos de rocas ígneas básicas y en los de origen granítico.

Los oligoelementos se presentan en forma de óxidos, carbonatos, sulfuros, etc. y se encuentran en la solución del suelo, en el complejo de cambio y en la materia orgánica; a veces entran a formar parte de las redes cristalinas de los minerales de arcilla, en donde se encuentran en una forma poco disponible para las plantas. También pueden ser coprecipitados con o adsorbidos por los sesquióxidos amorfos; resulta improbable que precipiten en apreciables cantidades como sulfuros u otras sales insolubles. En suelos ricos en materia orgánica los oligoelementos pueden ser quelados o adsorbidos por aquélla o por los complejos materia orgánica-filosilicatos. El Molibdeno (MoO_4^{-2}) puede además ser adsorbido por las sedes de intercambio aniónico, si bien menos enérgicamente que fosfato y sulfato, pero más firmemente que los haluros o el borato.

Algunos oligoelementos como hierro, zinc y cobre son relativamente insolubles especialmente a pHs superiores a 5, ya que en estas condiciones se forman los hidróxidos y los óxidos hidratados correspondientes, muy poco solubles:



Debido a estas reacciones poco deseables estos metales se suelen añadir a las soluciones nutritivas o al suelo, en forma de quelatos, del tipo EDTA (etilen-diamino-tetraacético).



Otros agentes quelantes utilizados para estos fines son el EDDHA (etilen diamino- di(o-hidroxifenil acético) , NTA (nitrilotriacético), HEEDT (hidroxietyl-etilén diaminotriacético), etc.

Un buen agente quelante ha de ser resistente al ataque microbiano en el suelo y debe formar quelatos mucho más estables con los oligoelementos que con otros cationes abundantes en los suelos tales como calcio o magnesio. El EDTA tiene una gran afinidad por calcio y por ello es un mal agente quelante en suelos calcáreos, donde se utiliza preferentemente EDDHA

para añadir los oligoelementos necesarios.

Existen en los suelos también agentes quelantes naturales, tales como aminoácidos, ácidos orgánicos, flavonoides, purinas, etc. A veces estos agentes quelantes están en tan alta concentración y el oligoelemento queda tan firmemente ligado, que las raíces de las plantas no pueden absorberlo. Sin embargo, por regla general los agentes quelantes suelen funcionar como fuentes de micronutrientes efectivos, liberándolos en las proximidades de las raíces. Ocasionalmente se absorbe también el agente quelante.

La planta contiene agentes quelantes que evitan la precipitación del oligoelemento en el interior del xilema, de las vacuolas o del citoplasma celular. Parece ser que los ácidos orgánicos, aminoácidos o proteínas internas son los agentes quelantes principales. Así, existe evidencia de que el hierro en el xilema de las plantas de soja está formando quelatos con los ácidos málico y malónico, el hierro es quelado firmemente por los citocromos, el magnesio por la clorofila, etc. Los cationes monovalentes no forman quelatos estables.

Disponibilidad de oligoelementos para las plantas

Las plantas difieren en su capacidad de absorción de cada oligoelemento concreto a partir de un mismo suelo, y las cantidades relativas tomadas por una misma especie vegetal varían de un suelo a otro según sea la composición, pH, humedad, fertilidad, y el contenido en el elemento considerado, etc. Así, por ejemplo, a bajas concentraciones de cobre, las gramíneas toman más que los tréboles, y a altas concentraciones la relación se invierte. Por tanto, la disponibilidad de un oligoelemento en un suelo es función tanto de la planta como del suelo.

De todas formas, se puede tener una idea de la disponibilidad de los oligoelementos en el suelo, recurriendo a ciertos procedimientos de extracción. Además, eligiendo el tampón adecuado se puede tener una indicación de la forma en que el oligoelemento se presenta en el perfil, es decir,

si está en la solución del suelo, si es intercambiable, o si está en forma de complejo orgánico. Las cantidades coprecipitadas con sesquióxidos o las que están integradas en las redes cristalinas son formas prácticamente no disponibles para las plantas.

Si el oligoelemento puede aparecer en forma de anión complejo, como molibdeno, boro y selenio (MoO_4^{2-} , BO_3^{3-} , etc), se toma como medida de su disponibilidad la cantidad extraída con agua caliente. Para la determinación de los iones adsorbidos, el disolvente se elegirá en función del grado de desplazamiento requerido. Esto puede ilustrarse, comparando la efectividad del acetato amónico a pH 7 y del ácido acético a pH 2,5. Normalmente este último suele extraer hasta diez veces más de elementos tales como Co, Ni, Zn, Cu, Mn, etc. Con los iones fácilmente desplazables (K, Na, Ca y Mg), las cantidades extraídas por los tres disolventes son análogas; los cationes de los metales pesados suelen estar más fuertemente ligados debido a factores tales como potencial iónico, hidratación, tamaño de los iones y relación carga/radio iónico.

Los oligoelementos en forma de complejos orgánicos pueden ser absorbidos por las plantas. Una medida de la cantidad de aquéllos presentes en esta forma en los suelos, se obtiene extrayendo con un agente quelante apropiado. Así se ha obtenido una correlación satisfactoria entre el cobre extraído con una solución 0,05 M de EDTA y la absorción de este oligoelemento por el trébol rojo en suelos escoceses.

La disponibilidad de los oligoelementos para las plantas se ve afectada grandemente por el pH del suelo. Normalmente el encalado aumenta la disponibilidad del Molibdeno pero reduce la de los demás oligoelementos. Se ha demostrado que la absorción de Manganeso empieza a disminuir a pHs por encima de 5,5, alcanzándose un mínimo a pH = 7,5, por encima del cual se incrementa la disponibilidad hasta un segundo máximo por encima de 8,5. El cobre presenta una absorción máxima a pHs comprendidos entre 5 y 6.

Los elementos Manganeso, Cobalto, Zinc y Hierro divalentes se hacen menos disponibles para las plantas a pHs superiores a 7,5. El Boro

es progresivamente menos disponible de 7,0 a 8,5 y por encima de este último valor es de nuevo disponible. A valores muy ácidos de pH, también se producen deficiencias; así, entre pHs comprendidos entre 4 y 5 se hacen menos disponibles Manganeseo, Boro, Cobalto y Zinc.

En la disponibilidad de un oligoelemento influye la concentración de los otros oligoelementos. Así un exceso de manganeso puede causar deficiencias en hierro, y una deficiencia de manganeso puede causar toxicidad férrica. En plantas de tomate, puede acumularse más molibdeno si hay fósforo en la solución externa que si hay sulfatos.

Otros factores a considerar son la posibilidad de lixiviación de los oligoelementos y la retención de éstos por la flora microbiana del suelo. Las características genéticas de la planta tienen también importancia. Así existen mutantes de maíz incapaces de utilizar el Fe^{3+} y en apio un solo gen determina la susceptibilidad a las deficiencias de boro.

Hierro

El hierro es un elemento muy abundante en general en los suelos, pudiendo presentarse en forma de ión ferroso (Fe^{2+}) o ión férrico (Fe^{3+}), con distintas propiedades de solubilidad. El Fe^{2+} es soluble por debajo de pH 6 y el Fe^{3+} lo es a pHs mucho menores ($< 3,5$). En suelos de pH elevado, el hierro se insolubiliza y por ello pueden aparecer los síntomas carenciales ("clorosis férrica") por encima de pH 6,5.

Normalmente se absorbe por las plantas en forma de Fe^{3+} ó en forma de quelatos. Dentro de la planta predomina la forma Fe^{2+} . El hierro es un constituyente esencial de diversas enzimas, tales como, peroxidasa, catalasa y citocromo-oxidasa, de la ferredoxina (esencial en la fotosíntesis y en la fijación de nitrógeno atmosférico) etc.

En condiciones reductoras se pueden presentar síntomas de toxicidad, y en suelos calizos son frecuentes las deficiencias. En las clorosis férricas de los suelos calizos ("clorosis calizas"), es curioso constatar

contenidos totales en hierro superiores a los normales en las hojas afectadas (amarillas con nerviaciones verdes); sin embargo el hierro soluble en HCl 1N es mayor en las hojas normales. Parece ser que el bicarbonato inactiva al hierro absorbido y la planta reacciona absorbiendo más hierro que a su vez es inactivado. Estas son en realidad "clorosis debidas a bicarbonato".

También se pueden presentar deficiencias en hierro por un exceso de cobre, como ocurre en zonas donde tradicionalmente se utilizan fungicidas a base de cobre (caldo bordelés, etc), o por exceso de fosfatos.

Las deficiencias de hierro pueden evitarse añadiendo SO_4Fe bien directamente al suelo, o en forma de pulverizaciones foliares, o por inyección directa en los troncos de los frutales. La adición de la sal al suelo, tiene el inconveniente de que en éste, el Fe^{2+} puede pasar a Fe^{3+} inmovilizándose.

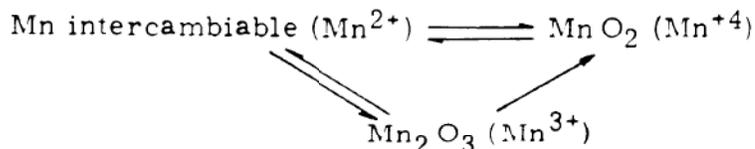
Hoy en día se tienden a utilizar quelatos que contienen entre un 6 y un 12 % de hierro. El más utilizado en suelos alcalinos, suele ser el EDDHA (ácido etilen-diamino-di(hidroxifenil) acético), que se utiliza en pulverizaciones foliares al 0,1 %, ó aplicando al suelo a razón de 10 a 25 gramos por árbol en cítricos.

Manganeso

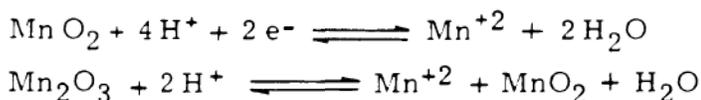
El manganeso es absorbido por las plantas en forma de ión manganeso Mn^{+2} y como complejos con EDTA. Su función en la planta parece estar relacionada con la activación de numerosos enzimas (metabolismo de carbohidratos, de fosforilación, arginasa, cisteindesulfidrasa, etc). Además parece participar en la reacción de Hill y en el mantenimiento de las estructuras de los cloroplastos. En concentraciones elevadas puede ser tóxico.

