

Universidad de los Andes  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Química  
Postgrado Interdisciplinario en  
Química Aplicada  
P.I.Q.A.  
Mérida Venezuela

X  
5592.6  
115115

T.F.C.

EVALUACIÓN DE LA ACIDIFICACIÓN INDUCIDA POR LA  
FERTILIZACIÓN URÉICA EN UN ALFISOL DE LOS LLANOS  
OCCIDENTALES VENEZOLANOS.

www.bdigital.ula.ve

SERBIULA  
Tulio Febres Cordero

Tesis de Grado para optar al Título de  
DOCTOR EN QUÍMICA APLICADA

DONACION

por

Fernando C. Millán M.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a:

Dres. Lucile Jocteur Monrozier (CNRS) y Pier Febre (Univ. Grenoble),  
autores intelectuales del tema del trabajo.

Dr. Jean Marie Hetier (ORSTOM), Tutor científico.

Dra. Marcela Burguera (ULA), Tutor oficial.

Dres. Roland Moreau y Jean Petard (ORSTOM).

Dres. Tarsy Carballas y Serafin González (CSIC).

Dres. Gérard Guiraud y Robert Semet (CNRS).

Ingros. Christian Novat y Francois Martre (CNRS).

Dr. José Suniaga (ULA).

Dres. Salvador Lomónaco, Liliana López, Alexis Lira y Anna Gann (UCV).

Grupo de profesores, investigadores, técnicos y estudiantes del Laboratorio de  
Espectroscopia Molecular (ULA).

Programa ULA-BID-CONICIT.

CDCHT, ULA.

ORSTOM.

TSUs Yajaira Araque (ULA), Xiomara Zerpa (proyecto ULA- ORSTOM-  
CEE) y Jesús Pérez (UNELLEZ).

Mi Mujer e Hijos por su apoyo y paciencia.

Mi familia.

Todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron para que este  
trabajo se llevara a cabo.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

A la memoria de mi abuelo

RAFAEL MARRERO

www.bdigital.ula.ve

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## ÍNDICE.

Introducción general.

Capítulo I: El fenómeno de acidificación de los suelos.

I.1.- Los suelos ácidos.....	1
I.2.-Distribución geográfica de los suelos ácidos.....	1
I.3.- Limitaciones y potencialidades de las tierras en Venezuela.....	4
I.4.- La Acidez del suelo. ....	4
Formulación de la acidez del suelo (5). Clasificación de los suelos de acuerdo al valor del $pH$ (6). Formas y tipos de acidez del suelo (6). Capacidad buffer del suelo (8). Mecanismos buffer del suelo (9).	
I.5.- Capacidad de neutralización ácida, CNA, vs $pH$ como índice de fertilidad y acidificación del suelo.....	13
I.6.- Fuentes de acidificación de los suelos. ....	16
Fuentes naturales (16). Principales donadores de protones en el suelo (17). Procesos generadores de protones en el suelo (30). Procesos inducidos por la planta (34). Procesos inducidos por el suelo (36). Fuentes antropogénicas de acidificación (41). Acidificación por fertilización nitrogenada (42).	
I.7.- Conclusiones. ....	42

Capítulo II: Materiales y métodos.

II.1.- Bases teóricas de interpretación. ....	47
---	----

Efectos del aporte de urea y la nitrificación (47). Evaluación de la acidificación inducida y cálculo de la CNA (49). Variabilidad espacial en el campo (50).

II.2.- Instalación de los tratamientos experimentales.....51

II.3.- El muestreo del suelo.....52

II.4.- Obtención de los elementos solubles e intercambiables.....53

II.5.- El análisis químico del suelo.....55.

Humedad (55).  $pH_{H_2O}$  y  $pH_{KCl}$  (55). Nitrógeno total (56). Poder buffer (57). Variación de la capacidad de intercambio en función del

$pH$  (58). Reservas agronómicas de calcio, magnesio y potasio (58).

Cinética de liberación del calcio, magnesio y potasio (59). Análisis total del suelo (60). Materia orgánica (60).

II.6.- Análisis químico de los extractos de suelo.....61.

Cationes solubles e intercambiables (61). Nitrógeno mineral (61).

### Capítulo III: Datos edafo climáticos.

III.1.- El sitio de estudio.....65

Características del suelo y clasificación taxonómica (65).

III.2.- El clima.....67

Régimen de lluvias (68).

III.3.- La humedad del suelo.....69

III.4.- El poder buffer del suelo.....72

III.5.- Capacidad de intercambio.....74

III.6.- Las reservas de calcio, magnesio y potasio.....75

III.7.- Capacidad de liberación de calcio, magnesio y potasio.....78

III.8.- Materia Orgánica.....	80
III.9.- Análisis total del suelo.....	84
III.10.- Conclusión.....	85

#### Capítulo IV: Nitrógeno mineral.

IV.1.- Evolución de la mineralización del fertilizante.....	87
Hipótesis de trabajo (87).	
IV.2.- Contribución del N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a la acidificación.....	96
IV.3.- Contribución del N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> a la acidificación.....	97
IV.4.- Conclusión.....	98

#### Capítulo V.- pH del suelo y balance de protones.

V.1.- Evolución del $pH_{H_2O}$ .....	100
Hipótesis de trabajo (100)	
V.2.- Balance de protones solubles.....	107
V.3.- Evolución del $pH_{KCl}$ . ....	116
Hipótesis de trabajo (116)	
V.4.- Balance de protones intercambiables.....	123
V.5.- Relación entre los protones libres e intercambiables.....	132
V.7.- Conclusión.....	136

#### Capítulo VI: Variaciones de aluminio y manganeso.

VI.1.- Evolución del Aluminio. ....	139
Hipótesis de trabajo (139). Aluminio soluble (140). Aluminio intercambiable (146). Balance del aluminio intercambiable (150).	

VI.2.- Evolución del Manganeso.....	157
Hipótesis de trabajo (157). Manganeso soluble (157). Manganeso intercambiable (161).	
VI.3.- Conclusión.....	170

## Capítulo VII: Calcio, Magnesio y Potasio.

VII.1.- Evolución del calcio.....	173
Hipótesis de trabajo (173). Calcio soluble (173). Calcio intercambiable (184). Relación entre el calcio soluble e intercambiable (196). Relación entre calcio y aluminio intercambiable (199). Conclusión (203).	
VII.3.- Evolución del magnesio.....	205
Hipótesis de trabajo (205). Magnesio soluble (205). Magnesio intercambiable (214). Suma Ca + Mg intercambiables (224). Conclusiones (229).	
VII.4.- Evolución del potasio.....	230
Hipótesis de trabajo (230). Potasio soluble (230). Conclusión (239).	

## Capítulo VIII: Discusión general

VIII.1.- Cambios en el nitrógeno mineral durante los cultivos.....	241
VII.2.- <i>pH</i> y concentración de protones como índices del proceso de acidificación.....	244
VIII.3.- Aluminio libre e intercambiable.....	252
VIII.4.- Bases solubles e intercambiables y la CNA del suelo.....	258
Elementos que sustentan la CNA del suelo (258). Cambios de calcio y magnesio libres e intercambiables (260). Cambios en la CNA del suelo (265).	

VIII.5.- Acercamiento histórico vs acercamiento actualístico.....272

Conclusiones generales.....274

Bibliografía.....282

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## Resumen

El uso de fertilizantes nitrogenados comerciales se ha incrementado durante las últimas décadas y esto ha generado polémica acerca de su influencia negativa sobre las propiedades del suelo especialmente sobre los valores del  $pH$  y la fertilidad del mismo.

Los procesos asociados a la fertilización nitrogenada y al proceso de acidificación en general se conoce bien a nivel cualitativo sin embargo, su intensidad y dinámica son menos conocidos por su dependencia con microambiente edáfico. La intensidad y el alcance de la acidificación depende de la cantidad, composición y tipo de fertilizante, condiciones climáticas, tipo y condiciones del suelo, tipo de cultivo, y modo de trabajar la tierra

El estudio del fenómeno de la acidificación ha sido abordado desde hace algunos años por diferentes autores, pero durante mucho tiempo el problema se ha limitado al uso del  $pH$  para detectar de una manera cualitativa el peligro de la toxicidad aluminica y a calcular empíricamente las dosis de cal para la corrección de la acidez.

Por otro lado, resultados obtenidos bajo ambientes edáficos diferentes exigen un marco teórico más general para la evaluación del fenómeno de acidificación bajo diferentes circunstancias. van Breemen logró constituir una base teórica integral del problema de uso general. Según van Breemen, el término “acidificación” se debe utilizar sólo cuando la capacidad de neutralización de los ácidos del suelo, CNA, ha disminuido de manera irreversible.

La CNA está relacionada con varias características físico-químicas del suelo. En la fase líquida, esta corresponde a la composición de la solución del

suelo y en la fase sólida corresponde a la composición de los minerales solubles, los compuestos orgánicos y orgánominerales, las arcillas y los óxidos anfóteros. Todos estos compuestos contribuyen al complejo de intercambio catiónico y aniónico cuyo tipo y grado de saturación determina la capacidad del suelo a resistir el proceso de acidificación.

Los nuevos conceptos (van Breemen, 1983) y métodos (Helyar y Porter, 1989; Poss et al., 1995) para el análisis de la acidificación fueron adaptados a una serie de datos obtenidos sobre un alfisol areno-arcilloso, levemente ácido, de las sabanas de los llanos occidentales de Venezuela, el cual había servido de soporte para un monocultivo de maíz durante los últimos 20 años. Durante los dos últimos años se realizaron muestreos del suelo sucesivos a diferentes profundidades (0-10, 10-20 y 20-40 cm) espaciados 30 días aproximadamente y en diferentes tratamientos de fertilización.

A lo largo de estos muestreos se realizó un seguimiento a las variación del  $pH$  del suelo, elementos hidrosolubles ( $K^+$ ,  $NO_3^-$ ) y elementos intercambiables  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Al^{+3}$  y  $NH_4^+$ . Debido a que no ocurren cambios significativos en las reservas minerales y orgánicas del suelo durante el tiempo del experimento, el poder buffer y la capacidad de intercambio catiónica se consideran constantes. De esta manera, los únicos cambios irreversibles en la CNA del suelo deben ser causados por las variaciones relativas en la composición de la solución de suelo y los cationes intercambiables.

El sitio de estudio se encuentra en el Jardín Botánico de la Universidad Experimental de los Llanos Ezequiel Zamora, UNELLEZ en la ciudad de Barinas, (régimen de lluvia anual de unos 1700 mm y temperatura media anual de 26 °C aproximadamente). El suelo es un alfisol tipo Kandic Paleustalf,

moderadamente ácido ( $\text{pH} = 5$ ) con una baja capacidad de intercambio y bajo contenido de materia orgánica (Hetier, 1992).

Bajo cultivo de maíz se organizaron 5 tratamientos: urea, urea+cal, NPK y NPK+cal y un Testigo donde fue interrumpida la fertilización. Al lado de estos tratamientos se instalaron 2 tratamientos bajo cultivo de pasto permanente: Testigo y urea.

El aporte de N fue equivalente a  $132 \text{ kg N ha}^{-1}$ . El encalamiento se aplicó solo durante el primer ciclo de cultivo a razón de  $1000 \text{ kg CaCO}_3 \text{ ha}^{-1}$ . Igualmente, el fósforo y el potasio se aplicaron sólo durante el primer ciclo como  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  y KCl respectivamente a razón de  $100 \text{ kg ha}^{-1}$  de P y K.

Los resultados muestran que en los diferentes tratamientos fertilizados, la aparición del nitrógeno mineral es bastante rápida y se concentra principalmente a nivel de la capa superficial a pesar de su gran solubilidad que le permitiría drenar fácilmente con el agua de la lluvia hacia las capas más profundas del suelo como es el caso de los nitratos.

Durante el transcurso del primer mes después de la fertilización, este nitrógeno mineral está básicamente bajo la forma amoniacal sin embargo, a nivel profundo, la forma nítrica predomina debido pues a que esta forma está más sujeta a la lixiviación. Por lo tanto, en el caso del suelo bajo cultivo de maíz la CNA puede disminuir debido a la acumulación de nitratos. Por el contrario, en el caso del suelo bajo cultivo de pasto, predomina la forma amoniacal, por lo tanto la CNA se ve incrementada debido a la acumulación de amonio.

El contenido de nitratos es siempre mayor durante el segundo ciclo de cultivo, donde el suelo ha tenido la oportunidad de secarse después de un período inicial de lluvia. Este resultado confirma que la distribución de las

lluvias juega un papel importante en la actividad nitrificadora (Lensi et al, 1992) y la actividad acidificante. De hecho, la lixiviación y la acidificación son menores durante el segundo ciclo. En base a estos resultados se puede estimar que el efecto acidificante del aporte de urea es pequeño, entre 0 y 1 kmol ha<sup>-1</sup>.

Para que la nitrificación de la urea pueda causar un efecto acidificante mayor, la velocidad de lixiviación de estos nitratos debe superar a la velocidad de absorción de los mismos por las plantas, lo que no es el caso del suelo de Barinas. Por lo tanto el efecto acidificante directamente ligado al ciclo del nitrógeno tiene que ser muy limitado también a la escala de tiempo de dos ciclos de cultivo.

En el caso del maíz, existe un comportamiento bien diferenciado en la evolución del *pH* de los diferentes tratamientos, en relación con la profundidad siendo afectados principalmente los 10 primeros cm. De todos estos tratamientos, la urea produce un mayor descenso del *pH*.

En el caso del suelo bajo cultivo de pasto, el suelo presenta valores de *pH* superiores que en el suelo bajo maíz y por lo tanto, aunque la dosis de urea es la misma, la influencia sobre los valores del *pH* es menor.

La traducción de estos valores de *pH* a cantidades de protones aportados o sustraídos del compartimiento protónico, resulta en cifras que son demasiado pequeñas y difíciles de interpretar a la luz del poder tampón del suelo, por lo tanto sus variaciones no pueden traducir la amplitud de la acidificación. La relación entre los protones solubles e intercambiables pone de manifiesto que la movilidad de estos en el suelo está afectada por un factor climático.

La consecuencia práctica de esto es que el *pH* del suelo, medido en agua o en un electrolito, no conduce a una evaluación cuantitativa del nivel de acidificación del suelo sin embargo, expresado bajo la forma de protones libres

e intercambiables pueden servir al seguimiento de los efectos combinados del clima y la fertilización con urea.

Las concentraciones de aluminio siempre son menores en superficie pero se incrementan con la profundidad a pesar de la poca variación del  $pH$ . Bajo cultivo de maíz, la urea induce a un decrecimiento del  $pH$  conjuntamente con un incremento en las cantidades de aluminio cuando se utiliza sola, mientras que al aportarla conjuntamente con superfosfato y KCl sólo induce a un decrecimiento del  $pH$ .

Las valoraciones de aluminio en la solución de suelo y en el extracto de KCl  $M$  conducen a reconsiderar los límites de la toxicidad alumínica en relación a los métodos de extracción y de medición. A pesar de que el aluminio en KCl  $M$  y determinado por ICP puede alcanzar  $2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  y 70 % de la capacidad de intercambio catiónica, la especiación del mismo revela que la concentración del mismo en la solución del suelo está por debajo del límite inferior de toxicidad.

Por lo tanto, a pesar de que el aluminio (y el  $pH$ ) es un indicador sensible, no puede ser utilizado para la evaluación de la CNA a causa de la incertidumbre sobre su forma química en el extracto de KCl  $M$  y por no estar completamente elucidadas las relaciones entre sus cambios de estado y el poder buffer.

Las cantidades de calcio y magnesio intercambiables son el mejor revelador del orden de magnitud del proceso de acidificación y de la CNA sin embargo, esta estimación sería notablemente mejorada si se dispone de los valores del potasio intercambiable los cuales no son despreciables.

En el suelo estudiado, las cantidades de los elementos intercambiables se incrementa, tal como lo muestra el suelo Testigo sin embargo, este incremento es mucho mas pequeño en presencia de urea.

En resumen, las valoraciones del  $pH$ , poder buffer, y elementos hidrosolubles e intercambiables, permitieron lograr una evaluación simplificada de la acidificación. De esta manera se puso en evidencia un aumento de la CNA en el tratamiento Testigo bajo maíz y una pequeña disminución de la misma en el tratamiento fertilizado con urea.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## INTRODUCCIÓN GENERAL.

Una de las características más importantes del suelo es su reacción. Debido a que los microorganismos y las plantas responden marcadamente a la química de su ambiente, la reacción del suelo y los factores asociados a ella son de gran importancia y es por ello que esta es una de las propiedades más discutida por su amplio margen de influencia.

La reacción del suelo ejerce una gran influencia sobre la velocidad y tendencia de los procesos bioquímicos y fisicoquímicos que tienen lugar en el mismo. La disponibilidad y asimilación de sustancias nutritivas por las plantas así como el crecimiento de las mismas, la actividad de microorganismos en el suelo, la mineralización de la materia orgánica, la disgregación de minerales del suelo, la disolución de compuestos difícilmente solubles así como la floculación de los coloides y muchos otros procesos dependen en sumo grado del nivel de acidez del suelo y de sus variaciones

Aunque definir la acidez del suelo de manera precisa es difícil, sus manifestaciones son bastante claras. Hay un exceso de protones en la solución de suelo y esto es acompañado generalmente de un aumento en los niveles de elementos tóxicos como aluminio y manganeso, una disminución en los niveles de nutrientes como calcio, magnesio y potasio debido a que hay un incremento en los procesos de lavado e igualmente hay una disminución en las solubilidades del fósforo y del molibdeno provocándose una deficiencia de estos elementos. De igual manera puede ocurrir la remoción de aniones como el fosfato y el sulfato de la solución de suelo, la disminución de la actividad biológica, la alteración de los minerales primarios y el rompimiento de la

estructura del suelo cuando las características de las superficies cargadas de las partículas son alteradas.