En el suelo el manganeso está presente en cantidades que oscilan entre las centenas y los millares de partes por millón (ppm). Aparece en forma de silicatos, de óxidos, de combinaciones orgánicas, en el complejo

de cambio, etc. Su valencia suele variar entre +2, +3 y +4; en los silicatos ferromagnésicos tiene valencia +2 y al meteorizarse éstos, se acaban formando óxidos negruzcos del tipo MnO_2 (+4).



A pHs próximos a la neutralidad puede existir como Mn^{3+} y Mn^{4+} ; a pHs ácidos ó en anaerobiosis predomina el catión divalente (Mn^{2+}) que suele ser soluble. A pHs alcalinos y en condiciones oxidantes se favorecen las formas tri- y tetravalentes (Mn^{3+} y Mn^{4+})



En suelos ácidos se puede producir toxicidad debida a un exceso de manganeso. Si la cantidad de manganeso total es baja y el suelo es rico en materia orgánica, se pueden formar complejos orgánicos de Mn, poco disponibles para las plantas. Los microorganismos pueden absorber manganeso y de esta forma queda también en forma no disponible, a corto plazo.

Las deficiencias en manganeso pueden corregirse aplicando SO_4Mn a los suelos (50-100 Kg/Ha en terrenos ácidos y más de 400 Kg/Ha en los alcalinos), ó aplicándolo en forma de pulverización foliar (0,5 a 1,5 %). También se añade en forma de quelatos.

La avena es una de las plantas cultivadas más sensibles a las deficiencias de manganeso.

Boro

Las plantas difieren bastante en cuanto a sus necesidades de boro. Así, cantidades que son necesarias para la alfalfa resultan tóxicas para las judías. Algunas plantas, que se cultivan por sus raíces, requieren cantidades

particularmente elevadas de boro (el "corazón negro" de la remolacha se produce en casos de deficiencia). En los cítricos la escasez de boro ocasiona depósitos gomosos en el albedo y en manzanas se produce el "acorchado" de los frutos. La aplicación continuada de boro puede ocasionar toxicidad en las especies menos exigentes, lo cual suele ser frecuente en zonas de regadío en que las aguas contienen más de 1 p. p. m. de boro.

Este elemento se absorbe por las plantas en las formas de $B_4O_7^{2-}$, $H_2BO_3^-$, HBO_3^{2-} y BO_3^{3-} . En las células vegetales el borato parece ser que reacciona con compuestos ricos en hidroxilos (azúcares y otros).



El papel que se le ha asignado al boro, en el transporte de azúcares en la planta, pudiera ser debido a que los compuestos azúcar-boro atraviesen más fácilmente la membrana, ó bien, que el boro modifique las propiedades de permeabilidad de ésta, facilitando así el paso de los azúcares.

Se ha implicado también al boro en la síntesis de pectinas, en la regulación de la síntesis del almidón, en la transpiración de las plantas, en la división celular, etc.

El boro en los suelos se presenta en cantidades extremadamente bajas, entre 20 y 200 p. p. m. (frecuentemente menos de 100 p. p. m.). El material primario que lo contiene en mayor cantidad es la turmalina, borosilicato bastante insoluble y resistente a la meteorización, y por tanto, es una forma de boro no disponible para las plantas. En cambio, en sedimentos de origen marino (el agua de mar contiene unas 5 p. p. m. de borato), el boro se encuentra en los centros de los tetraedros de arcilla, sustituyendo al silicio. También se encuentra en forma de sales, formando complejos con sesquióxidos de hierro y aluminio, o en la materia orgánica.

Se considera boro disponible para las plantas el soluble en agua caliente; cifras inferiores a 0,5 p. p. m. en un suelo, son indicativas de esta dos carenciales. En la fracción de materia orgánica, se encuentra la mayor parte del boro disponible. A igualdad de boro soluble, la cantidad absorbida por las plantas es función del pH. (Figura 4).

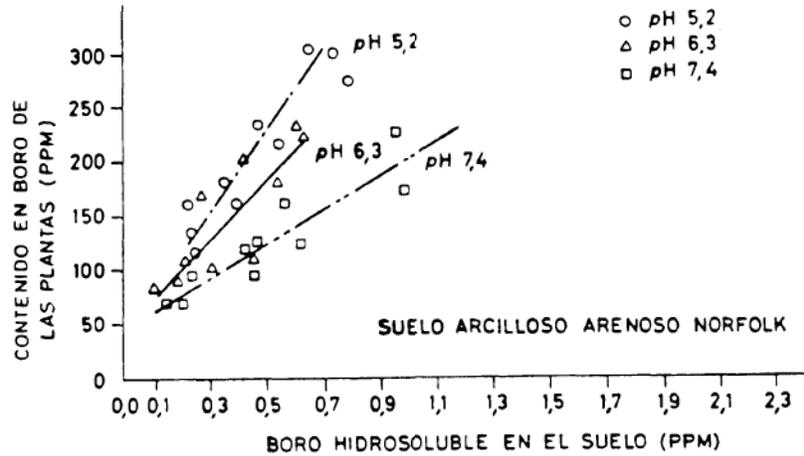


FIGURA 4. Efecto del pH y del contenido en boro soluble en la absorción del boro por las plantas en suelos de textura gruesa.

La incorporación de boro como fertilizante, suele ser necesario en terrenos arenosos muy lavados, en terrenos calizos, o en los climas con una estación seca. Se aplica al suelo en forma de bórax, sólo o incorporado a abonos complejos o a superfosfato. Sin embargo, en terrenos ricos en materia orgánica, y con pH próximo a 8, la aplicación al suelo es poco efectiva y se prefiere la pulverización foliar con bórax o ácido bórico (0,1 por ciento). Modernamente también se añaden al suelo fritados de éste y otros oligoelementos (fundidos con vidrio y después finamente molidos), que si bien de efecto inmediato poco eficaz, tienen la ventaja de ir liberando poco a poco el oligoelemento y se evitan retrogradaciones y pérdidas.

Zinc

El zinc se absorbe por las raíces de las plantas especialmente en forma de ión Zn^{2+} . En la planta, actúa activando una serie de enzimas como enolasa, aldolasa, oxalacético-decarboxilasa, anhidrasa carbónica, etc. Además parece ser que estabiliza las auxinas, evitando su oxidación, e interviene en su síntesis pues lo hace en la del triptófano, que es precursor de aquéllas.

En los suelos, el contenido en zinc oscila entre 10 y 300 p. p. m. Su disponibilidad para la planta depende del pH, del contenido en fósforo, de la cantidad de materia orgánica y de su adsorción por las arcillas.

El zinc es más disponible para las plantas en suelos ácidos que en alcalinos; las deficiencias suelen presentarse a valores de pH comprendidos entre 6 y 8.

El zinc como catión en el complejo de cambio supone mucho menos del 1 % del total de la Capacidad de Intercambio Catiónico. También se encuentra en los minerales primarios tipo blenda (S Zn) y en los minerales ferromagnésicos.

Los carbonatos, hidróxidos y fosfatos de zinc (CO_3^{2-} , OH^- , PO_4^{3-}) son muy insolubles; además el zinc se puede adsorber en la superficie de los cristales de CO_3Ca o CO_3Mg , lo que explica que las deficiencias sean particularmente evidentes en suelos alcalinos.

Las deficiencias en zinc se han observado en maíz, sorgo, frutales (cítricos, nogales, perales, manzanos), leguminosas, algodón, etc. En muchos de ellos produce un desarrollo en roseta de las hojas, debido al poco crecimiento de las distancias internodales.

Para subsanar las deficiencias en este oligoelemento, se utiliza fundamentalmente el sulfato de zinc, aplicado directamente al suelo ó en forma de pulverizaciones foliares neutralizadas (0,3-1 % en SO_4Zn). A pH = 6,5 empieza a precipitar el hidróxido de zinc y ciertos autores recomiendan la adición de un humectante para lograr una mayor retención de la suspensión

por las hojas de las plantas.

Cobre

El cobre es absorbido principalmente por las hojas o las raíces de las plantas en forma de ión cúprico, Cu^{2+} . Su función en la planta, consiste en actuar como cofactor de una serie de enzimas, tales como tirosinasa, laccasa, ácido ascórbico oxidasa, etc. Su deficiencia suele acarrear la acumulación de hierro, en ciertos casos. Tal vez, es más importante que las cantidades absolutas de cobre presentes en un suelo, sus relaciones con otros metales como hierro y aluminio.

El contenido en cobre de los suelos oscila entre 2 y 100 p. p. m. , principalmente en forma de Cu^{2+} adsorbido ó combinado con la materia orgánica. Los complejos Cobre-Humus varían en el grado de estabilidad; en algunos casos el cobre asociado de esta manera no es disponible para las plantas, en otros casos, las plantas pueden absorberlo. De todas formas, parece bien comprobado que suelos con alto contenido en materia orgánica tienden a presentar deficiencias en cobre, más frecuentemente que aquéllos de bajo contenido. El Cu^{2+} del complejo de cambio, supone una pequeña parte del total (menos del 1 % del extraído con una sal neutra) y suele estar retenido con gran fuerza. Existe muy poco cobre en solución y por ello el lavado suele ser mínimo, incluso en suelos de zonas lluviosas.

No parece existir una relación clara entre pH del suelo y la disponibilidad de cobre en el mismo. Al aumentar la concentración de aluminio, disminuye la absorción del cobre. También es importante la relación Fe/Cu.

Al igual que ocurre con la mayoría de los oligoelementos, el cobre en grandes cantidades es tóxico para las plantas; además un exceso de cobre puede provocar una deficiencia en hierro.

Una medida del cobre disponible para las plantas en un suelo se obtiene extrayéndolo con EDTA 0,05 M. En estas condiciones, una cifra de 0,06 p. p. m. supone la cifra límite, por debajo de la cual se empiezan a detectar deficiencias en cereales, que constituyen una de las cosechas con

mayores necesidades (25-30 gr de cobre/Ha).

En zonas en que se siguen aplicando fungicidas de cobre (caldo bordelés, etc) no son de temer deficiencias en cobre.

El sulfato de cobre es el fertilizante de cobre más utilizado. La sal pentahidratada $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ contiene un 25,5 % de cobre y un 12,8 % de azufre, es bastante soluble en agua y es compatible con un buen número de los fertilizantes usuales. Se utiliza en aplicaciones al suelo o en pulverizaciones foliares.

Las sales de cobre pueden también añadirse al suelo en forma de fritos, ó en forma de quelatos.

Molibdeno

El molibdeno parece ser absorbido por las plantas en forma de anión MoO_4^{2-} . Se necesita en cantidades mínimas y un exceso de él produce toxicidad en los animales que se alimentan de las plantas correspondientes. Las plantas con deficiencias presentan síntomas análogos a los de carencias nitrogenadas.

El molibdeno se requiere para la fijación (simbiótica y no simbiótica) de nitrógeno atmosférico. La deficiencia en este elemento suele implicar una acumulación de nitratos, ya que es esencial para el funcionamiento de la nitrato reductasa ($\text{NO}_3^- \longrightarrow \text{NO}_2^- \longrightarrow \text{NH}_4^+$). También es necesaria para la acción de enzimas, tales como, xantín-oxidasa, ascórbico-oxidasa, etc.

En los suelos el contenido en molibdeno suele ser de unas 2 p. p. m. Se encuentra en los minerales primarios como el olivino (prácticamente inasequible para las plantas), en forma de anión MoO_4^{2-} fijado en las sedes de intercambio iónico en minerales de arcilla, en óxidos de hierro y aluminio a pHs ácidos y en pequeñísima concentración en forma soluble en la solución del suelo. A valores de pH comprendidos entre 5 y 6, la solubilidad de este elemento aumenta, por tanto, el encalado soluciona muchas de las deficiencias de molibdeno.

Son particularmente afectados por un defecto de molibdeno las crucíferas y los cítricos. Las deficiencias se corrigen añadiendo los molibdatos sódico o amónico (unos pocos cientos de gramos por Ha) a los fertilizantes complejos usuales ó bien pulverizando las partes aéreas con soluciones de los mismos.

En suelos ácidos es necesario encalar pues el molibdeno añadido pasaría a óxidos de molibdeno insolubles.

10. LA MATERIA ORGANICA DEL SUELO

INTRODUCCION

La materia orgánica del suelo es uno de los materiales más complejos de la naturaleza. Con este nombre se designan todos los compuestos orgánicos que se encuentran en el suelo con excepción de los animales o vegetales vivos. Comprende pues, los restos procedentes de la muerte de los organismos y todos los productos orgánicos derivados de su actividad. En la práctica, la separación de materia orgánica y "edaphon" (animales y protistos vivos) es difícil, de modo que, las determinaciones normales lo incluyen, en parte, dando valores entre un 10 y un 15 % superiores que los de la materia orgánica, estrictamente considerada.

La materia orgánica fresca se transforma en el suelo de acuerdo con diversos mecanismos y por diversos agentes, dando lugar finalmente a compuestos relativamente estables de color oscuro, y de naturaleza coloidal, denominados humus.

De una forma general, la materia orgánica está integrada por compuestos húmicos y por compuestos no húmicos, a veces no claramente delimitables.

Uno de los procedimientos de determinación de la materia orgánica

del suelo consiste en oxidar el carbono y medir a continuación el CO_2 liberado. Esto, puede realizarse por vía seca calentando entre 800 y 900°C, o por vía húmeda, oxidando con una solución de dicromato en SO_4H_2 . Este tipo de determinaciones da el contenido en carbono, pero el cálculo de la materia orgánica exige saber el porcentaje de carbono de la misma, que varía entre límites relativamente amplios. Así, una hoja muerta de haya contiene el 58,8 % de Carbono y en la materia orgánica de muchos suelos este contenido es de alrededor del 50 %. Es corriente utilizar el factor multiplicativo 1,72 al contenido en carbono para dar el de materia orgánica del suelo.

La materia orgánica además de carbono, contiene hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y metales que están en forma cambiante (Ca, Mg) o bien formando complejos (Fe, Al, Mn, Cu, Zn, etc).

La naturaleza de los compuestos no húmicos del suelo depende del tipo de organismo de donde procedan (residuos de cosechas, hojarasca, abono orgánico, animales muertos, productos de la actividad microbiana, etc) y de su grado de descomposición.

Estos compuestos orgánicos no húmicos sufren dos procesos básicos de transformación: a) la mineralización, que consiste en la liberación de compuestos inorgánicos tales como NH_3 , CO_2 , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , etc. y b) la humificación ó transformación en humus.

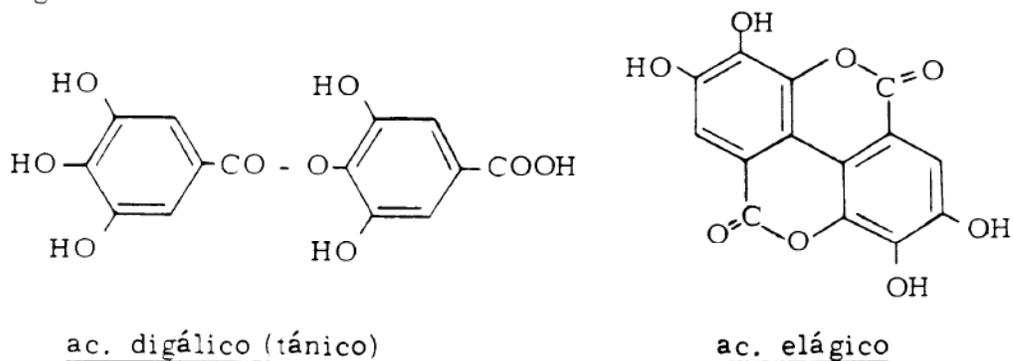
COMPOSICION QUIMICA DE LA MATERIA ORGANICA VEGETAL

Los residuos vegetales, de un tipo u otro, constituyen cuantitativamente una fuente importante de materia orgánica para el suelo. Cualitativamente aportan al mismo hidratos de carbono (celulosa, hemicelulosa, almidón, etc), proteínas, grasas, lignina, polifenoles (taninos, etc), alcaloides, colorantes, y otros componentes menores. De todos estos compuestos, los que se encuentran en mayor proporción son la celulosa y la hemicelulosa, y los que son más estables los taninos y la lignina.

La celulosa es un homopolisacárido formado de unidades de D-glucopiranosido unidos por enlaces β -1, 4 (1000-10000 residuos). En contraste con los enlaces α -1, 4 del almidón, los enlaces β -1, 4 de la celulosa son resistentes a la hidrólisis ácida y se requieren ácidos fuertes para su escisión. Las glicosidasas del tracto digestivo del hombre y muchos animales no los hidrolizan; sin embargo, las bacterias del rumen, las termitas, los caracoles, etc. producen celulasa, un enzima que hidroliza la celulosa.

Las hemicelulosas no son derivados de la celulosa, sino homopolímeros (50-150 residuos) de D-xylosa, una pentosa, unidos por enlaces β -1, 4.

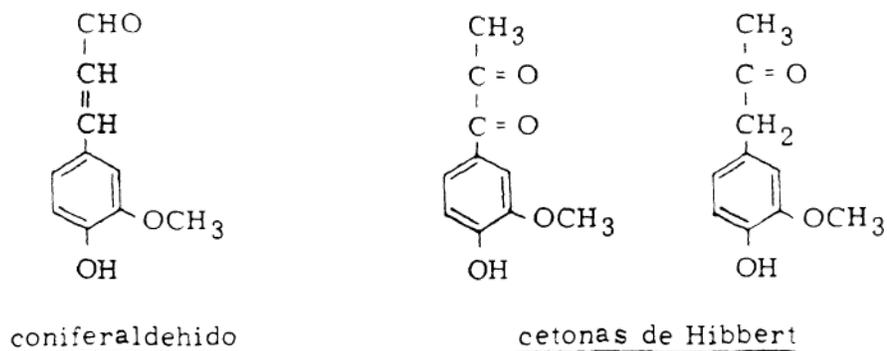
Los taninos son polímeros polifenólicos; como ejemplos indicativos de la estructura básica de los mismos pueden citarse los ácidos digálico y elágico.



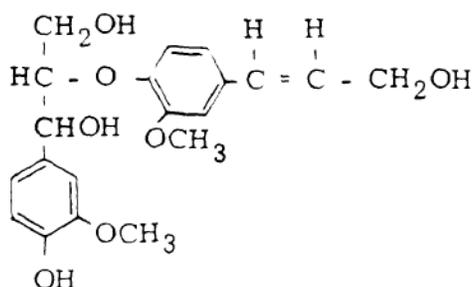
La lignina se encuentra en las plantas íntimamente asociada a polisacáridos estructurales y solamente puede ser separada de éstos por procedimientos drásticos de extracción que invariablemente ocasionan alguna alteración en la estructura química. Además de la extracción con ácidos fuertes, existen procedimientos de extracción con álcali o con disolventes orgánicos neutros (dioxano, etanol). Estos últimos proporcionan las preparaciones de lignina menos alteradas.

La lignina es un polímero macromolecular, de naturaleza aromática, constituido por unidades de fenilpropano más o menos modificadas y con diversos sustituyentes (-CH₃, -OCH₃, -OH, etc). La lignina posee grupos carbonilo en uno de cada cinco monómeros. Las unidades con grupos carbo

nilo incluyen coniferaldehído, que reacciona con floroglucinol-clorhídrico dando el característico color rojo de la lignina, cetonas de Hibbert y sus etoxi-derivados, etc. Estos derivados aldehídicos y cetónicos han sido detectados, en forma reducida, entre los productos de la escisión reductora de los ácidos húmicos del suelo.



Todos los monómeros tienen un átomo de oxígeno en posición para, respecto a la cadena lateral, pero en la lignina sólo uno de cada cinco existe como hidroxilo fenólico libre. Los restantes se encuentran en enlace aril-éter con otros átomos de carbono de otros monómeros. Adler ha demostrado que al menos un tercio de la lignina de madera es guayacilglicerol unido por enlace β -aril-éter a otro residuo aromático.



α -guayacilglicerol- β -coniferil-éter

La estructura de la lignina, deducida de los estudios de Adler, aparece esquemáticamente en la Figura 1.