Aunque la acidificación de los suelos es un proceso natural, las prácticas agrícolas así como la polución proveniente de otras actividades humanas pueden acelerar el proceso. Desde el punto de vista agronómico, la acidificación de los suelos es un tema de gran importancia práctica debido a los problemas asociados con el crecimiento de las plantas a valores extremos de  $pH$  ya que en estas condiciones la producción agrícola puede ser severamente afectada.

Por otro lado, la corrección de la acidez por medio del aporte de cal agrícola al suelo puede ser costosa, más aún en los lugares donde no hay disponibilidad del producto localmente y los resultados obtenidos no son siempre del todo satisfactorios sin que se tenga una explicación precisa.

Los suelos ácidos son comunes en todas las regiones donde las precipitaciones son lo suficientemente altas como para lavar cantidades apreciables de elementos básicos como el calcio y el magnesio. Igualmente, la acidificación de los suelos puede ocurrir por procesos bioquímicos naturales como la oxidación de compuestos de carbono, nitrógeno y azufre, donde intervienen microorganismos propios del suelo.

Por otro lado, los factores antropogénicos están relacionados principalmente a la intervención del hombre sobre los ecosistemas naturales, la cual está representada por la creciente actividad industrial que, entre otras contaminaciones, produce la lluvia ácida debido al aporte cada vez más creciente de óxidos de carbono, nitrógeno y azufre. Igualmente, la creciente actividad agrícola la cual aporta al suelo cantidades muchas veces desmedidas de fertilizantes a base de nitrógeno, fósforo y azufre.

Entre los principales procesos por los cuales se lleva a cabo la acidificación del suelo se encuentran la exportación de los cationes básicos del suelo en los productos agrícolas, la nitrificación del amonio proveniente del fertilizante, la acumulación de nitrógeno fijado biológicamente no absorbido por las plantas, el incremento en la lixiviación de los nitratos después de la acumulación durante períodos donde la demanda de agua y nutrientes de las plantas es reducida. (Ball *et al.*, 1979; Bolan *et al.*, 1991; Williams y Chartres, 1991; Black, 1992). Se ha reportado que estos procesos pueden incrementar la velocidad de acidificación hasta un máximo de  $20 \text{ kmol}_c \text{ ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$  (Helyar y Porter 1989).

En el caso de América latina existen suelos muy antiguos, con edades comprendidas entre 100000 y 3 millones de años, que ya son bastante ácidos. Al saber que la fertilización nitrogenada puede acelerar el fenómeno de acidificación, se cuestiona esta práctica debido al peligro de aceleración de la degradación de suelos.

Gran parte de estos suelos arables están formados por alfisoles y oxisoles con una inherente baja fertilidad, siendo esta característica la mayor limitación para incrementar la producción agrícola. Por tal motivo, el uso de fertilizantes nitrogenados comerciales se ha incrementado apreciablemente durante las últimas décadas, generando la polémica acerca de su influencia negativa sobre las propiedades del suelo debido a su uso prolongado (E.W. Russel, 1973).

Sin embargo, el crecimiento de la presión agrícola sobre los suelos derivados de las sabanas de América del sur es inevitable. Por lo tanto, se hace necesario examinar las consecuencias a corto y mediano plazo de este proceso sobre la fertilidad. Se piensa que este proceso incrementa el lavado de los

elementos base, acidificando el suelo lo que permite la aparición de la toxicidad alumínica y mangánica.

Los alfisoles de los llanos Venezolanos son un caso interesante ya que ellos representan algunos de los mejores suelos ácidos arables en las sabanas latinoamericanas (Sarmiento, 1984). Sin embargo, su baja fertilidad natural induce a un uso constante de la urea, la cual es rápidamente disponible con un precio relativamente económico en el país (Ramírez, 1995).

El estudio de estos procesos ha sido abordado desde hace algunos años por diferentes autores, pero durante mucho tiempo el problema de la acidificación se ha limitado a usar el  $pH$  para detectar cualitativamente el peligro de la toxicidad alumínica y a calcular empíricamente dosis de corrección por encalamiento (Suárez, 1997). Por lo tanto, es importante que la acidez sea comprendida en términos de su química fundamental de manera que tanto el manejo como la recuperación de los suelos se base sobre principios sólidos y no sobre un conocimiento empírico el cual puede tener relevancia solo localmente.

Por otro lado, los resultados obtenidos bajo diferentes contextos muestran la necesidad de un marco teórico general para la evaluación del fenómeno de acidificación bajo diferentes circunstancias y que permita una planificación mas acertada del uso agrícola de la tierras

Sin lugar a dudas el esfuerzo más completo en todo sentido fue el realizado por van Breemen que logro constituir una base teórica integral del problema y unas definiciones de uso general para todos los casos. De acuerdo a este autor, el término “acidificación” se debe utilizar sólo cuando la capacidad de neutralización de los ácidos del suelo, CNA, ha disminuido de manera irreversible.

La CNA está relacionada con varias características fisico-químicas del suelo. En la fase líquida, esta corresponde a la composición de la solución del suelo y en la fase sólida corresponde a la composición de los minerales solubles, los compuestos orgánicos y orgánominerales, las arcillas y los óxidos anfóteros. Todos estos compuestos contribuyen al complejo de intercambio catiónico y aniónico cuyo tipo y grado de saturación determina la capacidad del suelo a resistir la acidificación e igualmente contribuyen a lo que se conoce como capacidad buffer del suelo.

Para evitar, el problema relacionado con el muestreo del suelo y con la definición del estado inicial del suelo, el cual aparece en los estudios de acidificación basados en comparaciones sucesivas del estado del suelo, acercamiento histórico, van Breemen prefiere considerar el balance protónico del sistema, acercamiento actualístico. La salida y entradas de protones son establecidas de reacciones que ocurren en los ciclos del carbono y nitrógeno, movimiento de los cationes y aniones intercambiables, así como de cambios en el potencial redox.

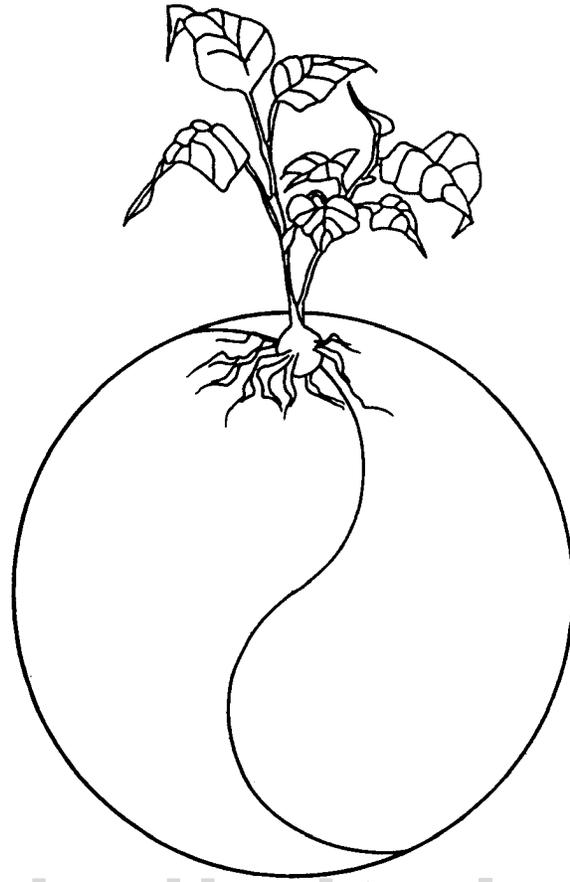
Este acercamiento es posiblemente más sensible, pero corre el riesgo de basarse más en evaluaciones generales que en mediciones. De hecho, las mediciones en el sitio de respirometría y lisimetría son necesarias pero a menudo difíciles y otras veces imposibles de realizar de manera rutinaria. Muchas veces los experimentadores no tienen ni el tiempo ni el sentido para llevar a cabo estos balances sin embargo, si tienen la necesidad de saber si el suelo que están estudiando, está pasando por un proceso de acidificación.

El presente trabajo es parte de una investigación general sobre la dinámica del nitrógeno derivado del suelo y del fertilizante (Hetier y Cardon, 1995). Su objetivo general es en primer lugar estudiar la influencia de la

acidificación inducida producida por la fertilización uréica en un suelo derivado de sabana de los llanos occidentales Venezolanos y en segundo lugar el de aplicar los conceptos y métodos nuevos (van Breemen, 1983; Helyar y Porter, 1989; Poss et al., 1995), utilizando un acercamiento histórico para evaluar la acidificación, basado en mediciones que pueden ser fácilmente realizadas en cualquier laboratorio como  $pH$ , capacidad buffer, elementos solubles,  $K^+$  y  $NO_3^-$  y elementos intercambiables,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ .

El capítulo 1 esta dedicado a definir el fenómeno de acidificación y las diversas maneras de enfocar su evaluación. Luego una revisión de la literatura traduce el estado del arte al momento de iniciar el presente trabajo haciendo resaltar las diferencias de escala de tiempo y de espacio en las cuales se realizaron cada uno de los trabajos examinados. El capítulo 2 describe los métodos elegidos, el manejo de los resultados y la definiciones indispensables a la lectura del documento.

En los capítulos siguientes (3,4,5,6,7) se examinan sucesivamente los resultados edafo-climáticos, los resultados de nitrógeno mineral, supuestamente responsable de una posible aceleración de la acidificación, del  $pH$  (agua y KCl) del Aluminio y manganeso y por fin de los cationes básicos Ca, Mg, y K. A esta descripción analítica de los resultados sucede una síntesis en forma de discusión general (capítulo 8) antes de llegar a las conclusiones generales del trabajo.



[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## CAPÍTULO I

# SUELOS ÁCIDOS Y EL FENÓMENO DE LA ACIDIFICACIÓN

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## I.- El fenómeno de acidificación de los suelos.

### I.1.- Los suelos ácidos.

Los suelos ácidos son comunes en todas las regiones donde la precipitación es lo suficientemente alta como para lixiviar cantidades apreciables de cationes básicos intercambiables como calcio y magnesio de las primeras capas del suelo. Los suelos alcalinos, por el contrario, se encuentran en regiones áridas o semiáridas donde la saturación de bases del complejo de intercambio, y la presencia de carbonatos de sodio, calcio y magnesio producen una alcalinidad en la solución de suelo.

### I.2.- Distribución geográfica de los suelos ácidos en el mundo y en América latina.

La extensión de los suelos que presentan limitaciones para la producción agrícola relacionadas con la acidez ocupan llega casi al 40 % de las tierras del planeta y representan la mayor parte de las tierras cultivables en el mismo (Sánchez, 1976; Pedro, 1985; Sánchez y Smyth, 1987) con una extensión de aproximadamente  $1.7 \times 10^6$  hectáreas en 72 países de África, América y Asia.

Los suelos ácidos de las regiones tropicales constituyen una gran reserva de tierras para cultivar, las cuales pueden aportar una mayor contribución a la solución del problema de la alimentación humana. Es por eso que la gestión de estos suelos adaptados a una producción continua y durable se ha convertido durante la última década en una preocupación mayor de muchos autores

(Moreau y Godefroy, 1985; Pedro, 1985; Pieri, 1985; Latham, 1987; Sánchez y Smyth, 1987; IBSRAM, 1989; Benites, 1990).

La extensión geográfica de los diferentes ambientes agrícolas en Latino América y el Caribe se muestra en la Tabla I.1 (Benites, 1990; FAO, 1988). Cerca del 34 % de la región corresponde a un trópico húmedo con una temperatura alta y prácticamente constante, con una estación seca de tres meses consecutivos aproximadamente. El 14 % corresponde a zonas climáticas semiáridas, la cual se caracteriza por una estación seca que dura de 6 a 9 meses, permitiendo solo cortos períodos para la producción agrícola sin riego. Las sabanas ácidas con una estación seca que dura de 3 a 6 meses y con poca disponibilidad de fósforo ocupan un 11 % de las regiones.

Tabla I.1.- Proporción y distribución de la mayoría de las zonas agroclimáticas de las diferentes regiones de Latino América y el Caribe (FAO, 1988).

Región	% REGIÓN					
	Trópico húmedo	Semi árido	Sabanas ácidas	Estepas	Tierras inundables	Otras tierras
Total	34	14	11	18	12	3
P. Andinos	36	9	11	32	13	3
Brasil	53	17	15	12	10	2
Cono Sur	--	10	3	15	14	5
Am. Central	58	--	21	30	17	11
México	4	25	7	25	6	1
Caribe	72	16	6	12	11	7

Si se toma en cuenta que los dos tercios de las 750 millones de hectáreas del trópico húmedo latinoamericano y caribeño son suelos ácidos y se descartan los suelos sin posibilidad de uso agrícola se llega a la conclusión que

la mayoría de los suelos latinoamericanos con vocación agrícola son suelos ácidos. La extensión geográfica de las principales limitaciones del suelo en la región se muestra en la Tabla I.2.

Tabla I.2.- Distribución espacial de las principales limitaciones del suelo en cinco zonas agroclimáticas de Latino América y el Caribe, (FAO, 1988).

Limitación	% REGIÓN					Total
	Trópico húmedo	Semi árido	Sabanas ácidas	Estepas	Tierras inundables	
Poco drenaje	11	13	4	3	100	25
Estrés de sequía	--	100	100	56	55	57
Poca retención de nutrientes	9	3	3	--	21	60
<b>Toxicidad de aluminio</b>	<b>69</b>	<b>29</b>	<b>69</b>	<b>34</b>	<b>21</b>	<b>60</b>
Ácido sin toxicidad de aluminio	7	23	32	8	--	15
Alta fijación de fósforo	50	22	46	24	--	41
Baja reserva de nutrientes (K)	72	35	69	32	1	60
Salinidad	--	--	--	--	6	1
Poca profundidad	13	15	21	11	11	17

En general, la limitación más extendida tanto en el trópico húmedo como en las sabanas ácidas es más química que física. La toxicidad alumínica se extiende aproximadamente por el 69 % del trópico húmedo y de las sabanas ácidas. Un porcentaje tan alto solo se debe al uso indiscriminado del criterio del « Aluminio intercambiable » de los análisis de rutina cuyos resultados son actualmente fuertemente cuestionados como lo veremos mas adelante. Uno de los objetivos del presente trabajo será justamente de discriminar mejor el

fenómeno muy general de acidificación de los suelos del de la toxicidad aluminica que afecta algunos cultivos en condiciones muy específicas.

### I.3.- Limitaciones y potencialidades de los suelos en Venezuela.

Estudios generales (Comerma y Paredes, 1978; Mogollón y Comerma, 1994) han analizado las principales limitaciones y potencialidades de las tierras en Venezuela. En este estudio se señala que el área con limitaciones por aridez abarca aproximadamente el 4 % de la superficie nacional y está ubicada en planicies de colinas de la costa norte de Venezuela, el valle de Quibor y sus alrededores en el estado Lara.

Por otro lado, el 44 % de Venezuela tiene limitaciones de excesivo relieve ubicados en la cordillera andina, cordillera de la costa y la región montañosa del sur del país. Por lo tanto se debe aproximadamente duplicar el susodicho 4% para llegar cerca de 10%. Sin embargo este porcentaje queda muy debajo del anunciado 69% de toxicidad aluminica atribuido para las sabanas ácidas y el trópico húmedo. Tales contradicciones subrayan la necesidad de redefinición del fenómeno de acidez y acidificación de los suelos.

### I.4.- La acidez del suelo.

La acidez del suelo es difícil de caracterizar de manera simple (Sánchez, 1976; Gillman, 1991) y el concepto mismo ha suscitado un sin número de discusiones sobre su significado en el dominio de la fisicoquímica de suelos (Sparks, 1984). Por otro lado, los valores de *pH* medidos de manera muy diferente (Dolling y Ritchie, 1985; Ritchie 1989; Gillman 1991), dificultan el

establecer un concepto el cual es una representación simplificada de una realidad compleja (Mengel y Kirkby, 1982; Chamayou y Legros 1989; Ritchie 1989).

La importancia del problema genera actualmente mucho interés como lo demuestran los trabajos recientes (Robson, 1989; Brady, 1990; Van Lierop, 1990; Gillman, 1991; Ulrich y Summer, 1991).

La acidez del suelo puede definirse de manera general como la concentración de protones en la solución de suelo y en la superficie de los coloides orgánicos y minerales que son susceptibles de pasar en solución (Fallavier, 1995).

#### I.4.1.- Formulación de la acidez del suelo.

Para caracterizar las condiciones ácidas o alcalinas en un suelo se aplican las teorías de Arrhenius y Bronsted en combinación. En suelos ácidos se impone la presencia de protones más que de oxidrilos y en suelos alcalinos es todo lo contrario. Para caracterizar estas condiciones se usa el término “ $pH$  del suelo”. El término  $pH$  fue introducido por Sorensen en 1909 y se define como (Butler, 1964; Tan, 1993):

$$pH = \log 1/AH^+ = -\log AH^+$$

donde  $AH^+$  representa la actividad de los iones hidrógeno. Sin embargo, frecuentemente es más conveniente usar la concentración de iones  $H^+$  en lugar de la actividad y la ecuación anterior se convierte en:

$$pH = \log 1/[H^+] = -\log [H^+]$$

#### I.4.2.- Clasificación del suelo de acuerdo al valor del pH.

Sobre la base de los grados relativos de acidez o de alcalinidad, la reacción del suelo se puede clasificar de manera general en varios tipos los cuales se muestran en la Tabla I.3.