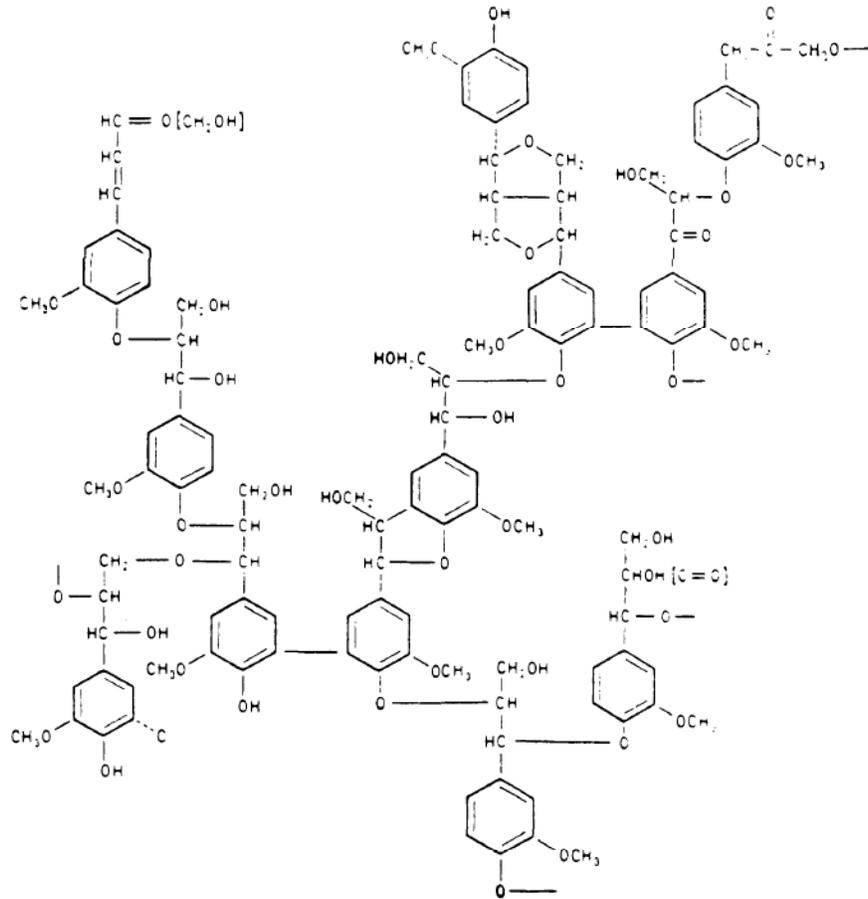


FIGURA 1. Estructura de la lignina, según los estudios de Adler

Durante las primeras etapas de la degradación de los tejidos vegetales muertos, los microorganismos del suelo utilizan los compuestos orgánicos más fácilmente degradables, convirtiéndolos en parte en CO_2 y en parte en constituyentes celulares propios. Conforme procede la degradación del material vegetal, existe un aumento gradual de humus. La composición química del humus no es bien conocida, si bien parece ser una mezcla de diversas sustancias orgánicas. De la fracción de humus, se han extraído carbohidratos, aminoácidos, grasas y otros compuestos. Con mucho, la mayor parte del humus, está formada por polímeros complejos de naturaleza

fenólica.

Investigaciones recientes han demostrado que una gran parte de los monómeros fenólicos presentes en el humus son similares a los de las ligninas. La investigación sobre la degradación microbiana de la lignina y su conversión en sustancias húmicas representa uno de los problemas biológicos más complejos y peor conocidos. Ni el producto de partida, la lignina, ni el producto final, el humus, pueden ser definidos con precisión en términos químicos y las reacciones intermedias están lejos de ser comprendidas.

DEGRADACION DE LA MATERIA ORGANICA

Los compuestos orgánicos no húmicos se transforman en el suelo debido fundamentalmente a la acción microbiana. Los compuestos más rápidamente atacados son los hidratos de carbono solubles, así como almidón, pectina y proteínas. Después de esta primera etapa rápida, se puede conservar aún la estructura grosera del vegetal, especialmente cuando los tejidos son viejos y tienen un alto contenido en celulosa y lignina. En una segunda etapa se degrada la celulosa, y finalmente, la lignina se transforma en sustancia húmica debido fundamentalmente a la acción de los basidiomicetos del suelo.

La rapidez de la degradación de los residuos vegetales depende de su composición. Cuanto mayor sea el porcentaje de celulosa, y sobre todo, de lignina, más lenta es. Por esto, dentro de una misma especie, la edad es un factor determinante, ya que a mayor edad mayor contenido en lignina. Entre especies diferentes hay amplias diferencias en composición, así, mientras la hojarasca de pino tiene un 42 % de lignina, las raíces de la alfalfa sólo poseen un 9 %.

La rapidez de descomposición viene también condicionada por el contenido mineral. En este aspecto la relación C/N en la materia orgánica es muy importante.(ver el tema: "EL NITROGENO EN EL SUELO"). Una

relación alta implica que la población microbiana no podrá multiplicarse a sus expensas a menos que utilice N inorgánico si éste existe previamente en el suelo (abonado u otro). Cada especie vegetal tiene una relación C/N característica (Tabla 1). Análogamente se necesita P, S, etc.

También influye la presencia de sustancias antimicrobianas p. ej. ciertos fenoles en terrenos de turba.

TABLA 1. Relación carbono/nitrógeno en las hojas de ciertos árboles

<u>especie arbórea</u>	<u>C/N</u>
aliso	16
fresno	24
roble	40-50
pino silvestre	65

Aparte de todos estos factores intrínsecos, la degradación de la materia orgánica depende de factores ambientales que regulan la actividad microbiana, tales como temperatura, humedad, aireación, pH, etc.

Como consecuencia de la descomposición de los compuestos orgánicos del suelo se obtienen compuestos húmicos y compuestos orgánicos de bajo peso molecular (ácidos acético, oxálico, etc), así como compuestos inorgánicos como CO_2 , H_2O , NH_3 , NO_3^- , PO_4^{3-} , etc., fácilmente asimilables por las plantas. En condiciones anaerobias pueden producirse CH_4 y SH_2 .

La degradación de las proteínas, se lleva a cabo en varias etapas, la primera de las cuales es su hidrólisis a aminoácidos. Estos duran poco en el suelo, ya que pasan a formar parte de la proteína microbiana, o bien, se mineralizan a NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , etc (procesos de amonificación, nitrificación, etc).

Entre los polisacáridos (almidón, celulosa, hemicelulosa, pectinas, ácidos urónicos, etc) la celulosa es el más abundante y en descomposición está mediatizada por enzimas de ciertos hongos, y bacterias (Clostridium, actinomicetos). Las hemicelulosas se descomponen más rápidamente que las celulosas.

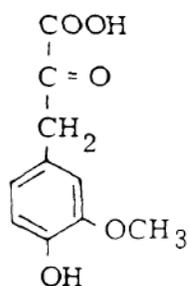
La degradación de las ligninas, por su especial complejidad merece consideración aparte.

DEGRADACION DE LA LIGNINA

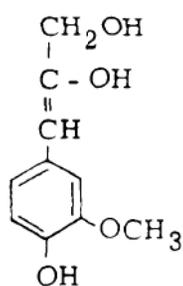
La degradación de la lignina se lleva a cabo por hongos de las clases Basidiomycetes y Ascomycetes, y por bacterias de los ordenes Actinomicetales y Myxobacteriales que excretan ciertas polifenoloxidasas. La mayor parte de los estudios se han centrado en los denominados "organismos de la podredumbre blanca" (predominantemente basidiomicetos) que atacan tanto lignina como celulosa y hemicelulosa, en contraposición con los "organismos de la podredumbre parda" que desintegran la madera por degradación de los polisacáridos, dejando la lignina prácticamente intacta.

Si se cultivan los organismos de la podredumbre blanca en un medio con agar que contenga ácidos gálico o tánico, más del 90 % de ellos produce una zona oscura alrededor del micelio. Esta reacción se conoce con el nombre de reacción de Bavendamm y se debe a la acción, de los enzimas extracelulares, laccasa y fenolasa. Parece existir una alta correlación entre esta reacción y la capacidad de degradar lignina. En el basidiomiceto Polystictus versicolor se ha demostrado la inducibilidad del enzima laccasa por los ácidos gálico o tánico del test de Bavendamm. Sin embargo, la bien conocida acción de fenolasa en la formación de quinonas y polimerización subsiguiente, con formación de complejos de alto peso molecular, no concuerda con la degradación de la lignina a unidades químicas menores. La laccasa fúngica oxida la agrupación ene-diol del ácido ascórbico; la presencia de agrupaciones ene-diol

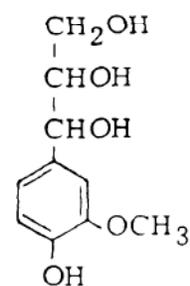
en la lignina y en sus productos de degradación, permitiría suponer que aquel enzima pudiera degradar las cadenas laterales del anillo fenólico de lignina y derivados. De hecho se ha demostrado que preparaciones fúngicas de laccasa catalizan la escisión oxidativa del ácido 3-metoxi-4-hidroxi-fenilpirúvico, del alcohol β -hidroxiconiferílico y de guayacilglicerol.



ác. 3-metoxi-4 hidroxi-fenilpirúvico



β -hidroxiconiferol



guayacil-glicerol

El alto peso molecular y la baja solubilidad de la lignina descarta la posibilidad de una asimilación directa por los microorganismos del suelo. Durante la degradación microbiana de lignina se liberan derivados de fenilpropano, lo que sugiere que la escisión del enlace aril-éter entre monómeros es una etapa preparatoria de la descomposición. Este proceso debe tener lugar, debido a la acción de enzimas extracelulares.

La degradación de la lignina es un proceso lento, tanto en condiciones naturales como en cultivo, y los rendimientos suelen ser bajos. Las causas de esta lentitud no se conocen, si bien, tanto la disponibilidad de oxígeno, como la penetración del hongo en grandes masas de madera pudieran ser factores determinantes. Además la escisión del enlace β -aril-éter podría ser la etapa limitante de la velocidad.

La desmetilación de los grupos metoxilo de los anillos aromáticos ocurre con anterioridad a la escisión de éstos; lo mismo ocurre durante el "composting" de la paja y otros productos vegetales lignificados.

La desmetilación y la escisión de los enlaces aril-éter produce

nuevos grupos hidroxilo que junto con los carboxilos formados por la oxidación de la cadena lateral, confieren a la lignina degradada una mayor solubilidad en álcali. De hecho los monómeros, y tal vez dímeros, resultantes son solubles en agua y por tanto la degradación posterior de los mismos puede tener lugar en el citoplasma fúngico.