Estos grados de clasificación pueden ir desde reacciones extremadamente ácida para suelos con pH menor de 4, pasando por la neutralidad, pH igual a 7 hasta reacción extremadamente alcalina para suelos con pH superior a 10 (Tan, 1996; Brady, 1974).

Para los suelos neutros, se aceptaba hasta hace unos pocos años el hecho de que estos suelos son los que presentan un pH de 7 sin embargo, en nuestros días ya está establecido que un suelo neutro puede ser definido por un rango de pH más que por un valor definido (Casanova, 1991).

Tabla I.3.- Calificativos para la acidez del suelo según los sistemas americano (SSSA, 1987) y francés (RPF, 1992).

Nr.	SSSA (1987)	pH <sub>agua</sub>	RPF (1992)	pH <sub>agua</sub>
1	extremadamente ácido	< 4.5	hiper ácido	< 3.5
2	muy fuertemente ácido	4.5 - 5.0	muy ácido	3.5 - 4.2
3	fuertemente ácido	5.1 - 5.5	ácido	4.2 - 5.0
4	moderadamente ácido	5.6 - 6.0	poco ácido	5.0 - 6.5
5	ligeramente ácido	6.1 - 6.5	neutro	6.5 - 7.5
6	neutro	6.6 - 7.3		

#### I.4.3.- Formas y tipos de acidez en el suelo.

Las formas más importantes de acidez en el suelo son (Thomas y Hargrove, 1984; McBride, 1994):

- a) Ácidos orgánicos que generan acidez por disociación:

- b) Organoaluminio complejos que liberan acidez por hidrólisis
- c)  $H^+$  y  $Al^{+3}$  intercambiables liberados como acidez por intercambio catiónico e hidrólisis
- d) Formas de acidez no intercambiables en los minerales

La última forma de acidez se puede manifestar a valores de *pH* bajos sobre la superficie de minerales de carga variable como óxidos de aluminio y de hierro o polímeros hidroxialuminosos e hidroxido ferrosos absorbidos sobre las arcillas (Fallavier, 1995).

La acidez total del suelo (acidez titulable) comprende todas las otras formas de acidez. La acidez activa está representada por toda la acidez titulable asociada con la solución de suelo, es decir la concentración de protones y iones  $Al^{+3}$  libres en dicha solución (McBride, 1994; van Breemen, 1991). Esta acidez expresa el valor del *pH* del suelo y es a la cual reacciona el crecimiento de las plantas sin embargo, es solo « **la parte visible del iceberg** » (Brady, 1990).

La parte escondida del iceberg está representada por la acidez de reserva, la cual es toda la acidez titulable que está asociada con la fase sólida del mismo. A su vez esta acidez está representada por la acidez potencial o intercambiable y la acidez no intercambiable. La primera comprende la concentración de protones y aluminio que se encuentran en posición de intercambio en el complejo absorbente del suelo, el cual es el conjunto de partículas de alta dispersión que poseen características de absorción por intercambio iónico y está compuesto por lo general por coloides orgánicos y minerales (Yagodin, 1986).

Esta forma de acidez está asociada con aluminio acomplejado orgánicamente, grupos ácidos en el humus fácilmente disociables y iones  $Al^{+3}$  retenidos por las arcillas en los sitios de intercambio. Esta misma está compuesta predominantemente por  $Al^{+3}$  intercambiable en suelos minerales o por  $H^{+}$  intercambiable en suelos orgánicos (McBride 1994). Los iones  $H^{+}$  y  $Al^{+3}$  absorbidos en el complejo de intercambio catiónico son desplazados en solución por una sal neutra concentrada como  $KCl\ 1M$  (Tan, 1996).

La segunda forma de acidez está asociada a grupos ácidos débiles en el humus, aluminio acomplejado orgánicamente y cationes hidroxaluminosos fuertemente retenidos en la superficie de los minerales. A diferencia de la acidez activa, los iones  $H^{+}$  y  $Al^{+3}$  que conforman la acidez no intercambiable no son desplazables en solución por una sal neutra concentrada,  $KCl\ 1M$ , o en el mejor de los casos si lo son pero es un proceso sumamente lento.

#### I.4.4.- Capacidad Buffer del suelo.

Químicamente hablando, una solución buffer se define como aquella solución que se resiste al cambio de  $pH$  por la adición de ácido o base (Butler, 1964). Las soluciones buffer contienen compuestos que reaccionan tanto con el ácido como con la base de manera que la concentración de protones en la solución permanece constante.

En los suelos, las fracciones arcillosa y húmica actúan como un sistema buffer. El complejo intercambiador de cationes crea el desarrollo tanto de la acidez potencial como de la acidez activa las cuales mantienen entre si un estrecho equilibrio. Si la concentración de protones en la solución de suelo

(acidez activa) es neutralizada por el aporte de cal, entonces la acidez potencial liberará iones  $H^+$  intercambiables hacia la solución del suelo con el fin de restaurar el equilibrio de manera que no ocurren cambios en la reacción del suelo hasta que la reserva de protones se haya acabado (Tan, 1993).

La magnitud de la acidez potencial por lo general excede bastante a la de la acidez activa. En suelos arenosos, la acidez de reserva es aproximadamente 1000 veces mayor que la acidez activa pero en suelos arcillosos ricos en materia orgánica la acidez de reserva puede ser de 50000 a 100000 veces mayor que la acidez activa (Brady, 1974).

La capacidad buffer se define como (Bruckert y Rouiller, 1982):

$$\beta_{\text{suelo}}^{Ci} = dCi / dpH$$

donde  $\beta$ , en  $cmol_c$  por unidad de  $pH$ , expresa la variación del  $pH$  de suelo como una función de la adición de  $dCi$   $cmol_c$  de ácido ( $dCA$ ) o de base ( $dCB$ ) por litro de solución.

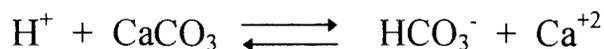
#### I.4.4.1.- Mecanismos Buffer del suelo.

Existen numerosos mecanismos involucrados para la regulación del  $pH$  del suelo (McBride, 1994; Bruckert y Rouiller, 1982).

##### a) Sistema buffer de carbonato mineral.

Los carbonatos minerales en el suelo como los carbonatos de calcio y magnesio, son la reserva alcalina que puede neutralizar la acidez natural del suelo (ácido carbónico y ácidos orgánicos) o la introducida como polución

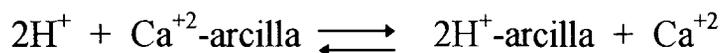
(lluvia ácida). Las reacciones de neutralización generan sales de bicarbonato como por ejemplo:



Esta reacción combinada con el frecuente lavado de las sales de bicarbonato de la superficie del suelo hace decaer lentamente la capacidad buffer de este sistema y el *pH* termina por bajar. Sin embargo, la capacidad buffer del sistema carbonato en muchos suelos calcáreos es muy grande y tomaría siglos para que las adiciones ácidas tengan un efecto sobre el *pH*

b) Sistema buffer por intercambio de cationes básicos.

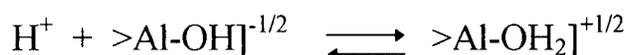
Los suelos cuyos valores de *pH* están comprendidos entre 5.5 y 7.0 no contienen carbonatos libres pero todavía pueden compensar la adición de cationes ácidos como  $\text{H}^+$  y  $\text{Al}^{+3}$  por la sustitución de cationes básicos del complejo de intercambio o de la materia orgánica, por ejemplo:



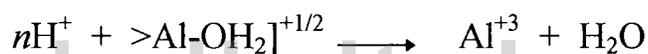
La capacidad de este mecanismo para compensar depende de la cantidad de cationes básicos intercambiables en el suelo. Comparando suelos con el mismo *pH*, el suelo que tenga mayor contenido tanto de materia orgánica como de arcilla posee la mayor capacidad compensatoria por este mecanismo.

c) Sistema buffer por descomposición de aluminosilicatos.

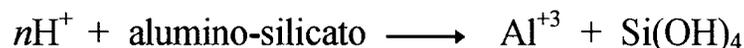
En suelos con valores de  $pH$  por debajo de 5.5, las superficies de carga variable de los silicatos así como sus bordes aceptan protones para generar sitios de intercambio aniónico. Por ejemplo en los sitios de aluminio:



Este mecanismo solo es capaz de acomodar una concentración superficial finita de protones absorbidos antes de que la disolución del mineral comience:



En general, minerales de gran superficie como la arcillas silicatadas inter-estratificadas y amorfas como el alofán se disuelven rápidamente en los ácidos fuertes del suelo:



En estas reacciones, parte de la acidez se consume en el rompimiento de los enlaces Si-O-Si y Al-OH-AL, así como otros enlaces en el mineral. El producto de esta reacción, el ácido monosilícico, es soluble y por lo tanto es lavado de la superficie del suelo. Al mismo tiempo, parte de la acidez se

acumula en el suelo bajo formas más tóxicas, como aluminio soluble e intercambiable.

La disolución de minerales primarios es también un mecanismo buffer potencial debido a que los silicatos primarios son, en efecto, sales alcalinas insolubles de aniones silicatados. Sin embargo, la tendencia de los minerales primarios a tener un gran tamaño de partícula limita su velocidad de reacción con los ácidos. Reacciones como la descomposición de feldespatos según:



podrían en teoría, neutralizar la acidez sin la liberación de  $\text{Al}^{+3}$ , pero la reacción anterior es mucho más rápida. En consecuencia, en suelos ácidos con un contenido apreciable de arcilla generalmente son liberados iones  $\text{Al}^{+3}$  hacia la solución por la adición de compuestos acidificantes y la descomposición de la arcilla predomina sobre la disolución de minerales primarios.

De las anteriores relaciones podemos concluir que los suelos con una baja capacidad buffer pueden disminuir su  $p\text{H}$  más fácilmente cuando están expuestos a factores acidificantes, debido a una falta de carbonatos, arcilla o de materia orgánica.

### I.5.- Capacidad de Neutralización Ácida, CNA, vs $pH$ como índice de fertilidad y acidificación del suelo.

El  $pH$  del suelo se relaciona comúnmente con los niveles de disponibilidad de los nutrientes mayoritarios como calcio, magnesio y potasio, así como con la disponibilidad de ciertos micronutrientes como molibdeno, zinc, boro y el mismo puede ser utilizado para una predicción aproximada de la toxicidad del aluminio, manganeso y de iones hidrógeno.

En la mayoría de los suelos, las plantas pueden alcanzar su máximo crecimiento en el rango de  $pH$  entre 5.0 y 7.0 y los efectos de toxicidad y deficiencia de nutrientes son críticos solamente fuera de este rango, así pues que el  $pH$  es un índice de fertilidad útil y su conocimiento ayuda a predecir a grosso modo las condiciones del suelo.

De una manera general, el  $pH$  del suelo influencia la solubilidad de los elementos nutritivos y por lo tanto, su disponibilidad para las plantas como lo ilustra la Figura I.2. El ancho de la banda indica la disponibilidad potencial y no la cantidad presente del elemento. De la figura se observa que los valores óptimos de  $pH$  para la solubilidad de la mayoría de los elementos están comprendidos entre 5.5 y 6.5 (Mengel y Kirkby, 1978; Boyer, 1982; Callot et al, 1982; Chamayou y Legros, 1989; Gillman, 1991). Un  $pH$  inferior a 5.5 es considerado como perjudicial para los cultivos y todos los autores están de acuerdo que por debajo de este valor de  $pH$  es necesaria la aplicación de una corrección de la acidez.

Ahora bien, el fenómeno de acidificación de un suelo se puede caracterizar tanto por la cantidad de ácido aportado como por el  $pH$  sin

embargo, el valor del  $pH$  no cambia de una manera sencilla con la cantidad de protones aportados debido a la acción buffer del suelo en ciertos rangos de  $pH$ . De la misma manera, la adición rápida de protones puede bajar el valor del  $pH$  más rápido que una adición lenta debido a la lentitud de las reacciones buffer.

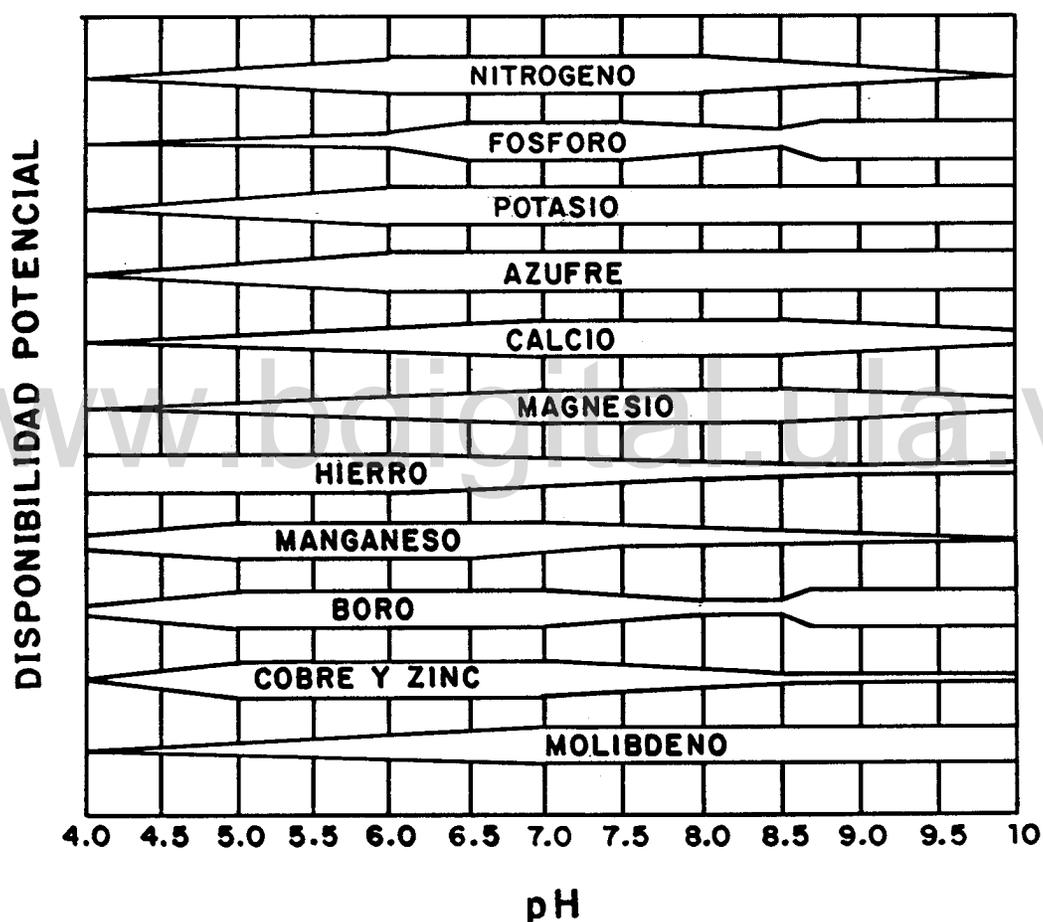
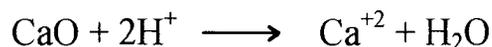


Figura I.1.- Disponibilidad potencial de nutrientes en el suelo en función del valor del  $pH$ .

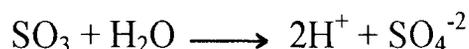
Debido entonces a que el  $pH$  del suelo no puede establecerse de una manera sencilla a partir de la cantidad de protones (u oxidrilos) aportados, no puede ser un parámetro conveniente para definir la acidificación del suelo. Por lo tanto, el fenómeno de acidificación de un suelo se expresa mejor a través de los cambios en la **Capacidad de Neutralización de los Ácidos, CNA**, del sistema suelo, la cual está representada por las reservas de elementos básicos en el mismo (van Breemen). Por lo tanto, la acidificación de un suelo debe ser definida en función de la remoción de componentes básicos como el calcio, magnesio y potasio.

La CNA del suelo total, CNA(S), resulta de las contribuciones de la fase sólida, CNA(s) y de la fase acuosa, CNA(ac) sin embargo, por lo general la CNA(ac) es cuantitativamente despreciable debido a que la fase acuosa representa un porcentaje pequeño en comparación con la fase sólida.

La CNA(s) es igual a la cantidad de componentes básicos sólidos menos la cantidad de componentes ácidos. Estos componentes ácidos o básicos los definimos de acuerdo al  $pH$  de referencia establecido. Por ejemplo, a  $pH$  5, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O Na<sub>2</sub>O FeO y NH<sub>3</sub> son componentes básicos de acuerdo a la reacción:



y SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y HCl son componentes ácidos de acuerdo a la reacción:



De esta manera la CNA puede definirse a través de la relación:



Los componentes de la relación anterior pueden estar presentes tanto en forma cristalina, amorfa o absorbidos en el complejo de intercambio, tomando en cuenta por su puesto que sus tiempos de reacción son bastante diferentes. En la práctica agrícola la más importante es la fase absorbida en el complejo de intercambio.