Ishikawa estudió el metabolismo de productos intermedios de la degradación de la lignina y su conversión en ácido vanílico. En el caso del α -guayacilglicerol- β -coniferil-éter (Figura 2) la oxidación de la cadena lateral tiene lugar después de la escisión del enlace éter, produciéndose grupos carboxílicos en forma de dos intermediarios clave, el ácido ferúlico y la forma enólica del ácido 3-metoxi-4 hidroxifenilpirúvico. Una escisión posterior entre las posiciones α y β conduce a la producción de vanillina y de ácido vanílico. La incidencia general de éstos y de otros 3-metoxi derivados indica que la desmetoxilación ocurre tarde en la secuencia metabólica.

Muchos microorganismos del suelo pueden llevar a cabo la rotura del anillo aromático desmetoxilado, utilizándolo como fuente de carbono. Así, la desmetilación del ácido vanílico produce ácido protocatéquico que se escinde a intermediarios del ciclo de los ácidos tricarboxílicos.

ORIGEN DE LOS COMPUESTO HUMICOS

El proceso de la humificación puede ser de dos tipos: biológico y abiológico.

La humificación biológica, mediatizada por la acción de bacterias y hongos, suele ser la más frecuente. Generalmente ocurre a pHs próximos a la neutralidad o ligeramente ácidos y ya se ha comentado ampliamente en los dos apartados anteriores. Conforme la humificación progresa, aumenta el contenido en grupos -COOH, la capacidad de intercambio catiónico, los H^+ de cambio y los equivalentes de neutralización. Se forman también complejos

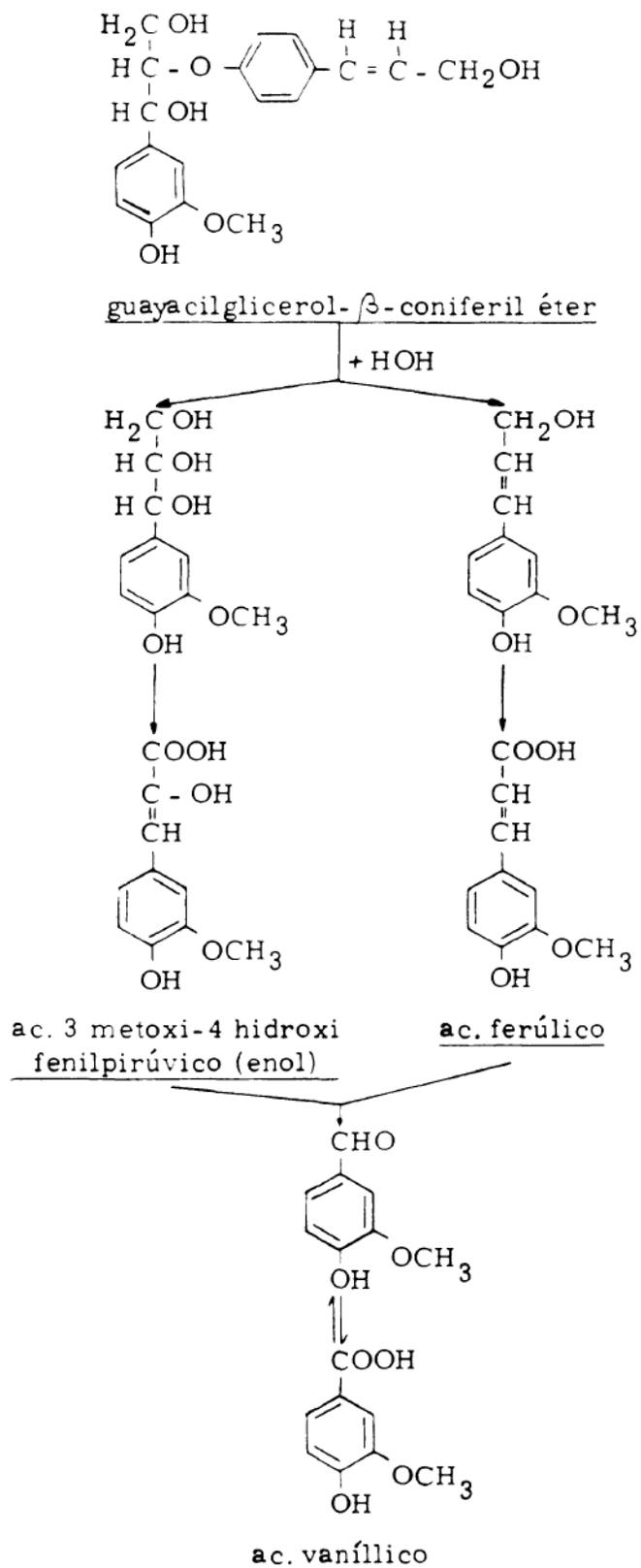


FIGURA 2. Degradación de residuos de guayacilglicerol- β -coniferil éter de la lignina por basidiomicetos de la podredumbre blanca.

polifenol-proteína. En este tipo de humificación se producen los ácidos húmicos pardos y parte de las huminas.

La humificación abiológica, tiene lugar en medio ácido, y/o hidromorfo, por ejemplo, en turbas de Sphagnum. En estas condiciones la actividad microbiana se ve disminuída y la humificación es lenta. Los productos finales suelen estar poco polimerizados y suelen ser fácilmente dispersables (a veces solubles). La lignina se descompone en monómeros poco polimerizados y se produce una acumulación de polifenoles solubles y derivados de taninos. Los polifenoles pueden formar complejos con las proteínas que protegen a la celulosa y ralentizan su descomposición. Suelen tener este origen los ácidos fúlvicos y los ácidos húmicos pardos.

EXTRACCION Y FRACCIONAMIENTO DE LA MATERIA ORGANICA DEL SUELO

Los procedimientos en uso para extraer la materia orgánica del suelo, exenta de la matriz inorgánica del mismo, son empíricos y dejan bastante que desear. La extracción completa y sin contaminaciones de la materia orgánica parece ser imposible en la actualidad; parte de las dificultades surge de la insolubilidad de las paredes celulares vegetales y microbianas, y parte, es consecuencia de que cada uno de los componentes orgánicos no es igualmente soluble en un disolvente dado.

Ya que la mayoría de los procedimientos de extracción probablemente producen artefactos, la materia orgánica extraída del suelo será diferente de la materia orgánica tal y como existe en el suelo. Además, dado que su concentración en los terrenos agrícolas no suele exceder del 5 %, los rendimientos del proceso de extracción suelen ser bajos y hay que manejar grandes cantidades de suelo para poder identificar y caracterizar los distintos componentes.

Uno de los procedimientos más clásicos de extracción y fracciona

miento de la materia orgánica del suelo es el de extracción con NaOH 0,5 N seguido de un tratamiento con clorhídrico (Figura 3). La fracción del suelo soluble en álcali es la denominada materia húmica. De ésta, aquella fracción que es además soluble en ácido, se denomina ácido fúlvico; la soluble en álcali pero insoluble en ácido es el ácido húmico. La fracción de la materia orgánica no soluble en álcali frío se denomina humina.

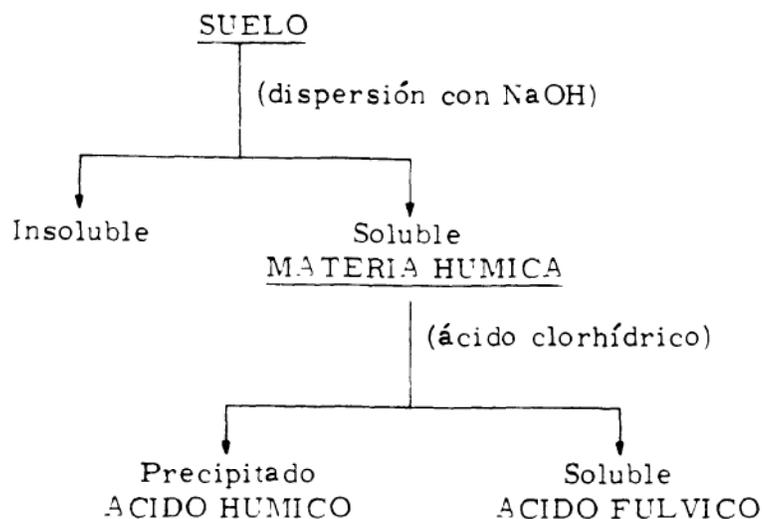


FIGURA 3. Proceso de extracción y fraccionamiento de la materia orgánica del suelo por tratamiento con álcali y posteriormente con ácido.

La extracción con NaOH altera la naturaleza de la materia orgánica, ya que algunos componentes se oxidan en medio alcalino en contacto con el aire; por ello se recomienda hacer la extracción en atmósfera de N_2 .

El método de Waksman (Figura 4) es un procedimiento de extracción secuencial. La mayor parte de la materia orgánica se encuentra en el residuo, que a su vez se divide en dos grupos definidos vagamente: a) el complejo lignina-humus y b) los complejos nitrogenados orgánicos. No hay que asumir que todo el carbono del residuo sea lignina o sus productos de transfor-