De manera práctica, todo proceso de acidificación o alcalinización puede ser visto como la consecuencia de: 1) aporte ácidos o alcalinos, 2) producción interna de ácidos o bases, 3) efecto de la asimilación de la biomasa y 4) procesos de oxidación-reducción.

## I.6.- Fuentes de acidificación de los suelos.

### I.6.1.- Fuentes naturales.

En áreas que permanecen no afectadas por la contaminación industrial, la acidificación del suelo es producida principalmente por la liberación de protones durante la oxidación de compuestos de carbono, azufre y nitrógeno en el mismo (Bolan, 1991; Breeuwsma y de Vries, 1984; van Breemen, 1983), así como por la lixiviación causada por régimen alto de lluvia (Tamhane et al, 1978; Fassbender, 1980; Benites, 1990).

La acidificación natural de un suelo se produce en primer lugar gracias a procesos de transferencia de protones que involucran a la planta, los microorganismos del suelo, la solución del suelo y los minerales, entre otros factores (Schwarz, 1987). Especies químicas donadores de protones se producen y se consumen en los procesos bioquímicos que ocurren en el suelo.

La microflora influye sobre el  $pH$  del suelo a través de los intermediarios metabólicos que pueden ser acidificantes como ácidos minerales y orgánicos. Si la producción de estas sustancias es abundante y si el poder tampón del suelo es débil, las modificaciones de  $pH$  pueden alcanzar hasta varias unidades.

Por otro lado, los suelos que se forman en climas húmedos tienden a acidificarse paulatinamente. En efecto, los suelos ácidos son comunes en todas las regiones donde la evapotranspiración es menor que la precipitación y esta última es lo suficientemente alta como para lixiviar cantidades apreciables de cationes básicos intercambiables. Así, los suelos de las áreas tropicales húmedas presentan procesos de acidificación progresiva. (van Breemen, 1983; Helyar et al, 1990; McBride 1994).

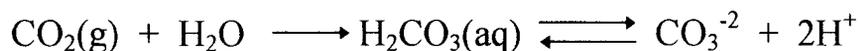
#### 1.6.2.- Principales donadores de protones en el suelo.

##### a) El Agua:

El agua pura es una fuente de protones capaz de afectar las reacciones naturales; aunque su constante de disociación es bastante baja,  $pK_a = 14$ , es

sabido que la reacción del agua con los minerales del suelo es inevitable (Keller 1957), aún a bajas temperaturas (Ugolini y Anderson, 1973).

Por otro lado, el agua en el medio ambiente no es pura sino que contiene gases y ácidos disueltos (Charson y Rodhe, 1982; Baedecker y Reddy, 1993), de manera que reacciones hidrolíticas con agua pura están limitadas solamente a condiciones de laboratorio. El agua de lluvia contiene cierta cantidad de CO<sub>2</sub> disuelto lo que conlleva a la formación de ácido carbónico según: (Kern, 1960; O'Neill 1993)



b) El ácido carbónico:

En el suelo se forma bióxido de carbono constantemente debido al proceso de descomposición de la materia orgánica. La presión parcial del mismo en la atmósfera del suelo puede ser hasta 400 veces más grande que en el aire (Ugolini y Sletten, 1991). El CO<sub>2</sub> reacciona con el agua del suelo para formar ácido carbónico que puede disociarse liberando protones, por lo que este representa una fuente importante de acidez (Tisdale et al, 1985; Helyar y Porter, 1989; Poss et al, 1995). La reacción general puede expresarse como:



La concentración del ácido carbónico depende de la presión parcial del CO<sub>2</sub> tal como lo expresa la ley de Henry dada por la siguiente ecuación:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{aq}} = K_{\text{H}} P_{\text{CO}_2}$$

donde  $K_{\text{H}}$  es la constante de Henry la cual tiene un valor específico para cada gas. Para el  $\text{CO}_2$  el valor de la constante es de  $10^{-1.41}$  a  $25^\circ\text{C}$  (McBride 1994).

Para el caso de agua en la atmósfera, la concentración del  $\text{CO}_2$  disuelto, está determinada por la presión parcial del mismo en la atmósfera. La concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera es de 350 ppm en volumen, lo cual es una presión parcial de  $3.5 \times 10^{-4}$  atm. De acuerdo a la ley de Henry:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-1.41} \times 3.5 \times 10^{-4} = 1.36 \times 10^{-5} \text{ M}$$

En este ejemplo estamos asumiendo que la presión parcial del  $\text{CO}_2$  en el aire es de  $3.5 \times 10^{-4}$  atm. aproximadamente sin embargo, en la atmósfera del suelo esta presión puede ser mucho mayor a causa de la actividad biológica. El valor del  $pK_a$  para la primera disociación del ácido carbónico es de 6.35 a  $25^\circ\text{C}$  (Lurie, 1975; Butler, 1964) y basado en esta información se puede calcular que el agua de lluvia en equilibrio con el  $\text{CO}_2$  atmosférico tiene un valor de 5.6. En la atmósfera del suelo, la presión parcial del  $\text{CO}_2$  puede ser hasta 400 veces mayor que en el aire (Holland, 1978) y por lo tanto los valores de  $p\text{H}$  pueden ser muy inferiores al  $p\text{H}$  del agua de lluvia. Los valores de  $p\text{H}$  esperados para varias concentraciones de  $\text{CO}_2$  en el aire edáfico y en la solución de suelo se muestran en la Tabla I.4 (Yágodin, 1986).

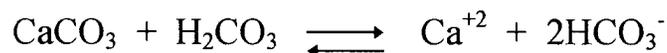
Es evidente que el ácido carbónico en el suelo puede llevar el valor del  $p\text{H}$  a valores moderadamente ácidos ya que cuanto más alta sea la

concentración del CO<sub>2</sub> en el aire edáfico más se disolverá en el agua del suelo y tanto más se acidificará la solución del suelo. En consecuencia, en ausencia de donadores fuertes de protones, el pH de la solución del suelo debe estar controlado por el equilibrio del ácido carbónico.

Tabla I.4.- Valor de pH según la concentración de CO<sub>2</sub> en el aire edáfico.

CO <sub>2</sub> en el aire % V	[CO <sub>2</sub> ] Soln. Suelo ppm	pH soln.
0.03	0.5	5.7
0.30	5.4	5.2
1.00	17.9	4.9
3.00	54.0	4.7
10.00	178.7	4.5
100.00	1787.0	3.9

La acción solvente del ácido carbónico sobre los constituyentes minerales del suelo se observa en la disolución de la piedra caliza o carbonato de calcio (Holland, 1978; Stumm y Morgan 1981; Ugolini y Sletten 1991). La disolución del CaCO<sub>3</sub> está regulada por un número de reacciones que pueden ser simplificadas como:



A medida que se incrementa la presión de CO<sub>2</sub> en la atmósfera edáfica, el equilibrio anterior se desplaza hacia la derecha y por lo tanto se incrementa la remoción de Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> por lavado. Así, los efectos a largo plazo de este ácido son responsables de la remoción de grandes cantidades de bases por medio de la disolución o percolación. Los cationes básicos son desplazados de

los sitios de intercambio del complejo absorbente por acción del ácido carbónico y luego son lavados como sales de bicarbonato (McBride 1994).



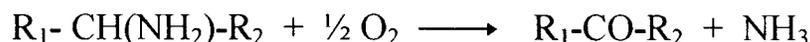
Esta reacción también es favorecida por altos niveles de  $\text{CO}_2$  en el aire del suelo el cual puede contener entre el 1 y el 5 % de  $\text{CO}_2$  en volumen, comparado con el solo 0.03 % de la atmósfera.

La acción acidificante del ácido carbónico no es tan importante en suelos fuertemente ácidos,  $\text{pH} < 5$ , debido a que el ácido carbónico, así como los ácidos débiles orgánicos, no se disocian a valores de  $\text{pH}$  bajos. De manera que la acidificación acumulada en el suelo bajo este tipo de mecanismo es importante solo a valores de  $\text{pH}$  mayores que 5.

#### c) El ácido nítrico:

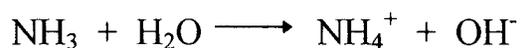
Este es un ácido mineral fuerte con un  $\text{pKa} = -1$ , lo que lo hace un potente donador de protones. El mismo se puede encontrar en muchos suelos debido al proceso de nitrificación el cual se produce gracias a organismos como los nitrosomas y las nitrobacterias (Ochiai, 1992; Ugolini y Sletten 1991; McBride 1994). Así, el amonio y los compuestos orgánicos formadores de amonio son potencialmente acidificantes ya que la nitrificación biológica genera acidez .

El primer paso en la descomposición del nitrógeno orgánico se describe por el proceso de desaminación enzimática (Conyers et al, 1995; Bolan et al, 1991):

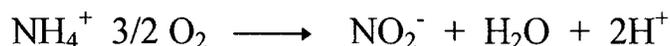


donde  $R_1$  y  $R_2$  representan grupos orgánicos.

La hidrólisis del  $NH_3$  es una reacción que produce alcalinidad:



El amonio producido es oxidado a nitrato por los microorganismos (nitrosomas y nitrobacterias) en el proceso denominado nitrificación (Ochiai, 1992) y el cual involucra dos pasos (Conyers et al, 1995). El primero de ellos se denomina la nitrosificación y es donde se oxida el amonio a nitrito:



El segundo paso representa la nitrificación propiamente dicha y consiste en la subsecuente oxidación del nitrito a nitrato:



La reacción neta puede ser expresada como:



La conversión del nitrógeno orgánico a nitrógeno amoniacal es lenta y controla la velocidad del proceso, las conversiones subsiguientes son más rápidas (Russel, 1980). En suelos bien aireados las oxidaciones a nitrito y nitrato son aún más rápidas y se produce acumulación de nitratos. De esta manera, dependiendo de las velocidades relativas de mineralización y nitrificación, esta secuencia de reacciones del ciclo del nitrógeno pueden hacer que el suelo se alcalinize, se acidifique o simplemente no ocurra ningún cambio en el *pH* del mismo (Conyers et al, 1995). Por otro lado, la importancia de esta acidificación depende no solo del poder tampón del suelo, sino también de la actividad de la microflora nitrificante (Bramley y White, 1990), la naturaleza del nitrógeno amoniacal y de la concentración de los compuestos amoniacales. Igualmente, la actividad de la microflora nitrificante es función no solamente de la riqueza del suelo en sustrato amoniacal, sino también en gran medida del tipo de suelo, y su *pH*, de la aireación, presencia de sustancias tóxicas para las bacterias etc. (Vitousec y Matson, 1988).

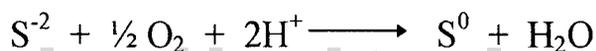
d) El ácido sulfúrico:

Al igual que el ácido nítrico, el ácido sulfúrico es un ácido mineral fuerte con un *pKa* = -3. Este ácido se puede formar en los suelos cuando el azufre elemental o sus formas reducidas son oxidadas por los microorganismos, como tiobacilus sp (Ochiai,1992). Durante la descomposición y mineralización de compuestos orgánicos azufrados se forman sulfuros junto con otras especies

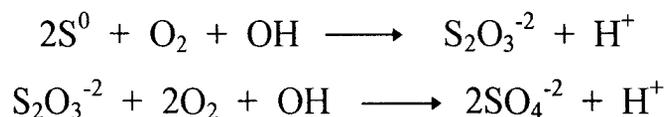
que no son oxidadas completamente como azufre elemental, tiosulfatos, politionatos, etc y estas formas reducidas son oxidadas dando lugar a la formación de ácido sulfúrico (Conyers et al, 1995; Kennedy, 1992).



El azufre reducido como  $\text{H}_2\text{S}$  es un ácido débil ( $pK_a = 7$ ), a diferencia del azufre oxidado, y por lo tanto no contribuye directamente a la acidificación sin embargo, en presencia de suficiente oxígeno el azufre reducido es oxidado a ácido sulfúrico.



Los microorganismos pueden entonces oxidar el azufre elemental :

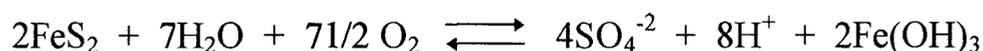


En estos dos últimos pasos, 2 moles de base son consumidos y dos moles de ácidos son producidos por cada 2 moles de azufre. De esta manera, la reacción global de oxidación del  $\text{S}^{-2}$  a  $\text{S}^{+6}$  produce 2 mol  $\text{H}^+$  por mol de S.

Los tiobacilos denitrificantes se desarrollan en ambiente anaeróbico a condición de disponer de cantidad suficiente de nitratos (Dommergues y Mangelot, 1970). La reacción que tiene lugar es:



La oxidación de algunos compuestos de azufre como sulfuros o sulfitos puede ocurrir por vía química. En el caso del drenaje de pantanos, tierras inundadas o lagunas que contienen pirita ( $FeS_2$ ), la oxidación de la pirita produce sulfato férrico que se hidroliza produciendo óxido de hierro y ácido sulfúrico. Igualmente después de una hidrólisis completa, la pirita libera hidróxido de hierro y ácido sulfúrico (Thomas y Hargrove, 1984; van Breemen, 1982; Duchaufour, 1982; Carson et al, 1982; McBride 1994).



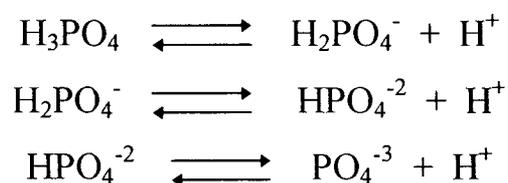
Este proceso de acidificación es importante en suelos sulfato ácidos, los cuales en Venezuela ocupan un área extensa al este del país. Como ejemplo están los suelos inundados del Delta del Orinoco donde el  $pH$  del suelo tiene un valor de 3 a nivel de superficie y de 2.7 a los 40 cm de profundidad. Igualmente en la Costa Oriental del Lago donde el  $pH$  del suelo ha llegado hasta valores de 2.8 (Casanova, 1991).

Igualmente, cuando formas oxidadas de azufre como  $SO_3(s)$  son lavados o lixiviados del suelo se produce ácido sulfúrico:



e) El ácido fosfórico:

Este es un ácido moderadamente fuerte en su primera disociación con un  $pK_{a1} = 2,1$ . Los ortofosfatos son la forma más estable en el suelo y pueden disociarse según:



En el rango normal de  $pH$  de los suelos, las especies dominantes son  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Durante la mineralización de la materia orgánica fosfatada se pueden liberar aniones fosfato y protones según la reacción:



f) Compuestos orgánicos:

La materia orgánica del suelo consiste de organismos que viven tanto dentro de él como sobre él (biomasa) y un gran número de compuestos derivados de estos organismos durante o después de su vida (necromasa). Numerosos compuestos han sido aislados (Flaig, 1971; Thomas y Hargrove, 1984; Swift y Woomeer, 1993; Chotte et al, 1993; Feller, 1993).

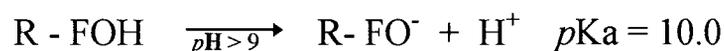
Los ácidos orgánicos son una fuente importante de protones en el suelo. Los grupos funcionales ácidos como carboxilatos y fenolatos son capaces de formar complejos solubles con los metales lo que facilita la acidificación por lixiviación. Igualmente compuestos polifuncionales orgánicos como los ácidos

húmicos y fúlvicos pueden utilizar grupos carboxilatos y fenolatos para formar quelatos fuertes con los metales polivalentes.

Tanto las características de ácido como las de agente quelante son de importancia para el medio y la migración de cationes. La carga característica de las sustancias húmicas dependen del grado de disociación de los grupos carboxílicos e hidroxifenólicos. A  $pH < 3$  la disociación de los grupos funcionales mencionados anteriormente es suprimida y las moléculas húmicas se comportan como un polímero sin carga sin embargo a  $pH$  superiores a 3 y hasta 9 la disociación de los grupos carboxílicos tiene lugar (Posner, 1964; Tan, 1986; Tan 1993):



y a  $pH > 9$  los grupos hidroxifenólicos se encuentran disociados:



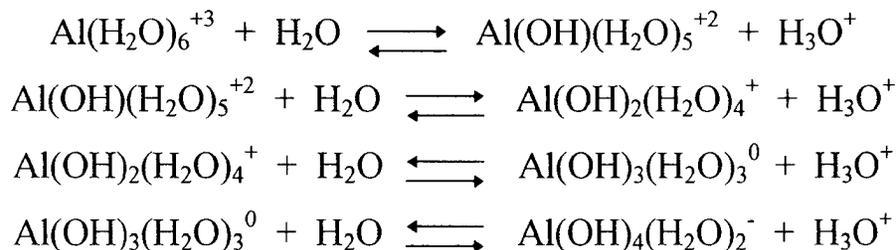
Debido a esto las moléculas húmicas, a  $pH$  mayores que 3, se comportan como un polielectrolito cargado negativamente que puede tener propiedades quelantes favoreciendo las reacciones de acomplejación y quelación entre los metales y la molécula húmica. Las reacciones de adsorción y de complejación pueden tener lugar por medio de un puente con el metal o la molécula de agua (Tan 1993). Esto es lo que sucede en las reacciones de

interacción entre la materia húmica y la arcilla donde una molécula de agua o el metal actúan como un puente entre el ligando orgánico y la micela de arcilla.