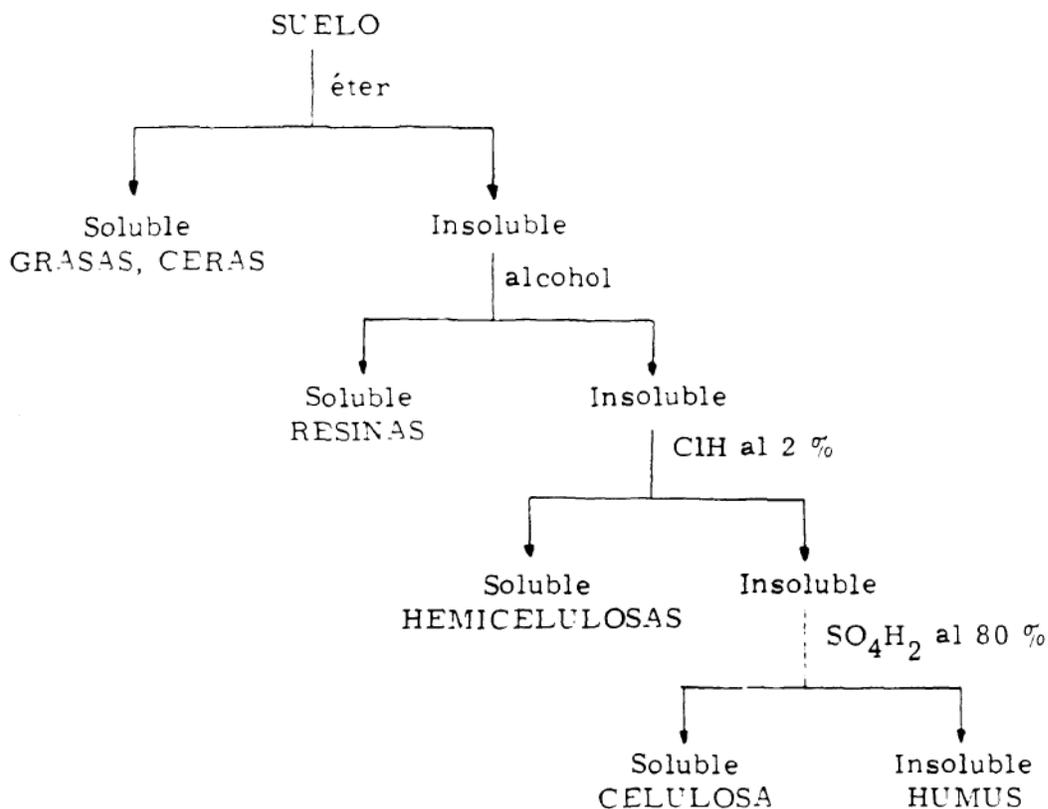


FIGURA 4. Procedimiento de Waksman para extracción de la materia orgánica del suelo.

mación o que las fracciones que se disuelven en éter, alcohol o ácido, no contengan nitrógeno. Las fracciones de celulosa y hemicelulosa contienen también componentes adicionales.

Los datos relativos a la materia orgánica de distintos tipos de suelos, sometidos al proceso de extracción de Waksman, aparecen en la Tabla 2.

Otro procedimiento utilizado para la extracción de la materia orgánica del suelo es el del pirofosfato sódico que parece ser bastante eficaz en la dispersión de la materia orgánica del complejo arcilla-materia orgánica.

En todos los métodos existentes, además de los problemas especí-

TABLA 2. Composición química aproximada de la materia orgánica de distintos suelos referida a la materia orgánica total (C x 1.72).

Suelo	Sol. éter %	Sol. alcohol %	Sol. 2 % ClH %	Sol. 80 % SO ₄ H ₂ %	Residuo			Total %
					Complejo lignina-humus %	Complejos orgánicos-nitrogenados %		
1	4,71	1,53	8,60	5,22	40,81	34,74	95,61	
2	0,52	0,63	10,66	3,38	46,50	33,13	94,82	
3	1,02	0,88	6,96	3,50	42,05	33,25	87,66	

ficos de solubilidad, la extracción se ve dificultada por la adsorción de la materia orgánica sobre los minerales de arcilla del suelo, particularmente sobre la superficie basal de las arcillas expansibles (Ver el tema "El suelo como cambiador iónico"). Otro factor que afecta a la solubilidad de la materia orgánica, es la formación de sales y geles con iones metálicos.

COMPLEJOS HUMICOS

Solamente una pequeña parte de la materia orgánica de los suelos existe en forma de monómeros de moléculas orgánicas conocidas. La mayor parte de ella existe en forma de complejos orgánicos o de complejos mixtos (orgánicos-inorgánicos).

Las distintas fracciones de materia orgánica obtenidas por los distintos procedimientos de extracción son altamente inespecíficas. Las principales fracciones, tradicionalmente consideradas, son el ácido fúlvico, la humina y el ácido húmico.

Acido fúlvico

Se denomina ácido fúlvico a aquella porción de la materia orgánica del suelo, soluble en álcali y en ácido. No se trata, sin embargo, de una fracción químicamente homogénea, aún cuando tiene un alto contenido en grupos carboxilos.

En el suelo los ácidos fúlvicos están en forma adsorbida, es decir, ligados a los óxidos de hierro y aluminio, a minerales de arcilla y a compuestos orgánicos de alto peso molecular. Cuando no están adsorbidos son solubles en agua y tienen propiedades reductoras y complejantes.

Los ácidos fúlvicos se componen de polisacáridos (hasta un 30 %), compuestos urónicos, aminoácidos, compuestos fenólicos, etc., y se originan en la humificación con poca actividad biológica. Abundan en los suelos muy ácidos, como los podsoles.

Es poco probable que el ácido fúlvico sea muy distinto químicamente del ácido húmico, ya que en ambas fracciones aparecen los mismos productos de la degradación fenólica. La diferencia más destacada parece ser de pesos moleculares: la pequeña cantidad de materia orgánica que permanece en solución al precipitar con ácido, probablemente sea la fracción de peso molecular más baja. Estudios de filtración en columnas de Sephadex y de ultracentrifugación indican un rango de pesos moleculares de 2000 hasta 9000 para los ácidos fúlvicos y de 5000 hasta 100000 para los ácidos húmicos, con considerable solapamiento.

Humina

Se denomina así a aquella fracción de la materia orgánica de un suelo que no es fácil de extraer con álcali en frío. Esta no es químicamente homogénea, y comprende, junto con sustancias orgánicas poco modificadas, materia humificada y ácidos húmicos íntimamente a complejados con minerales de arcilla.

Acido húmico

Esta es la fracción de la materia orgánica que ha recibido mayor atención por parte de los químicos del suelo y suele representar en algunos terrenos más del 80 % del total de aquélla.

Operativamente, se la define como la fracción de la materia orgánica soluble en álcali y precipitada por ácido en forma de producto negro y amorfo. Forma con Ca, Mg, Fe y Al compuestos poco solubles. De aquí que pueda ser extraído por soluciones de sales que formen complejos con dichos cationes (fluoruros, oxalatos, pirofosfatos).

Químicamente, el ácido húmico está formado por polímeros de compuestos aromáticos. Estimaciones por pirólisis en ciertos ácidos húmicos revelan que el 48 % del carbono total está en estructuras aromáticas, el 22 % en grupos carboxílicos y el 30 % en estructuras alifáticas o alicíclicas. Parte del carbono alifático se encuentra en forma de derivados de propano.

Los análisis de grupos funcionales, revelan la presencia de grupos carboxílicos, hidroxilos fenólicos, hidroxilos alcohólicos, grupos carbonilos y metoxilos; las proporciones relativas de estos grupos no son constantes y varían con el tipo de suelo, horizonte y método de extracción.

El contenido en nitrógeno del ácido húmico oscila entre 0,4 % y 5 %. Esta variación parece ser debida, en parte al menos, al estado de pureza de la muestra, ya que el 50 % del nitrógeno suele encontrarse en forma de aminoácidos solubles en ácido. En cualquier caso, la baja concentración de nitrógeno en esta fracción, lo descarta como componente estructural importante.

Intento de fraccionamiento de los ácidos húmicos por técnicas de electroforesis, cromatografía etc. no han sido muy fructíferos, ya que raramente se han obtenido separaciones nítidas. Esto sugiere la presencia de numerosos componentes de una serie continua que solo difieren en peso molecular. Además, las distintas fracciones electroforéticas suelen producir en degradaciones reductoras los mismos compuestos fenólicos.

Los ácidos húmicos tienen capacidad de cambio debido a los grupos carboxílicos y fenólicos. Sus sales alcalinas y amoniacales, denominadas humatos, son solubles en agua (coloides dispersos); las de calcio, magnesio, hierro y aluminio no lo son (coloides floculados).

Según el grado de polimerización, su solubilidad en diferentes soluciones orgánicas e inorgánicas, y su color se distinguen tres tipos de ácidos húmicos: los pardos, los grises y los hymatomelánicos.

Los ácidos hymatomelánicos son rojo parduzcos, están más polimerizados que los fúlvicos, y se distinguen de los ácidos húmicos grises y pardos, por ser solubles en alcohol y bromuro de acetilo. Se encuentran en la madera en putrefacción y en el estiércol.

Los ácidos húmicos pardos son intermediarios en sus propiedades entre los hymatomelánicos y los grises. Son de color claro y están poco polimerizados. Están débilmente ligados a las arcillas y floculan lentamente.

Los ácidos húmicos grises, de color gris-negrucos están muy poli-

merizados y tienen un alto contenido en nitrógeno heterocíclico. Estos últimos precipitan con cloruro sódico 2N a pH 7, mientras que los ácidos húmicos pardos no precipitan.

Residuos, tanto de lignina como de naturaleza flavonoide, contribuyen a la formación del ácido húmico. Ciertos autores han propuesto que la naturaleza real del ácido húmico residiría en un núcleo central, no bien caracterizado químicamente, distinto de las unidades periféricas que serían las más susceptibles a la degradación y que son las que contribuirían con los grupos funcionales característicos. Este núcleo central estaría compuesto por hidrocarburos policíclicos conjugados del tipo de los liberados en la pirolisis de los carbones bituminosos (antraquinonas, 2-metilnaftaleno, etc) y se podría haber originado por adición escalonada de los fenoles liberados a partir de materia orgánica, por la acción microbiana. Estos, durante el proceso de humificación, se unirían por medio de enlaces carbono-carbono entre dos anillos aromáticos, por puentes fenol-éter, etc. Al tratarse de un proceso gradual no habría una discontinuidad química brusca entre el núcleo central y los residuos fenólicos unidos en último lugar.

La dificultad más seria para la aceptación de la teoría del núcleo central, reside en la gran cantidad de oxígeno encontrado en los análisis del ácido húmico y que no puede ser justificada en base exclusiva a los grupos funcionales. Dubach calcula que las relaciones carbono-oxígeno deducidas de los datos analíticos requerirían del orden de cuatro enlaces tipo éter por cada anillo aromático. Una estructura policíclica del tipo de la del antraceno no justificaría esta alta proporción de oxígeno del ácido húmico.

La amplia variedad de los productos de degradación fenólica obtenida de los ácidos húmicos indica que éstos carecen de la estructura química rígida de muchas otras macromoléculas naturales. El ácido húmico parece ser un policondensado de las unidades fenólicas disponibles en un área determinada, ya que derivan fundamentalmente de las ligninas y flavonoides de la vegetación de la zona. En su estado natural, el ácido húmico estaría asociado

con péptidos, carbohidratos y minerales de arcilla.

Tal vez, no haya dos moléculas de ácido húmico que sean iguales. La naturaleza real de los ácidos húmicos parece residir, no en el tipo de las unidades que lo integran, que es muy diverso, sino en las reacciones de polimerización que conducen a compuestos de propiedades globales similares.

La cantidad de humus de un cierto tipo de suelo tiende a ser relativamente estable. Así, en zonas bien cubiertas de vegetación, a pesar de que se incorpora anualmente al suelo una cantidad considerable de materia orgánica fresca, el material humificado varía muy poco. Análogamente, si el aporte de materia orgánica se elimina prácticamente, la pérdida de humus tiene lugar muy lentamente, lo que indica que éste es muy resistente a la descomposición.

La antigüedad del humus, o su velocidad de reciclaje ("turn over"), se establece en la actualidad por las técnicas de determinación de la edad basadas en el carbono 14. De este modo se ha visto que en suelos de chernozem, en que la materia orgánica está muy humificada y es por tanto muy estable, la vida media del humus es de unos 1000 años. En suelos de bosque, el humus suele ser más joven (unos 360 años) y suele ser menos condensado y menos estable. Finalmente en el horizonte B de ciertos podzoles se han detectado humus de más de 2000 años.

Dentro de un mismo humus, la fracción de ácido fúlvico suele ser la más "joven" y menos estable, y las de ácido húmico y humina las más "viejas".

La materia orgánica fresca incorporada a un suelo se humifica tanto más rápidamente cuanto mejores sean la aireación y la disponibilidad de bases. En condiciones de encharcamiento, se dificultan tanto el proceso de humificación como el de descomposición del humus, lo cual conduce a la formación de turba.

El ácido húmico, se descompone debido a la acción de hongos (basidiomicetos y ascomicetos) y, en menor escala, de ciertas bacterias (Pseudomonas). Aunque las distintas etapas del proceso no se conocen con precisión,

parece ser que la fase previa implica la adsorción del ácido húmico en la superficie de las hifas del hongo, y que una de las primeras etapas consiste en la reducción (dependiente de NADPH) de los grupos carboxílicos a aldehidos y alcoholes primarios. Se piensa que tal vez el grupo alcohólico pudiera debilitar los enlaces tipo éter, próximos a él. La escisión de este tipo de enlaces parece ser, al igual que en la degradación de la lignina, una etapa clave.

EL PROCESO DE COMPOSTING

En la naturaleza se producen anualmente enormes cantidades de materia orgánica como resultado del proceso de la fotosíntesis. Esta materia orgánica acaba en última instancia en el suelo en forma de humus. El proceso de humificación natural suele ser un proceso lento; sin embargo éste puede ser acelerado, amontonando la materia orgánica y promoviendo en ella el proceso denominado "composting", y que consiste en la humificación artificial y acelerada de materia orgánica heterogénea por una población microbiana también heterogénea, en condiciones controladas de humedad, temperatura y aireación.

Un problema cada vez más importante, como consecuencia del aumento de la población mundial y de su concentración en grandes ciudades, es la transformación de las basuras de población y de los excedentes industriales en productos no contaminantes de ríos y mares, que al mismo tiempo sean útiles para el hombre. Además el proceso de producción agrícola al hacerse cada vez más especializado, ha roto el equilibrio secular de autoconsumo del estiércol animal producido en el cultivo de las plantas, tendiendo cada vez más a tener excedentes de subproductos (paja, estiércol animal fresco, hojas de remolacha, etc.) que hay que transformar en un producto estable del tipo del humus, si ha de ser manejable. El proceso de "composting" se aplica cada vez más a todos estos tipos de residuos, con objeto de

obtener un estiércol artificial, de utilidad agrícola. El contenido en materia orgánica de los residuos de población es grande. Se estima que el contenido orgánico susceptible de sufrir el proceso de "composting" es de un 70 % aproximadamente del total de la basura.

En la Figura 5 aparece un esquema básico de este proceso. Las sustancias orgánicas, materia prima del mismo, suelen llevar una microflora mixta característica. Una vez que el contenido en humedad se ajusta entre un 50 y un 60 % y la masa se airea, el metabolismo microbiano se acelera. Para su crecimiento y producción los microorganismos requieren además de

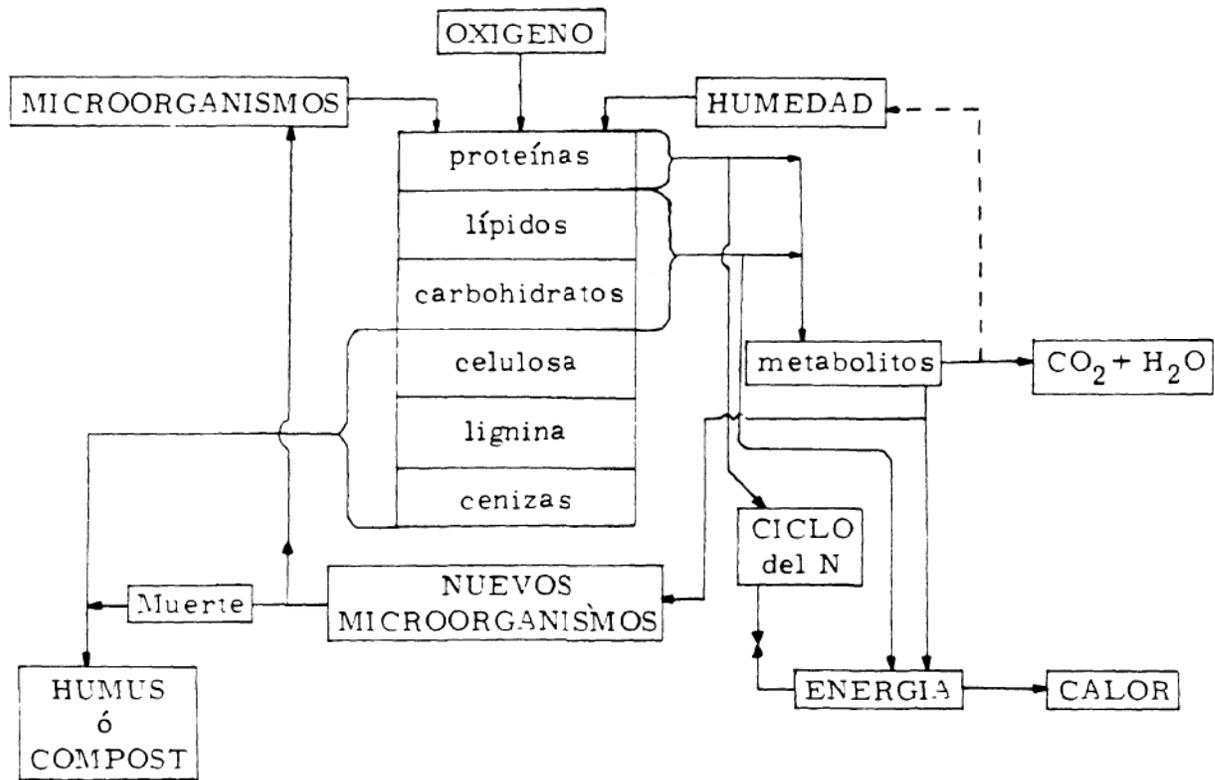


FIGURA 5. El proceso de "composting"

humedad, y de la fuente de carbono y energía (el deshecho orgánico), macro nutrientes tales como nitrógeno, fósforo y potasio y ciertos oligoelementos.

La materia orgánica de la basura de población suele ser heterogénea y variable y la de los desechos de la industria alimentaria es más heterogénea. En cualquier caso, se trata de mezclas de azúcares, proteínas, grasas, hemicelulosas, celulosa y lignina. Esta última, es el componente más resistente al ataque enzimático, siendo el último en degradarse, al igual que ocurre en la humificación natural.

Durante el proceso de "composting" se observan variaciones importantes de la temperatura en el centro de la masa en descomposición. En la Figura 6 aparece la evolución de la temperatura y del pH en función del tiempo. Esto se debe a que el material apilado, ejerce un cierto efecto aislante, y el

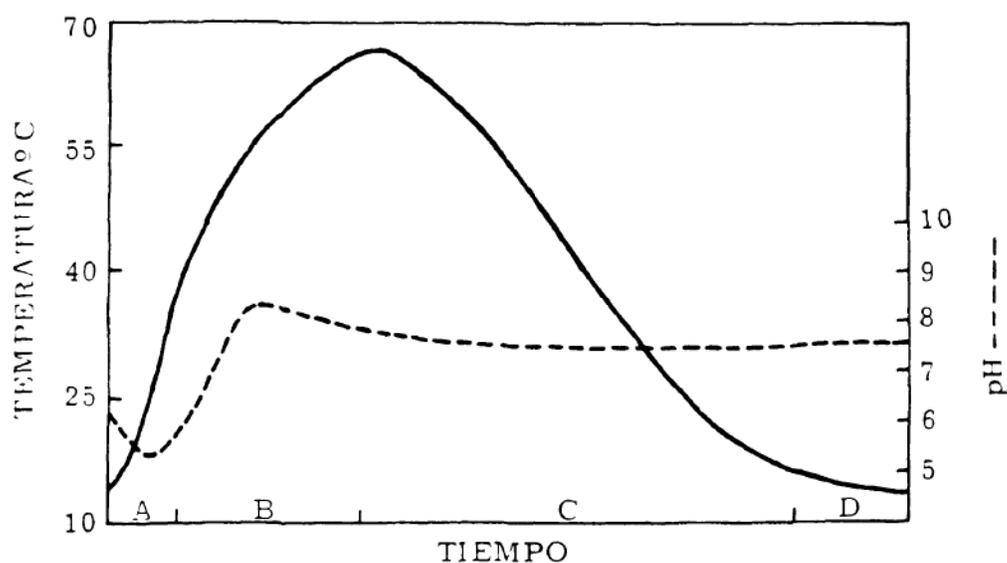


FIGURA 6. Variación de temperatura y de pH en función del tiempo de "composting". A, fase mesofílica; B, fase termofílica; C, fase de enfriamiento; D, fase de maduración

calor producido como consecuencia del proceso metabólico microbiano, tiende a aumentar la temperatura del mismo. La temperatura máxima y el tiempo necesario para alcanzarla, dependen de muchos factores: composición de la materia prima, contenido en humedad, tamaño del montón, aireación, etc.