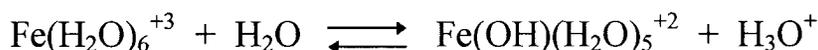
g) Metales polivalentes:

En términos de la teoría de Bronsted, las formas hidratadas de los iones de metales como aluminio, hierro, zinc, Cobre, magnesio, manganeso, etc. son considerados como ácidos polipróticos que se ionizan en varios pasos (Guillet y Souchier, 1979; Cotton y Wilkinson, 1978). De estos solo el  $\text{Al}^{+3}$  y el  $\text{Fe}^{+3}$  contribuyen significativamente a la acidez del suelo a través de sus hidrólisis. Por ejemplo, el ion  $\text{Al}^{+3}$  se encuentra esencialmente coordinado con 6 moléculas de agua,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ . Este aparece bajo la forma intercambiable en el complejo absorbente en medio ácido por una acidólisis de los minerales arcillosos; el aluminio es liberado de las estructuras cristalinas y pasa a los sitios de intercambio del complejo absorbente.

El aluminio liberado sufre un proceso de hidrólisis dando como resultado complejos monoméricos y poliméricos hidroxialuminosos con producción de protones que contribuyen al proceso de acidificación del suelo (Thomas y Hargrove, 1984; Fallavier, 1995). A  $\text{pH} < 5$  el ion  $\text{Al}^{+3}$  es reemplazado progresivamente por iones hidroxialuminosos hasta que el  $\text{pH}$  sobrepasa el valor de 5 cuando el hidróxido de aluminio precipita, luego si el  $\text{pH}$  continua subiendo este hidróxido insoluble se solubiliza a  $\text{pH} > 8$  como anión aluminato (Lindsay, 1979; Tisdale et al, 1985; McBride, 1994; Tan 1993). Las reacciones siguientes ilustran los pasos de esta hidrólisis progresiva a  $\text{pH}$  creciente.



Los  $pK_a$  de estas reacciones son (McBride 1994):  $pK_{a1} = 4.97$ ,  $pK_{a2} = 4.93$ ,  $pK_{a3} = 5.7$ ,  $pK_{a4} = 7.4$  respectivamente. A medida que la acidez disminuye, se van formando hidroxicomplejos de mayor grado hasta que eventualmente precipita el hidróxido insoluble. A valores de  $pH$  por debajo de 4.7 el ion  $\text{Al}^{+3}$  es el predominante, mientras que el  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  es la principal especie entre  $pH$  4.7 y 6.5. Entre  $pH$  6.5 y 8.0, el  $\text{Al}(\text{OH})_3^0$  es la mayor especie y el  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  prevalece a valores de  $pH$  superiores a 8.0. (Tisdale et al, 1985; Kinraide, 1991; Furrer, 1993). De manera similar, el hierro puede comportarse como donador de protones cuando sufre un proceso de hidrólisis de acuerdo a la reacción:



Aunque esta reacción es más acidificante,  $pK_{a1} = 2.19$ , que la correspondiente hidrólisis para el aluminio, la acidez que se desarrolla es tamponada por las reacciones del aluminio (Tisdale et al, 1985). Así, la hidrólisis del hierro causa un efecto menor en el  $pH$  del suelo por lo menos hasta que las reservas de aluminio del suelo se hayan agotado substancialmente. Finalmente, al igual que el aluminio, la hidrólisis resulta en

el hidróxido de hierro insoluble  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ . La existencia de las diferentes especies también depende del pH; el ion ferroso,  $\text{Fe}^{+2}$ , aparece en la solución a baja concentración a  $\text{pH} = 5$ , por el contrario el ion férrico,  $\text{Fe}^{+3}$ , intercambiable no existe sino a  $\text{pH} < 3$  el cual no es alcanzado en los suelos sino de manera excepcional. (Guillet y Souchier, 1979).

### I.6.3.- Procesos generadores de protones en el suelo.

Los procesos generadores de protones más significativos ocurren durante los ciclos del carbono, azufre y del nitrógeno. En el caso del ciclo de carbono los procesos generadores de protones más importantes son la disolución del  $\text{CO}_2$ , tal como lo mencionamos anteriormente y la síntesis así como la disociación de ácidos carboxílicos. En el caso del azufre, la mineralización y oxidación del azufre orgánico son procesos generadores de protones sin embargo, estos son balanceados por la asimilación de  $\text{S-SO}_4$  por las plantas y los microorganismos (deVries y Breeuwsma, 1987). Comúnmente, la cantidad de azufre que circula en un ciclo dentro de un ecosistema es un décimo de la cantidad de nitrógeno y entonces por lo general si el tiempo de retorno del azufre en un ciclo es similar al del nitrógeno este producirá diez veces menos la cantidad de protones provenientes del ciclo del nitrógeno.

La contribución de las diferentes fuentes de acidificación (o alcalinización) se puede establecer considerando el ciclo de cada nutriente involucrado. En este sentido es conveniente definir un grupo de compuestos de referencia y otro grupo de formas ácidas del mismo compuesto. Las transformaciones entre los compuestos del grupo de referencia no involucran ni

producción ni consumo de protones sin embargo, a partir del grupo de referencia se pueden formar compuestos potencialmente acidificantes. (Helyar y Porter, 1989). Por otro lado, para cada elemento pueden existir otras dos clases de compuestos: compuestos ácidos y compuestos alcalinos, los cuales están asociados con la liberación ácida o con el consumo de ácido cuando se forman a partir del estado de referencia.

Por convención, las pérdidas, ganancias o acumulación de los compuestos del estado de referencia por el ecosistema son neutrales, mientras que la ganancia de productos alcalinos así como las pérdidas y acumulación de productos ácidos acidifican el suelo. De manera similar, la ganancia de productos ácidos así como la pérdida o acumulación de productos alcalinos alcalinizan el suelo.

De esta forma, los flujos de los compuestos del estado de referencia pueden ser ignorados ya que el efecto neto acidificante, o alcalinizante, se obtiene midiendo los flujos y acumulación de los productos ácidos o alcalinos.

En el caso del nitrógeno, el grupo de referencia está representado por los compuestos:  $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NH_3$  y  $RNH_2$ . La producción de amonio, , desde el grupo de referencia, así como su acumulación, son procesos consumidores de protones. De la misma manera, la producción de nitratos a partir del estado de referencia, así como su acumulación y pérdida son procesos que producen protones.

Las reacciones hidrolíticas y de oxidación-reducción que involucran al aluminio y al manganeso pueden ser también consideradas ya que estas pueden afectar la variación temporal del  $pH$  del suelo.

La velocidad con que se acidifica un suelo puede ser establecida a través de diferentes acercamientos: un acercamiento histórico donde se realiza una comparación con un estado inicial o una muestra vecina que sigue una evolución paralela y un acercamiento actualístico el cual hace uso de balances de entrada y salida de protones en el suelo en un cierto tiempo (Helyar y Porter, 1989).

Así, el compartimiento protónico representa todos los protones del suelo tanto del complejo absorbente como de la solución de suelo y estas entradas y salidas de protones modifican este compartimiento en una cantidad igual a la cantidad de protones introducidas o sacadas. El cambio de  $pH$  es el producto del cambio en la cantidad de protones y la capacidad buffer del suelo ya que los cambios de protones en el sistema, representados por el  $pH$ , son menores que las ganancias o pérdidas absolutas debido justamente a esa capacidad buffer del sistema. El sistema elegido puede ser tanto el perfil del suelo completo como capas u horizontes individuales, la asimilación por las raíces se considera una salida o exportación del sistema y los residuos de cosecha una entrada o importación al sistema. Así, la velocidad de acidificación en cualquier capa del suelo se puede calcular adicionando todos los efectos de los diferentes componentes involucrados:

Ulrich, (1980) escribió una amplia síntesis sobre la producción y consumo de protones en el ecosistema. Más tarde, han sido publicados nuevos conceptos y detalles sobre el tema (van Breemen et al, 1983; Helyar y Porter, 1989). De manera general, los procesos que involucran la generación de protones durante el ciclo del nitrógeno pueden ser agrupados en dos categorías

principales (Bolan et la 1991): procesos inducidos por las plantas y procesos inducidos por el suelo. Entre los primeros está la asimilación de las diferentes formas de nitrógeno por las plantas, mientras que los últimos comprenden la nitrificación, volatilización de amonio etc. En la Figura I.2 se muestra el ciclo del nitrógeno en el ecosistema suelo planta.

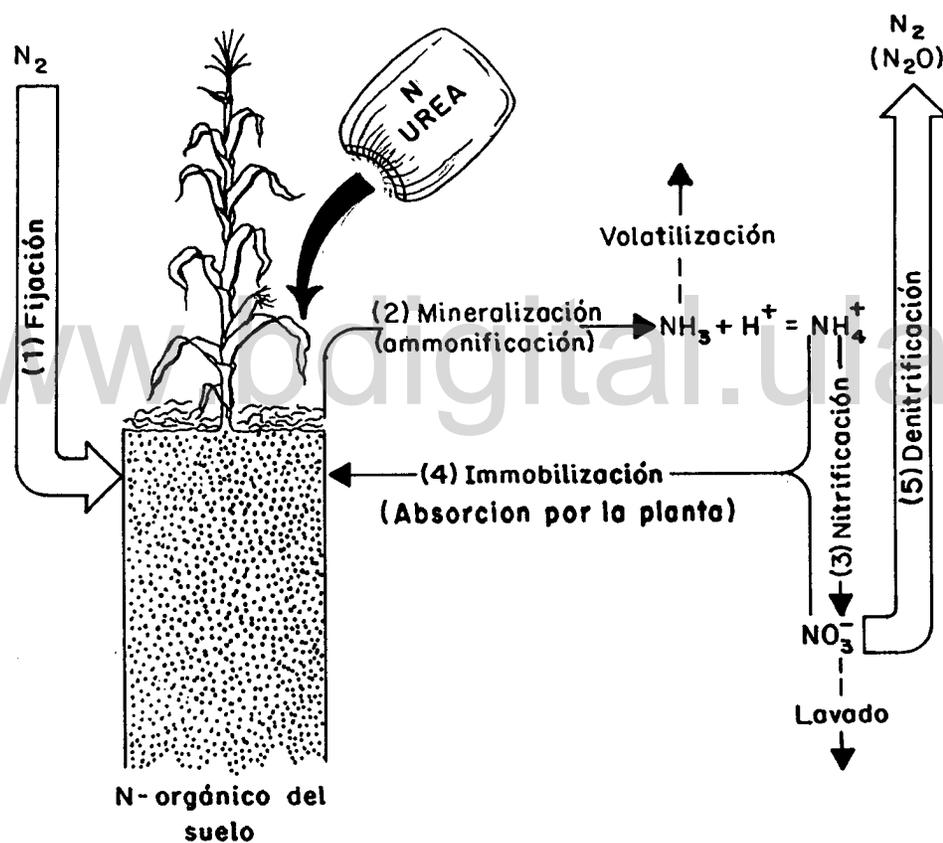


Figura I.2.- Principales procesos durante el ciclo del nitrógeno.

### I.6.3.1.- Procesos inducidos por la planta.

#### a) La asimilación de nutrientes:

Las plantas, por medio de las raíces, remueven del suelo los nutrientes en la forma de cationes como  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  etc así como aniones como  $PO_4^{-3}$ ,  $SO_4^{-2}$ ,  $NO_3^-$ , etc.

La asimilación catiónica por las plantas (y los microorganismos) debe satisfacer el principio de la electroneutralidad y por lo tanto el proceso debe ir acompañado de la liberación de protones de las raíces (y de los microorganismos) hacia el medio (Ugolini y Sletten, 1991; McBride, 1994; Haynes, 1983) según la reacción:



donde  $M^+$  representa una especie catiónica como las mencionadas anteriormente. Por el contrario, la asimilación de aniones produce una exudación de iones  $OH^-$  y  $HCO_3^-$  por las raíces hacia el medio.

En el caso del nitrógeno, la planta lo toma bajo tres formas principales: como anión  $NO_3^-$ , como catión  $NH_4^+$  o como molécula neutra  $N_2$  (fijación de nitrógeno). Dependiendo de la forma tomada y del mecanismo de asimilación de la planta puede aparecer un exceso de cationes o de aniones (Haynes, 1983; Hershey, 1992; Arnold, 1992) de manera que para mantener el balance de cargas durante el proceso se liberan iones  $H^+$  u  $OH^-$  al medio exterior de la raíz.

Los protones provienen de la disociación de ácidos orgánicos en las células del tejido vegetal y los oxidrilos provienen de la decarboxilación de aniones orgánicos ácidos. Así, ya es un hecho conocido que mientras la toma de  $\text{NH}_4^+$  y la fijación de  $\text{N}_2$  resultan en la liberación de iones  $\text{H}^+$ , la toma de  $\text{NO}_3^-$  resulta en la liberación de iones  $\text{OH}^-$  (Callot et al, 1982; Weinsberguer y Yee, 1984; Mengel, 1978).

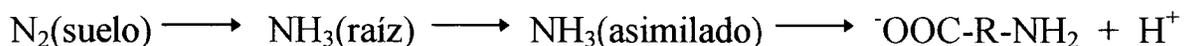
Para el caso de la toma y asimilación de amonio, en la raíz se produce una desprotonación, cuyo producto es por supuesto  $\text{NH}_3$ , y se libera un mol de  $\text{H}^+$  por mol de  $\text{NH}_4^+$ . Una cantidad adicional de iones  $\text{H}^+$  se produce durante la asimilación del  $\text{NH}_3$  en los aminoácidos (Pate, 1980). Esta asimilación del  $\text{NH}_3$  se produce preferencialmente en aminoácidos dicarboxílicos tal como el aspárgico y el glutámico los cuales son ácidos carboxílicos fuertes. Con el fin de mantener el balance de  $\text{pH}$ , la planta exporta los protones disociados a cambio de una cantidad equivalente de cationes del medio exterior, es decir, del suelo que circunda la raíz. De manera general para las plantas consumidoras de  $\text{NH}_4^+$  se cumple la relación siguiente cuando la toma de los nutrientes se mide en moles de carga iónica (McBride, 1994):

$$(\text{Toma nutriente catiónico}) - (\text{Toma nutriente aniónico}) = \text{H}^+ \text{ exudado}$$

Si bien el proceso de la toma de nutrientes acidifica el suelo en la vecindad de la raíz, en la medida en que esos nutrientes sean retornados al suelo como residuos de plantas, la acidificación a largo plazo será mínima.

b) La fijación de nitrógeno:

En el caso de la fijación de nitrógeno molecular, la molécula neutra se puede asimilar en una proteína sin producir un desbalance de cargas a lo largo de la interface suelo- raíz (Bolan, 1991). Sin embargo, es sabido que muchas leguminosas exportan comúnmente iones  $H^+$  hacia su rizosfera cuando fijan activamente el nitrógeno (van Beusichen, 1981). Parte de esos protones generados, provienen de la disociación de grupos carboxílicos de los aminoácidos.



De igual manera se ha encontrado que la acidez producida por la fijación de las leguminosas es equivalente al exceso de la toma catiónica sobre la aniónica de la planta y varía de 0.2 a 0.7 mol  $H^+$  por mol de N fijado (Jarvis y Robson, 1983; Wen-Chien Liu et al, 1989). La cantidad de iones  $H^+$  liberados durante la fijación de nitrógeno depende principalmente de la forma y cantidad de aminoácido y ácidos orgánicos sintetizados por la planta.

I.6.3.2.- Procesos inducidos por el suelo.

a) Nitrificación.

Como mencionábamos anteriormente en el caso de la formación de ácido nítrico, el proceso por el cual el  $NH_4^+$  es oxidado para dar  $NO_3^-$  se conoce con el nombre de nitrificación. Este proceso consta de dos pasos: la oxidación del

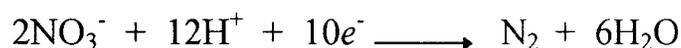
$\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_2^-$  y la subsecuente oxidación del  $\text{NO}_2^-$  a  $\text{NO}_3^-$ . (Bolan et al 1991; Conyers et al, 1995) La reacción global se puede expresar como:



En este proceso están involucrados microorganismos heterotróficos y autotróficos como nitrosomas y nitrobacterias (Domergues y Mangenot, 1970; Ochiai, 1992).

La amonificación y nitrificación combinadas de compuestos nitrogenados orgánicos, incluyendo la urea, en teoría genera un mol de iones  $\text{H}^+$  por cada mol de nitrógeno transformado (Bolan et al 1991). Este proceso adquiere mayor importancia cuando los nitratos son lixiviados de las primeras capas del suelo por el agua de lluvia ya que los mismos arrastran consigo los cationes básicos intercambiables dejando que los protones ocupen los sitios de intercambio (McBride, 1994).

Al contrario de la nitrificación, la denitrificación del  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{N}_2$  gaseoso es un proceso que consume protones. Este consiste en la reducción microbiana del  $\text{NO}_3^-$  a formas gaseosas de nitrógeno, tanto  $\text{N}_2$  como óxidos en condiciones anaeróbicas. La reacción puede representarse de manera simplificada como:



Así, la cantidad remanente de acidez en el suelo proveniente de fuentes amoniacales depende mucho de las magnitudes relativas tanto de la

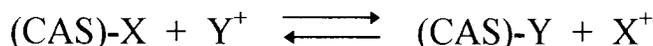
nitrificación como de la denitrificación (Pier et al, 1971; Bolan et al, 1991). Se consume un mol de iones  $H^+$  por cada mol de  $NO_3^-$  reducido a  $N_2$ , lo cual balancea el mol de iones  $H^+$  que se produce en los procesos de amonificación y nitrificación combinadas de compuestos nitrogenados orgánicos.

Para el caso de los nitratos, en un sistema cerrado donde no hay una ganancia o pérdida neta de nitrógeno, no hay una producción neta de protones debido a las transformaciones del nitrógeno. Los protones generados por la amonificación y nitrificación del nitrógeno orgánico a  $NO_3^-$  son neutralizados cuando estos son consumidos durante la reducción del  $NO_3^-$  y la síntesis de aminoácidos en la planta (Helyar, 1976; van Breemen et al, 1984; Breeuwsma y de Vries, 1984). Sin embargo, estos dos procesos están espacialmente compartimentalizados entre el suelo y la planta y están ligados a través de la toma por la planta del nitrato, el cual es un anión altamente móvil, y por el regreso del nitrógeno orgánico al suelo como residuos de plantas o excremento animal. Los cambios en las cantidades de estas formas de nitrógeno y/o su pérdida del ciclo causa desacoplamiento en el balance protónico y conlleva a una permanente acidificación del suelo.

#### b) Intercambio Iónico.

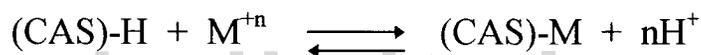
Una de las propiedades más importantes del complejo absorbente del suelo, (CAS), es la de retener en su superficie por medio de fuerzas electrostáticas, a iones que pueden ser fácilmente intercambiables con los iones que se encuentran en la solución del suelo (Fallavier, 1995). Este intercambio puede ser tanto catiónico como aniónico, en el primer caso esta propiedad está

representada por la capacidad de intercambio catiónico, CIC, y en el segundo por la capacidad de intercambio aniónica, CIA. Para el caso del intercambio catiónico la reacción que se sucede es la siguiente



donde  $X^+$  y  $Y^+$  son cationes como  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $H^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  etc. Los protones pueden provenir de grupos ácidos minerales u orgánicos.

Si el complejo absorbente del suelo contiene protones, estos pueden ser liberados a causa de la absorción de otros cationes según la siguiente reacción:



c) Lixiviación.

Ya habíamos mencionado que los suelos ácidos son comunes en áreas donde existe un régimen alto de precipitación y especialmente en suelos de tipo arenoso los cuales favorecen el drenaje de las aguas de lluvia. El transporte de las primeras capas del suelo de los ácidos producidos durante los ciclos del nitrógeno, carbono y azufre es una de las maneras de acumular acidez en el suelo (Helyar et al, 1988; Helyar y Porter, 1989; Helyar et al, 1990). Por ejemplo, el lavado de nitratos o aniones orgánicos de la superficie del suelo es acidificante si estos provienen de ácido nítrico o de ácidos orgánicos producidos en el suelo. De manera similar, las pérdidas crecientes de  $HCO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $H^+$ ,  $Al^{+3}$  y  $Mn^{+2}$  ocurren con un aumento del proceso del lavado. De

estos, la pérdida de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{OH}^-$  son acidificantes, mientras que las pérdidas de  $\text{H}^+$  y  $\text{Al}^{+3}$  reducen la acidez de la capa lavada. Se ha sugerido (Helyar et al, 1990) que la correlación existente entre la lluvia y el  $\text{pH}$  del suelo refleja parcialmente el papel del lavado en el transporte de aniones orgánicos y nitratos de la capa lavada. Eventualmente, se puede alcanzar un balance en el  $\text{pH}$  cuando los procesos de transporte que conllevan a la pérdida ácida o ganancia alcalina sean balanceados por los procesos de transporte que conllevan a la pérdida alcalina o ganancia ácida (Helyar et al, 1988).

Cuando los nitratos son lixiviados, se remueve el potasio de los sitios de intercambio del complejo absorbente y los protones asociados a él quedan remanentes compitiendo por la vacante dejada por el potasio aumentando así su concentración en el complejo de intercambio y por tanto aumenta la acidez potencial del suelo. Por otro lado, los nitratos al lixivarse, arrastran consigo los cationes básicos como el calcio y el magnesio que se encuentran en los sitios de intercambio del complejo absorbente dejando cargas negativas en los coloides que serán ocupados por protones provenientes de la disociación de ácidos minerales u orgánicos. Por cada ion  $\text{NO}_3^-$  lixiviado que remueve un catión básico y queda un protón en el sitio de la nitrificación (Bolan et al, 1991).



La razón principal de la lixiviación del nitrato se deba a que la mayoría de los suelos tienen poca tendencia a retener el nitrato y por lo tanto está sujeto al proceso de lavado. A diferencia del nitrato, los iones sulfatos son fuertemente absorbidos por la mayoría de los suelos y con esto la lixiviación de

los mismos se reduce y aumenta la posibilidad del reciclaje del azufre por la asimilación de la planta (Bolan et al, 1986).

Este proceso de la lixiviación de nitratos se ve estimulado por el uso cada vez más creciente de fertilizantes nitrogenados. La acidificación que resulta de la lixiviación de nitratos se puede estimar en un 40 a 50 % del total en algunos casos (Poss, 1993). En algunos cultivos de pasto pueden lixivarse los nitratos a velocidades entre 60 a más de 90 Kg de  $N-NO_3^-$  por año (Steele et al, 1984, Field et al, 1985). Igualmente, ya es reconocido que la acidificación producida en sistemas de leguminosas fijadores de nitrógeno y pasto es debido principalmente a la lixiviación de nitratos producida por el excesivo aporte de nitrógeno al suelo. (Poss, 1995; Helyar y Porter 1989; Bouman et al, 1995)

#### d) Precipitaciones ácidas:

Este proceso se considera natural solamente en lugares donde existe actividad volcánica. Aquí se liberan hacia la atmósfera monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y de azufre gaseosos por los volcanes activos los cuales contribuyen a acidificar el agua de la lluvia y por ende contribuyen también a la acidificación de los suelos de las zonas vecinas.

#### I.6.4.- Fuentes antropogénicas de acidificación.

Las fuentes antropogénicas de acidificación de los suelos están relacionadas principalmente a la intervención de la mano del hombre sobre el ecosistema natural. Esta intervención está representada por la creciente actividad industrial y el aporte cada vez más creciente al suelo de fertilizantes a

base de nitrógeno, fósforo o azufre en la actividad agrícola. La primera de estas, entre otras contaminaciones, produce la formación de la llamada lluvia ácida y la cual se produce por el aporte cada vez más creciente de óxidos de azufre y nitrógeno a la atmósfera por esta actividad.

Los procesos por los cuales se produce la acidificación del suelo son los mismos procesos naturales mencionados anteriormente, con la diferencia de que el aporte externo de sustancias acidificantes así como de fertilizantes nitrogenados incrementa no solo la magnitud de la acidificación sino también la velocidad con que esta ocurre.

#### I.6.4.1.- Acidificación por la fertilización nitrogenada.

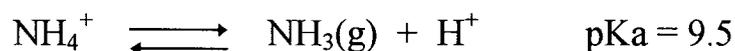
El uso continuo de fertilizantes nitrogenados como la urea, amoníaco, sulfato de amonio etc... puede tener a largo plazo un marcado efecto sobre la química de los suelos especialmente sobre los valores de  $pH$  debido al proceso de nitrificación del amonio que como explicamos anteriormente, trae consigo una producción de protones (Parberry, 1945; Fox y Hoffman, 1981; Adams, 1984; Hershey, 1992).

Los procesos asociados a la fertilización nitrogenada y al proceso de acidificación en general se conocen bastante bien a nivel cualitativo (van Breemen et al, 1983; Bolan et al, 1991; Conyers et al, 1995) sin embargo, su intensidad y dinámica son menos conocidos por su dependencia con el microambiente edáfico (Adams, 1984; Vitousec, 1988).

La intensidad y el alcance de la acidificación dependen en primer lugar de la cantidad, composición y tipo del fertilizante nitrogenado agregado.

Igualmente esta depende del, tipo de suelo y las condiciones del mismo, del tipo de cultivo y del modo de trabajar la tierra (Weinberger y Yee, 1984; Adams, 1984; Paces, 1985; Rasmussen, 1989; Schwab et al, 1989; Khonje et al, 1989; Stone et al, 1991; Stumpe, 1991; McAndrew y Malhi, 1992; Belton y Goh, 1992; Haland, 1992; Hershey, 1992; Bouman et al 1995; Poss, 1995). Así, el grado de acidez desarrollado por el uso de un fertilizante nitrogenado no es un valor constante sino que por el contrario es un valor integrado que refleja las características del suelo, el sistema de cultivo y las variables ambientales locales.

En el caso del aporte de una sal de amonio, el nitrógeno se puede perder por la volatilización del amonio. Esta volatilización ocurre siempre que exista amonio libre cerca de la superficie del suelo. Durante este proceso el *pH* de la superficie del suelo decrece debido a que son liberados iones  $H^+$  durante la conversión del  $NH_4^+$  a  $NH_3(g)$  (Bolan et al, 1991; Kirk y Nye, 1991).



En el caso del aporte de urea, este proceso resulta neutral ya que el protón consumido para la formación del amonio a partir de la urea, la cual entra dentro del estado de referencia, es neutralizado por el protón producido para la formación de amoníaco.

Por otro lado, cuando la urea se aplica al suelo se hidroliza rápidamente por intermedio de la enzima ureasa para producir amonio en el proceso denominado amonificación (Ayanaba y Kang, 1976; Ladd y Jackson, 1982;

Schmidt, 1982; Adams, 1984; Ferguson, 1984; Clothier, 1988; Stumpe, 1991; Nannipieri et al, 1990):



Luego el amonio producido es oxidado por los microorganismos a nitrito y nitrato por medio de la nitrificación, como mencionamos anteriormente, consumiendo los oxidrilos formados durante el la hidrólisis de la urea y dejando libre un protón. Si el nitrato producido en el proceso es consumido por la planta, este protón liberado es neutralizado por la exudación de un oxidrilo por la raíz de la misma, pero si por el contrario, estos nitratos son acumulados o lixiviados, la concentración de los protones se incrementa produciendo acidez.

### I.7.- Conclusión.

Los suelos ácidos son comunes en todas las regiones donde la precipitación es lo suficientemente alta como para lixiviar cantidades apreciables de cationes básicos intercambiables como calcio y magnesio de las primeras capas del suelo. Estos suelos ocupan una extensión de aproximadamente 17000000 has en todo el planeta y constituyen una gran reserva de tierras para la agricultura.

La acidez del suelo es difícil de caracterizar de manera sencilla debido a la diversidad de factores que intervienen y que hacen que mediciones de pH realizadas sean sólo una representación simplificada de una realidad más

compleja. Sin embargo, el  $pH$  del suelo se relaciona comúnmente con los niveles de disponibilidad de los nutrientes mayoritarios como calcio, magnesio y potasio, así como con la disponibilidad de ciertos micronutrientes como molibdeno, zinc, boro y el mismo es utilizado para una predicción aproximada de la toxicidad del aluminio, manganeso y de los iones hidrógeno.

Ciertamente, el  $pH$  del suelo influencia la solubilidad de los elementos nutritivos en el suelo y por ende su disponibilidad para las plantas sin embargo, el valor del  $pH$  no puede ser un índice adecuada para caracterizar la acidificación del suelo ya que el valor del  $pH$  no cambia de una manera sencilla con la cantidad de protones aportados debido a la acción buffer del suelo en ciertos rangos de  $pH$ , por lo tanto, la acidificación de un suelo se expresa mejor en función de la remoción de componentes básicos como el calcio, magnesio y potasio.

Por lo tanto, la acidificación de los suelos resulta de una disminución de la **Capacidad de Neutralización de los Ácidos, CNA**, del mismo, la cual está representada en gran parte por las reservas de elementos básicos del suelo.

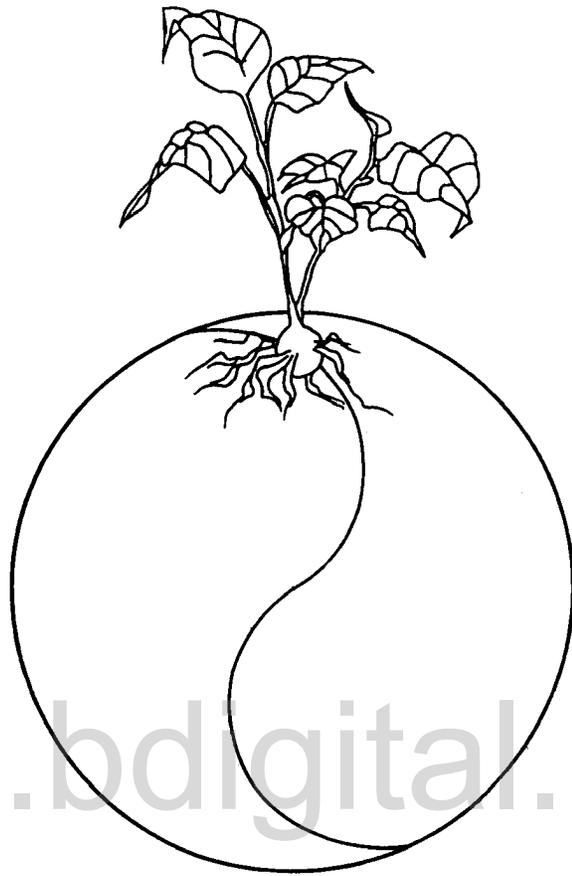
La acidificación se puede producir a causa de procesos naturales como la oxidación de compuestos de nitrógeno, carbono, azufre y fósforo en el ecosistema. Igualmente, la microflora ejerce su influencia sobre el  $pH$  del suelo por medio de intermediarios metabólicos que pueden ser acidificantes como ácidos minerales u orgánicos.

Igualmente, la acidificación de los suelos se puede producir también por causas no naturales y las cuales están relacionadas principalmente a la intervención de la mano del hombre sobre los ecosistemas naturales. Esta

intervención está relacionada más que todo con el aporte creciente y a veces desmedido de fertilizantes nitrogenados, azufrados y fosforados al suelo. De esta manera, el uso continuo de fertilizantes como la urea, amoníaco, sulfato de amonio, etc... tiene un marcado efecto sobre la química de los suelos, alterando los equilibrios físico químicos entre la fase líquida y sólida, pudiendo perjudicar el nivel de fertilidad del suelo.

La acidez del suelo es una limitación creciente para la agricultura en muchas regiones del planeta. Su influencia negativa está relacionada por lo general al aumento de la solubilidad de elementos como el aluminio, manganeso y protones, los cuales son tóxicos para las plantas. Igualmente, está relacionada con la lixiviación de cationes básicos como calcio, magnesio y potasio en zonas de muy alta pluviosidad. Por otro lado, la fertilización nitrogenada favorece una acumulación de nitratos, el cual es un factor importante en el proceso de acidificación y la lixiviación de cationes básicos, disminuyendo su disponibilidad.

Por último, un aumento en la acidez puede conducir a una alteración de los minerales primarios del suelo y a un descenso en la actividad microbiana, modificándose los procesos de hidrólisis de los minerales y de mineralización de materiales orgánicos, lo que se traduce en una disminución de la fertilidad y por lo tanto una baja en los rendimientos agrícolas. Por lo tanto, el uso desmedido de fertilizantes nitrogenados puede ocasionar un deterioro del suelo a mediano plazo por una alteración de sus propiedades.



[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## CAPÍTULO II

### MATERIALES Y MÉTODOS

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## II.1.- Bases teóricas de interpretación.

### II.1.1.- Efectos del aporte de urea y la nitrificación.

Muchos de los cambios en el nitrógeno mineral son reversibles y por lo tanto el esquema de Helyar y Porter (1989) con una pequeña modificación es suficiente para la interpretación del presente trabajo. En la Figura II.1 se muestra el papel del ciclo del nitrógeno sobre el compartimiento protónico del suelo.

Las pérdidas por vía gaseosa son neutrales desde el punto de vista de la CNA. La absorción de nitrógeno por las plantas también puede ser considerado como un proceso neutral debido a la interrelación entre la excreción de protón asociada con la absorción de amonio y la restitución de hidróxido cuando el nitrógeno es absorbido como nitrato. De manera que ambos procesos se compensan mutuamente por el consumo y producción de protones asociados con la amonificación y la nitrificación.

En caso de la acumulación de nitratos no consumidos por las plantas, se produce un efecto acidificante residual de 1 mol de protones por mol de nitrógeno transformado en nitratos. Por el contrario, la acumulación de amonio produce un efecto alcalinizante.

Si a continuación hay una salida de los nitratos del sistema por lixiviación, el complejo de intercambio catiónico se ve enriquecido de 1 mol adicional de protones.

En una región no industrial como los llanos venezolanos, las lluvias pueden aportar una cantidad de nitratos no mayor de  $10 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  y la de los sulfatos es inferior a  $0,1 \text{ Kmol}$  por lo que su efecto sobre la evolución del suelo puede ser despreciable. Por lo tanto, en ausencia de una fertilización fosfórica

y potásica, el principal aporte aniónico está representado por los nitratos que provienen de la urea. Se considera que los cloruros y el potasio se encuentran en equilibrio en la solución del suelo.