Atendiendo a la evolución de la temperatura, el proceso puede dividirse en cuatro períodos: el mesofílico, el termofílico, la fase de enfriamiento y la de maduración.

Al principio del proceso, la masa está a temperatura ambiente y los microorganismos mesófilos que contiene, se multiplican rápidamente. Como consecuencia de esta actividad metabólica la temperatura se eleva y se producen ácidos orgánicos que hacen bajar el pH (Figura 6).

Cuando la temperatura sobrepasa los 40° C, los microorganismos mesófilos mueren y la degradación es continuada por los termófilos. Si existe nitrógeno en exceso, éste se libera en forma de amoníaco y el pH se hace alcalino. A 60° C los hongos termófilos mueren y la reacción es continuada por bacterias esporígenas y actinomicetos. A temperaturas por encima de 60° C las fracciones de celulosa y lignina, casi no se modifican, pero sí son atacadas las ceras, proteínas y hemicelulosas. Conforme el material fácilmente degradable va siendo utilizado, la velocidad de la reacción disminuye, y eventualmente la velocidad de generación de calor es menor que la velocidad de pérdida a partir de la superficie del montón y la masa empieza a enfriarse.

Cuando la temperatura vuelve a ser menor de 60° C los hongos termófilos de las partes externas, más frías, pueden reinvadir el centro y atacar a la celulosa. Al bajar de 40° C los mesófilos pueden volver a empezar su actividad y el pH baja ligeramente, si bien permaneciendo en la zona alcalina.

Las tres fases primeras del proceso tienen lugar rápidamente, en cuestión de días o semanas. La maduración, última fase, normalmente requiere meses a temperatura ambiente. En este último período, se realizan reacciones secundarias de condensación y polimerización que dan lugar al producto final, el humus. Se puede acelerar todo el proceso utilizando aireación forzada o agitación mecánica.

Existe una falta de información sobre los detalles precisos de los

cambios bioquímicos que tienen lugar en este complejo proceso, lo cual no sorprende, si se tiene en cuenta la complejidad y variabilidad del material de partida.

En el composting de paja de trigo suplementada con NO_3NH_4 (Figura 7), se observa una pérdida de peso seco de un 50 % después de 60 días de proceso. Las mayores pérdidas tienen lugar en los primeros cinco días (2,6 % por día). La descomposición después de 34 días suele ser muy lenta. La pérdida de peso más importante es debida, en el caso que nos ocupa, a la pérdida de hemicelulosa y de celulosa. La primera se degrada por la acción de actinomicetos relativamente tolerantes de altas temperaturas, y la celulosa se degrada por la acción de hongos más sensibles a éstas. La fracción soluble en etanol, que contiene azúcares y glucósidos, entre otras cosas, sólo disminuye de 2,3 a 1,4 %; tal vez sus pérdidas sean reemplazadas por la hidrólisis de los polímeros.

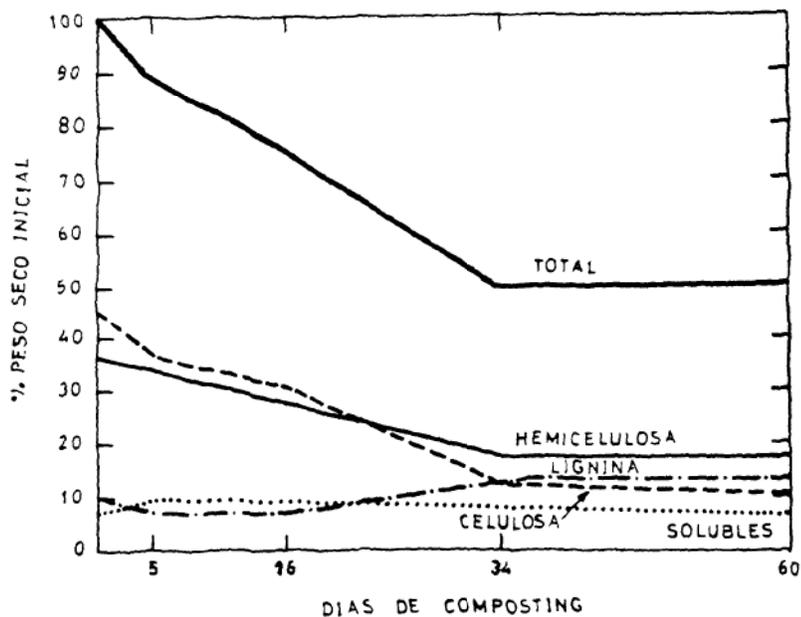


FIGURA 7. Degradación de la paja de trigo.

En cuanto a la microbiología del proceso, si bien depende al igual que los cambios bioquímicos de una serie de factores intrínsecos y extrínsecos, en líneas generales puede establecerse la siguiente sucesión. En primer lugar ejercen su acción bacterias mesófilas productoras de ácido. A continuación, cuando la temperatura sube aparecen bacterias y hongos termófilos. A temperaturas por encima de 65-70°C, los hongos, actinomicetos (si bien estos suelen ser más termoresistentes que los hongos), y la mayoría de las bacterias mueren, y solamente pueden desarrollarse las bacterias esporíferas. Cuando la temperatura empieza a bajar, predominan miembros del orden Actinomycetales (especialmente de los géneros Streptomyces y Micromonospora) que pueden dar a la superficie de la masa de compost el color blanco o gris, típico de este grupo. Parece ser que en las últimas fases existen muchas relaciones antagónicas entre la macro y la microflora; se producen además antibióticos que pueden afectar a muchos de los organismos presentes.

Se han hecho estudios sobre destrucción de bacterias patógenas, previamente inoculadas en montones de compost, comparando su destrucción en estas condiciones, con las de una ampolla cerrada sometida solamente a las variaciones térmicas del mismo. El tiempo de supervivencia era mucho más corto en el compost.

Los hongos son agentes celulolíticos muy activos, lo cual unido al cada vez mayor contenido de celulosa en las basuras de población (envoltorios de papel, etc) ha inducido a los especialistas en "composting" a recomendar que se ajusten las condiciones ambientales de modo que se optimice su desarrollo, no solo en la transformación de éstas sino también en la de aquéllos otros residuos agrícolas cuyo principal componente orgánico sea la celulosa.

Los actinomicetos termófilos son capaces de crecer a temperaturas más altas que los hongos termófilos y pueden ser los microorganismos predominantes a las temperaturas más altas alcanzadas durante el proceso de "composting". Estos utilizan la celulosa solamente de un modo limitado pero

degradan hemicelulosas muy activamente.

Existe una larga controversia sobre la oportunidad de añadir "starters", es decir, inóculos microbianos específicos, para iniciar y encauzar según convenga el proceso de composting. El consenso general es que en la materia prima existe ya una población microbiana adecuada para llevar a cabo el proceso, y sólo en el caso en que se trate de un material particularmente pobre en microorganismos o se quiera acelerar mucho el proceso está indicado añadir "starters".

En la Figura 8, se presenta un diagrama simplificado de una planta industrial de fabricación de compost.

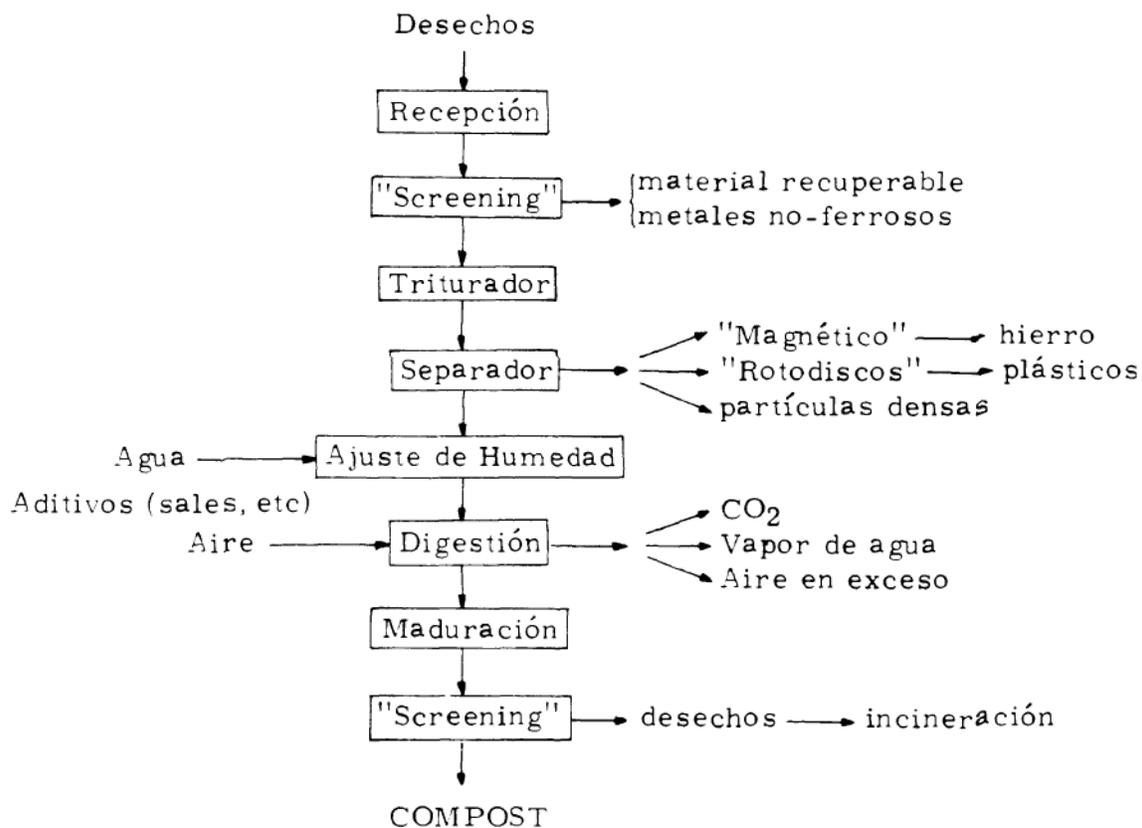


FIGURA 8. Diagrama del proceso industrial en una fábrica de "compost"

Impreso en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos

Ciudad Universitaria

MADRID - 3

I.S.B.N. - 84 - 7401 - 007 - 1

Depósito Legal: M - 5860 - 1984

XVI / II - 84 / 300	
R-124-d / 400	237