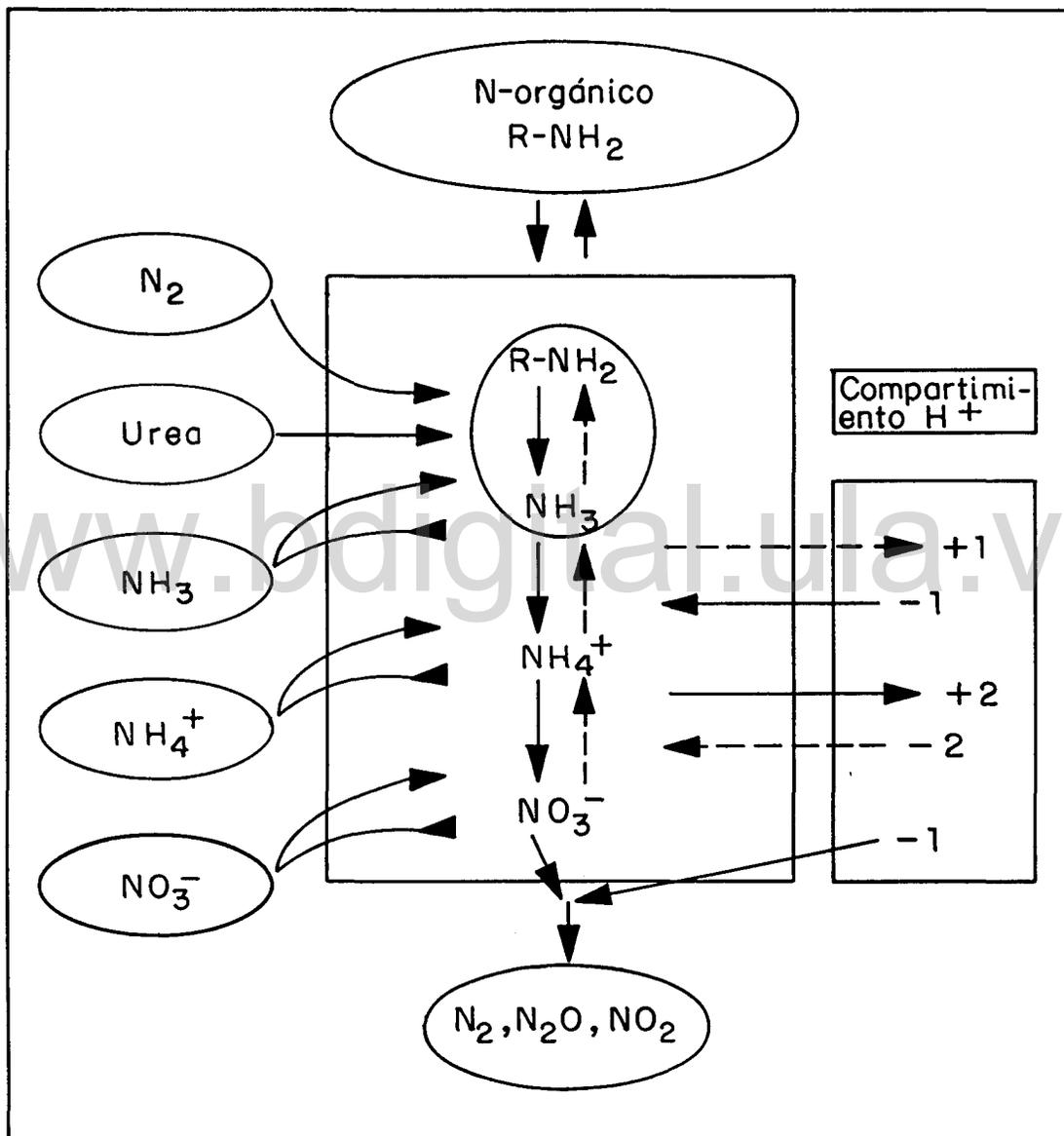


Figura II.1.- Contribución del ciclo del nitrógeno al compartimiento protónico.

La exportación de cationes básicos por el cultivo hace que estos sean reemplazados por los protones en la solución del suelo o en el complejo absorbente, disminuyendo de esta manera la capacidad de neutralización. De la misma manera, la pérdida de cationes intercambiables por lixiviación se traduce en una disminución de la capacidad de neutralización y por lo tanto constituye un proceso acidificante, tal como lo expone Van Breemen (1983).

#### II.1.2.- Evaluación de la acidificación inducida y cálculo de la CNA.

Los estudios de acidificación en base a un “acercamiento histórico” reposan sobre la comparación de tratamientos donde la diferencia es atribuida al efecto de los factores de acidificación en función del tiempo (Van Breemen, 1983). Estos pueden llevarse a cabo por comparación a un estado inicial o en relación al estado de un testigo al mismo momento. Esta última comparación se hace sobre la base de que el tratamiento Testigo debería mostrar la evolución propia del suelo bajo la sola influencia del cultivo.

Sin embargo, la comparación con el Testigo tiene algunas limitaciones. En primer lugar radica en el hecho de que el suelo del testigo ya ha sido objeto de fertilizaciones anteriores, las cuales se han interrumpido para la realización del presente trabajo. Otra de las limitaciones se deriva del crecimiento limitado de las plantas debido a la falta de nitrógeno, lo que trae como consecuencia un cambio en la producción de materia seca y de la biomasa. Por último, la comparación con el Testigo hace que sus variabilidades se sumen a la propia variabilidad del tratamiento fertilizado. Por este motivo es preferible utilizar un acercamiento histórico donde se comparan todas las evoluciones en relación a un estado inicial definido por el análisis de una muestra única representativa

del estado del suelo antes de la instalación de los diferentes tratamientos. Los resultados son expresados en unidades de carga, ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  o  $\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1}$ ). De esta manera se hace posible la comparación entre elementos

El cálculo de la CNA se realiza aplicando el concepto de CNA de van Breemen (1983) utilizando un acercamiento histórico de evaluación de la acidificación, basado en mediciones que comúnmente se pueden realizar en muchos laboratorios:  $pH$ , capacidad buffer, elementos hidrosolubles,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ , e intercambiables  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ . Considerando que no hay cambios apreciables en las reservas orgánicas y minerales durante el tiempo del experimento, se asume que la capacidad buffer y la capacidad de intercambio son constantes durante el período de estudio. Por lo tanto, los únicos cambios irreversibles en la CNA deben ser causados por las variaciones relativas en la composición de la solución de suelo y del complejo de intercambio.

De esta manera se suman algebraicamente las diferencias de concentración entre dos muestreos sucesivos, tomando en cuenta que la acumulación de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{Al}^{+3}$  es acidificante y por lo tanto su signo es negativo, mientras que su disminución es alcalinizante y por lo tanto su signo es positivo. La acumulación de  $\text{NH}_4^+$  y de  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  y  $\text{K}^+$  son alcalinizante y su signo asociado es positivo, mientras que su disminución es acidificante y su signo es negativo. La CNA está dada entonces por la suma algebraica de los totales parciales.

### II.1.3.- Variabilidad espacial en el campo.

La validez de esta referencia descansa sobre la variabilidad espacial de los parámetros medidos para realizar el estudio. Por lo tanto, se tomaron 12

muestras a las tres profundidades mencionadas, se realizó una medición de manera individual y se determina un intervalo de confianza a 95 % de probabilidad de que el valor medio se encuentra dentro de los límites  $X = \bar{X} \pm s_m t$  donde  $s_m$  esta dada por la expresión  $s_m = s/(n)^{1/2}$  y  $t$  es un coeficiente tabulado que depende del número de muestras y de la probabilidad a la cual se quiere restringir el intervalo de confianza.

En el caso de las mediciones de  $pH$ , no es válido el promediar de manera aritmética estos valores como tal ya que el  $pH$  es una función logarítmica de la concentración de protones. Sin embargo si los valores de  $pH$  se encuentran cercanos entre si, el error introducido puede estar dentro de unos niveles aceptables.

## II.2.- Instalación de los tratamientos experimentales.

El tratamiento objeto de estudio es la fertilización con urea sin embargo, se instalan otros tratamientos de fertilización diferentes a fin de que sirvan tanto de comparación como elemento de interpretación de los resultados.

Los diferentes tratamientos experimentales se delimitaron en un área lo suficientemente grande ( $250 \text{ m}^2$ ) como para permitir realizar muestreos significativos de plantas y suelo sin perturbar el ciclo del cultivo. El suelo se preparó mecánicamente con rastra de disco, con cinco pases sucesivos durante el mes de mayo, y se sembró manualmente maíz híbrido CENIAP PB8 con una distancia de 0,9 m entre hileras y una densidad de 5 plantas por metro cuadrado, lo que representa una densidad teórica de 55.000 plantas  $\text{ha}^{-1}$ . El aporte de urea fue equivalente a  $132 \text{ kg N ha}^{-1}$ , ( $9.282 \text{ kmol N ha}^{-1}$ ) lo que

corresponde a unos 0.714 cmol N uréico por kg de suelo en los 10 primeros centímetros de profundidad.

La cal, el fósforo y el potasio se aplicaron sólo el primer ciclo de cultivo a razón de 1000 kg de  $\text{CaCO}_3$ , y 100 kg de P y K por hectárea como superfosfato triple,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  y KCl respectivamente. El fósforo y el potasio se aplicaron en el momento de la preparación del terreno y el nitrógeno se aplicó aproximadamente 22 días después de la siembra realizada durante la primera semana de Junio después de la reconstitución de las reservas hídricas del suelo. Se realizan dos ciclos de cultivo consecutivos de aproximadamente 4 meses de duración.

El pasto es del tipo digitaria y el mismo ya estaba instalado desde tres años antes del comienzo del experimento.

<b>SUELO BAJO MAÍZ</b>	<b>000M</b>	Tratamiento Testigo
	<b>00NM</b>	Fertilización con urea
	<b>00NM + cal</b>	Fertilización con urea y cal
	<b>NPKM</b>	Fertilización con P, K y N uréico
	<b>NPKM + cal</b>	Fertilización con P, K, N uréico y cal
<b>SUELO BAJO PASTO</b>	<b>000P</b>	Tratamiento testigo
	<b>00NP</b>	Fertilización con urea

### II.3.- El muestreo del suelo.

En cada tratamiento se realizaron 5 muestreos de suelo por ciclo de cultivo (dos ciclos consecutivos) espaciados a un intervalo de tiempo de un mes aproximadamente, a saber: punto 0, (P0), a 0 días después de la siembra, 0 dds, punto 1 (P1) a 30 dds, punto 2 (P2) a 60 dds, punto 3 (P3) a 101 dds y el punto 4 (P4) a 136 dds.

La muestra de suelo se tomó con la ayuda de un barreno de 1 lt a tres profundidades diferentes: 0-10, 10-20 y 20-40 cm. Se mezclan tres barrenos tomados de manera aleatoria para formar una muestra compuesta, la cual es homogeneizada una primera vez in situ, luego es tamizada a 4 mm con lo que es homogeneizada una segunda vez. Seguidamente es empaquetada en bolsas plásticas con cierre hermético y refrigerada a 4 °C hasta el momento de su análisis.

#### II.4.- Obtención de los elementos solubles y de intercambio.

La solución del suelo puede definirse como la fase líquida de un suelo la cual es una suspensión de material coloidal, y una disolución acuosa de diversos electrolitos, solutos orgánicos y gases disueltos, cuya composición esta dada por el equilibrio existente entre las fases líquida, sólida y gaseosa del suelo. Sin embargo, dado que el suelo es un sistema abierto, la continua renovación de la disolución da lugar a estados de no equilibrio. (Tan,1993; Adams, 1974).

Para la obtención de los elementos solubles e intercambiables se adoptó el método de la extracción con agua destilada y KCl *M* respectivamente ya que son métodos estandarizados para estudios de suelos. Este método consiste en la agitación de una porción de suelo húmedo (50 g) en un volumen dado de extractante (150 ml), durante un tiempo determinado (3 hs). (Hetier, 1977; van den Ende 1989 ibid 1989, Tan, 1996).

El sobrenadante se separa en un aparato de filtración de policarbonato marca SARTORIUS (Figura II.3) La membrana filtrante es de acetato de celulosa de 47 mm de diámetro con un tamaño de poro de 0,2  $\mu\text{m}$ .

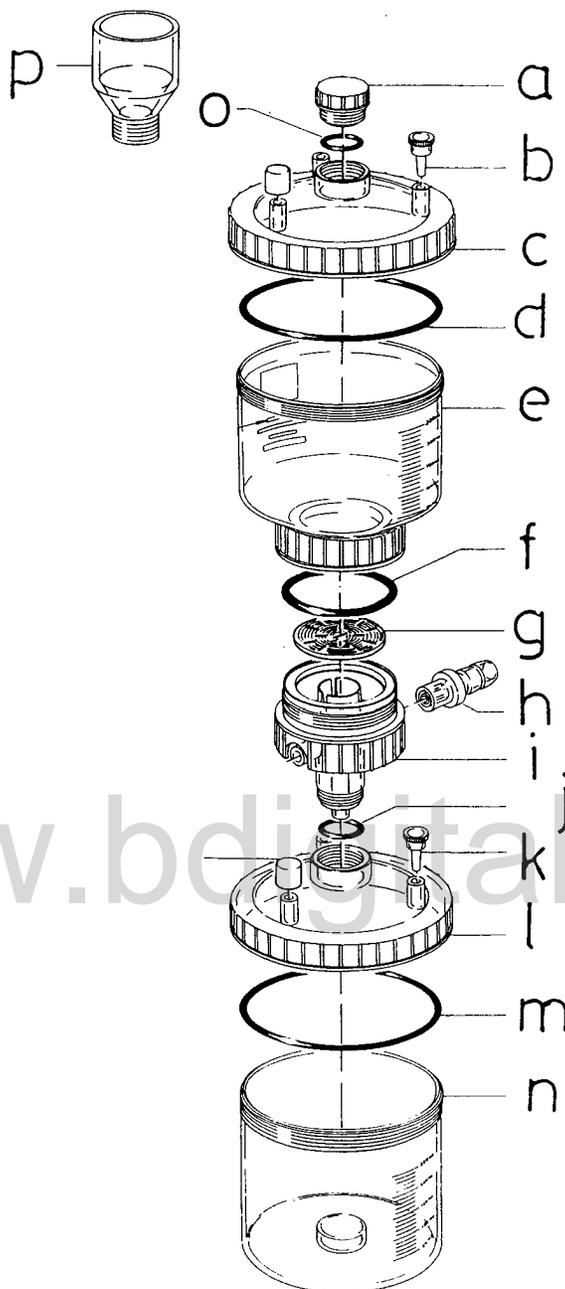


Figura II.3.- Dispositivo de filtración por succión y membrana millipor: (a,b,c) tapa, (d,f,j,m) empackaduras, (e) recipiente superior, 250 ml. (g) soporte para membrana millipor. (h,i) conexión a la trompa de succión. (k) tapón. (l) tapa inferior. (n) recipiente inferior, 250 ml.

El filtrado de los extractos acuosos requiere el uso de prefiltro ya que la arcilla en suspensión tapa rápidamente los poros de la membrana. La filtración del extracto KCl es más rápida y menos exigente ya que la suspensión de arcilla flocula por acción del KCl y el sobrenadante se obtiene más claro.

Este tipo de filtración es necesaria ya que la muestra será objeto de mediciones por espectroscopia de emisión atómica en plasma para lo cual la muestra debe estar libre de partículas de arcillas en suspensión a fin de evitar interferencias físicas durante el análisis, las cuales pueden provenir de la obstrucción del nebulizador o bien de la penetración de estas partículas al plasma donde se funden y vaporizan por la alta temperatura liberando los átomos de los elementos que componen el mineral, generando un incremento en las señales de elementos como aluminio, calcio, potasio, etc.

## II.5.- El análisis químico del suelo.

### II.5.1.- La humedad.

La muestra de suelo en el laboratorio es sometida primero que todo a una medición de humedad, la cual se obtiene por la diferencia de peso entre la muestra húmeda y secada en la estufa durante un tiempo estipulado (Tan, 1996).

### II.5.2.- $pH_{\text{agua}}$ y $pH_{\text{KCl}}$ .

El  $pH_{\text{agua}}$  del suelo (acidez activa) se aprecia comúnmente a través de una medición del  $pH$  sobre una suspensión 1:1 de suelo en agua, con la ayuda de un  $pH$ -metro (Mc Lean, 1982; VanDoren, 1987).

Muchos autores (Schofield y Taylor, 1955; Bolt y Bruggenwert, 1978; Dolling y Kitchie, 1985; Helyar y Porter, 1989; Ritchie, 1989; Aitken y Moody, 1991; Conyers y Davey 1988; Nilsson et al, 1995) estiman sin embargo que esta medida debe realizarse en una solución de un electrolito que modifique lo menos posible la distribución de los iones entre las superficies de los coloides y la solución del suelo, es decir en un medio parecido a aquel encontrado por las raíces de las plantas. Una solución que tenga la misma fuerza iónica que la solución de suelo y preparada a partir de la mayoría de los iones presentes en el suelo reportaría una medida de  $pH$  mucho más realista. En el caso de suelos tropicales ácidos se ha utilizado una solución de  $CaCl_2$   $0,002 M$ , donde la fuerza iónica ( $I = 0,006$ ) es muy cercana a la encontrada en la solución de estos suelos (Gillman, 1991).

El  $pH_{KCl}$  (acidez de intercambio) se determina por la medición del  $pH$  en una solución salina no tamponada como el  $KCl M$ , en la misma relación suelo:solución utilizada para la medición del  $pH_{agua}$  (Tan, 1996). El  $KCl$  actúa, en teoría, como un reactivo de intercambio donde los iones  $K^+$  desplazan los protones absorbidos en el complejo de intercambio, los cuales pasan a la solución y de esta manera son susceptibles de ser medidos.

### II.5.3.- Nitrógeno Total.

El nitrógeno total de la muestra de suelo es determinado por el método Kjeldahl convencional. (Bradstreet, 1965; Jackson, 1970; Tan, 1996). Este método permite convertir todas las formas de nitrógeno de la muestra a nitrógeno amoniacal en tres etapas: digestión de la muestra, destilación del  $NH_4^+$  y la determinación del  $NH_4^+$ . En la fase de digestión, la muestra es

descompuesta por acción del ácido sulfúrico concentrado y un catalizador adecuado. El nitrógeno y el carbono de la muestra son convertidos en  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y  $\text{CO}_2$  respectivamente. En la fase de destilación el  $\text{NH}_4^+$  es convertido en  $\text{NH}_3$ , el cual es destilado y recogido sobre un exceso de ácido de concentración conocida. La determinación del  $\text{NH}_4^+$  se realiza comúnmente a través de una titulación.

En el presente trabajo se aplica el método Kjeldahl con ciertas variantes que lo amoldan a las necesidades del laboratorio donde se realizan mediciones de  $^{15}\text{N}$  y para lo cual hay que recoger el destilado sobre ácido sulfúrico, a fin de recuperar el sulfato de amonio el cual se hará reaccionar con  $\text{LiOBr}$  para convertir todo ese nitrógeno amoniacal en  $\text{N}_2$  y poder realizar las mediciones isotópicas sobre este gas.

#### II.5.4.- Poder buffer del suelo.

Si la acidificación de un suelo corresponde a la disminución de su capacidad de neutralización de los ácidos, es indispensable de tener en cuenta el poder tampón si queremos transformar las variaciones de  $p\text{H}$  en aportes o sustracciones de protones. En el presente trabajo el poder tampón es medido tanto en agua como en una solución diluida de  $\text{CaCl}_2$  según el método de Gilman (1991). Sin embargo, el poder tampón medido en agua es más realista sobre todo cuando se trata de suelos ácidos ricos en hidróxidos anfóteros dotados de una alta proporción de cargas que varían con el  $p\text{H}$  y la fuerza iónica de la solución de intercambio.

### II.5.5.- Variación de la capacidad de intercambio catiónica y aniónica en función del pH.

La absorción e intercambio de cationes tiene gran importancia práctica en la asimilación de nutrientes por las plantas, en la fertilidad y retención de nutrientes del suelo y para la aplicación de fertilizantes. Los cationes absorbidos sobre el complejo de intercambio son disponibles para las plantas por el intercambio con los iones  $H^+$  generados por la respiración de las raíces. Los nutrientes aportados al suelo, en la forma de fertilizantes son retenidos (electrostaticamente) en la superficie de los coloides, protegiéndose temporalmente del lavado. Por tal motivo se considera que el complejo de intercambio provee al suelo de una reserva de nutrientes así como de una capacidad de neutralización de los ácidos.

Estas mediciones de la capacidad de intercambio catiónica y aniónica del suelo fueron realizadas según el método reportado por Gilman (1991).

### II.5.6.- Reservas agronómicas de calcio, magnesio y potasio.

El contenido total de los elementos base comprende inclusive a los minerales primarios y es determinado por un ataque fluorhídrico-perclórico sin embargo un ataque nítrico simple puede dar una estimación de las reservas agronómicas de las formas asimilables de estos elementos a largo plazo (Wood y DeTurk, 1940; Rouse y Bertramson, 1950; Pratt, 1951, 1965).

A través de hidrólisis sucesivas podemos separar las diferentes formas de estos elementos asimilables, entre las cuales podemos distinguir la forma intercambiable ya definida, la forma intermediaria, la cual se libera una vez que la forma intercambiable se ha agotado y la fase a tasa constante que se libera

mucho más lentamente y a velocidad constante a partir de los minerales arcillosos.

Cuando la cantidad extraída en cada fase es graficada en función del número de la hidrólisis aparece que las mayores cantidades de estos elementos son extraídas por las primeras hidrólisis y luego se llega a un nivel constante donde por más que el suelo continúe hidrolizándose, la cantidad extraída permanece constante. La interpretación de estos datos conduce a la identificación de dos formas de potasio, uno altamente soluble y otro de solubilidad limitada que se libera de manera más lenta.

El método utilizado fue propuesto originalmente por Haylock, 1956 para el caso de la determinación de las reservas de potasio sin embargo, en el presente trabajo lo utilizaremos para estimar las reservas tanto de calcio como de magnesio.

#### II.5.7.- Cinética de liberación de calcio magnesio y potasio.

La capacidad de liberación de los elementos base se determina a través de una separación por electrodiálisis. Esta separación consiste en hacer migrar, bajo la influencia de un campo eléctrico continuo, a las partículas eléctricamente cargadas, a través de unas membranas artificiales, impermeables al agua pero permeables a los iones.

El montaje adoptado así como los principios del método han sido descritos de manera detallada en la literatura (S. Doulbeau, 1991; J. F. Vizier, 1992; M. Y. Djondo, 1994). Este método permite estimar la movilidad de los elementos del en el suelo, la cual es una información importante para estimar a su vez las posibilidades de absorción de esos mismos elementos por las plantas.

Esta movilidad está por supuesto relacionada directamente con la susceptibilidad que tiene el suelo para liberar los elementos minerales.

### II.5.8.- Análisis total del suelo.

El análisis elemental total de suelos y rocas consiste en la determinación total de cada uno de los elementos contenidos en la muestra, por medio de un ataque ácido de la misma y la determinación de los elementos por ICP.

Históricamente, el análisis elemental se desarrolló para analizar rocas y minerales y más tarde ha sido utilizado para evaluar la fertilidad de los suelos directamente a partir de las cantidades de elementos contenidos, así como también en la interpretación de los procesos pedogenéticos.

### II.5.9.- Materia orgánica.

Se hizo un estudio comparativo de la materia orgánica tanto bajo cultivo de maíz como bajo cultivo de pasto, en tratamiento fertilizado como no fertilizado, a diferentes profundidades hasta los 40 cm de profundidad.

Este estudio se realizó con el objeto de detectar si existen diferencias tanto en el tipo como en la calidad de materia orgánica de los diferentes tratamientos bajo maíz y pasto con o sin fertilización.

En este sentido, se analizaron los contenidos de carbono orgánico, azufre y nitrógeno total. Igualmente se realizó una extracción de los ácidos húmicos seguido de una caracterización de los mismos con ayuda de la espectroscopia IRTF

II.6.- An

Lo

analizado

Al y Mn.

K<sup>+</sup>, así c

de KCl /

cationes

extracto

II.6.1.- (

E

realiza

Acoplac

Tabla

determi

Tabla I

II.6.2.

con ar

## II.6.- Análisis químico de los extractos del suelo.

Los extractos obtenidos por el método explicado anteriormente son analizados en su contenido de nitrógeno mineral y cationes como Ca, Mg, K, Al y Mn. En el extracto acuoso se determinan los macronutrientes  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  y  $\text{K}^{+}$ , así como  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Mn}^{+2}$  si el  $\text{pH}$  del extracto es menor que 5. En el extracto de KCl *M* se determina el nitrógeno mineral diferenciado en  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$ , los cationes intercambiable  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ , igualmente  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Mn}^{+2}$  si el  $\text{pH}$  del extracto es menor que 5.

### II.6.1.- Cationes solubles e intercambiables.

El análisis de Ca, Mg, K, Al, Mn en todos los extractos y soluciones se realiza por Espectroscopia de Emisión Atómica en Plasma Inductivamente Acoplado, ICP con un espectrómetro Jovin Yvon de tipo secuencial. En la Tabla II.2 se muestran las longitudes de onda seleccionadas para la determinación de cada elemento.

Tabla II.2.- Longitudes de onda seleccionadas para los diferentes elementos.

Elemento	$\lambda$ nm
Calcio	317.933
Magnesio	285.213
Potasio	766.490
Aluminio	396.152
Manganeso	257.610

### II.6.2.- Nitrógeno Mineral.

El nitrógeno mineral se determina de manera diferenciada por destilación con arrastre de vapor, (Bremner 1965; Keeney y Nelson, 1982; Aldana et al,

1989). En este método, la destilación constituye la primera etapa del análisis ya que la etapa de digestión no se realiza ya que para transformar los nitritos y nitritos a amonio solo basta agregar un poco de Aleación Devarda.

## II.7.- Conclusión.

Los métodos aplicables al análisis químico de los suelos son tan numerosos y variados como el mismo campo de la química. La extracción de un constituyente químico de un suelo es un proceso exclusivamente de la química del suelo, mientras que la determinación del constituyente extraído es un proceso netamente analítico, limitado en cuanto al número de métodos aplicables exclusivamente por la consideración de las características de los suelos.

En el presente capítulo se describen de manera breve los métodos utilizados tanto para la obtención de los datos necesarios así como para su interpretación. Muchos de estos métodos para el análisis de suelos están estandarizados, con el fin de poder comparar resultados obtenidos por diferentes laboratorios. Sin embargo, en vista de la variabilidad de los suelos es casi imposible establecer un método completamente satisfactorio para la toma de muestras pero, los detalles del procedimiento quedan determinados por el propósito con que se toma la muestra.

Por otro lado, es de suma importancia el tratamiento que se le da a la muestra en su preparación para un análisis determinado. Por ejemplo, el secado así como la calidad de la molienda afectan la variabilidad de los resultados de nitrógeno total. Igualmente, el análisis de los elementos metálicos contenidos en los extractos es bastante exigente en el sentido de la obtención de un

extracto libre de partículas sólidas en suspensión, para lo cual se requiere de un método de filtración con membrana millipor.

La determinación de estos elementos se hace por espectrometría de emisión óptica en plasma ICP, por lo que partículas de arcilla en suspensión pueden causar interferencias físicas como obstrucción del nebulizador o por su fusión dentro del plasma lo que trae un incremento en las señales.

La elección de la emisión atómica en plasma **ICP** como técnica a utilizar en este trabajo, responde a varias razones. En efecto, en virtud del gran número de muestras y la cantidad de elementos a determinar, la espectroscopia de absorción atómica es poco práctica en el sentido que el tiempo de análisis de las muestras sería bastante largo ya que el análisis se realiza de manera individual para cada elemento, mientras que por ICP se pueden determinar todos los elementos de manera secuencial a partir de la misma porción de muestra en unos pocos minutos, con un importante ahorro de tiempo en el análisis.

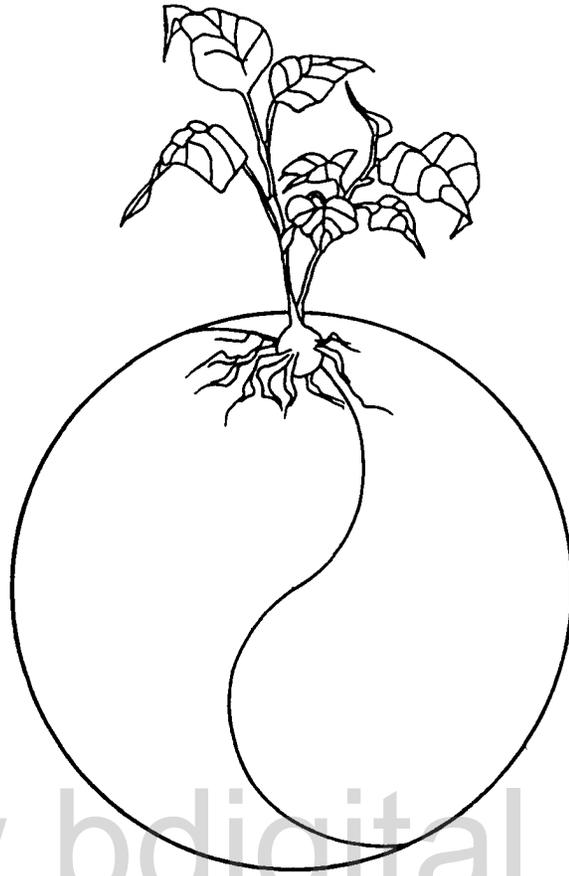
En este mismo sentido, en razón de los diferentes rangos de concentración encontrados en el extracto acuoso y de KCl, la metodología ICP permite cubrirlos a través de una sola curva de calibración, lo que evidentemente no se puede hacer en absorción atómica. Por otro lado, la determinación por absorción atómica en llama de elementos en solución de sales disueltas a altas concentraciones, como lo es el KCl *M*, trae consigo problemas de consideración (Gruber y Herbauts, 1990). Primero que todo, puede haber la formación de cristales por la evaporación y la baja temperatura a la salida del capilar del nebulizador, en segundo lugar, se puede observar la formación de agregados de sal a la salida del quemador obstruyendo la salida de los gases lo que produce variaciones no deseadas en la señal. Estas

soluciones son nebulizadas de una manera menos eficaz y hay una permanencia mayor en la cámara de nebulización lo que puede causar efectos de memoria de una muestra a otra. Por último, la metodología ICP está menos sujeta a interferencias químicas y espectrales que la absorción atómica en llama, debido justamente a su elevada temperatura y alta especificidad (Mermet, 1992).

La preparación de las muestras así como las determinaciones de humedad, pH, nitrógeno total y mineral y la obtención de los extractos fueron realizadas en el laboratorio cede del Convenio ULA-ORSTOM, Facultad de Ingeniería, Universidad de los Andes.

Los estudios del poder buffer, capacidad de intercambio, reservas agronómicas, la cinética de liberación de nutrientes y el análisis total del suelo fueron realizados en el Laboratorio de Estudio de Suelos Cultivados de ORSTOM, Montpellier, Francia.

El estudio de la materia orgánica se realizó en el laboratorio de Geoquímica Orgánica del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Universidad Central de Venezuela. Igualmente, el análisis de los extractos se llevó a cabo en el laboratorio de Geoquímica Isotópica del mismo Instituto.



[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## CAPÍTULO III

### DATOS EDAFO CLIMÁTICOS

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

### III.- Datos edafo climáticos.

#### III.1.- El sitio de estudio.

El sitio de estudio se encuentra en el Jardín Botánico de la Universidad Experimental de los Llanos Ezequiel Zamora, UNELLEZ, en la ciudad de Barinas, estado Barinas, municipio autónomo Barinas, (8°37' N, 70°12' O 180 m.s.n.m). En la Figura III.1 se muestra la situación geográfica de la zona estudiada en América Latina y en Venezuela.

El Jardín Botánico tiene una superficie de 350 ha, y se fundó para colaborar en la preservación y conocimiento de la flora regional, dedicándose una parte de su superficie a las funciones propias de una estación experimental.

#### III.1.2.- Características del suelo y clasificación taxonómica.

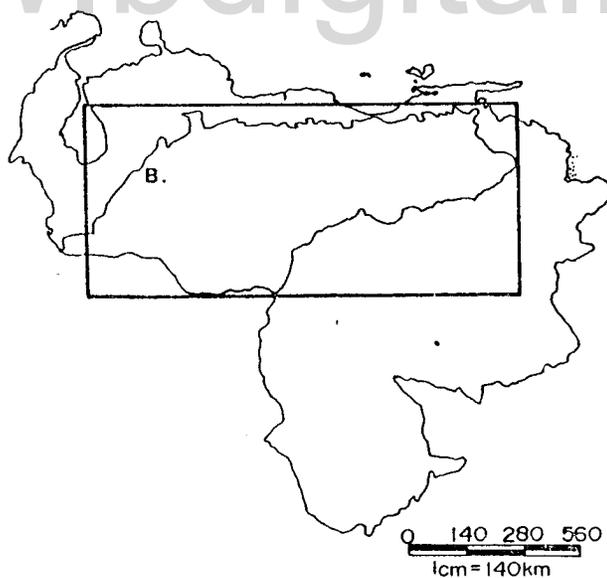
El suelo (serie Barinas) es un Alfisol tipo Kandic Paleustalf, de *pH* ácido (*pH* ~ 5) con bajo contenido de materia orgánica y con una baja capacidad de intercambio lo cual corresponde al contenido de arcilla principalmente de tipo kaolinita.

Es un suelo moderadamente ácido pero medianamente saturado a causa del encalado efectuado al momento del cultivo inicial en 1974 y de las fertilizaciones anuales practicadas después, las cuales saturan fácilmente su débil capacidad de intercambio. En los suelos de la misma serie Barinas no fertilizados, el *pH* es en general un poco más bajo y no es raro ver aparecer un poco de aluminio intercambiable al menos en los tres primeros horizontes por debajo de un *pH* agua igual a 5.



Situacion Relativa

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)



Situacion Relativa Nacional

Figura III.1.- Situación geográfica del sitio de estudio en América Latina y Venezuela.

Las características más importantes del suelo se muestran en la Tabla III.1 (Hetier 1992; Carballas et al, 1995).

Tabla III.1.- Características principales del suelo.

Horiz. Cm	arena %	limo %	arcilla %	% C	% N	C/ N	C.I.C me/100g	S/T %
0-20	69	12	18	0.7	0.06	12	2.4	60
20-30	61	5	33	0.6	0.05	12	2.4	56
30-60	53	23	24	0.5	0.04	12	2.3	79
60-90	51	21	28	0.3	0.03	10	3.3	65
90-105	51	9	40	0.2	0.02	10	3.6	64

El poder tampón del horizonte 0-20 cm a pH del suelo es del orden de 3,5 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> en solución molar de KCl y de 1 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> en agua

La serie Barinas comprende cuatro tipos de suelo del orden alfisol, diferenciados entre si por la textura y la presencia de hidromorfismo profundo, que afecta a menos del 10 % de la superficie total, especialmente en los bancos bajos. El perfil muestreado en el mismo Jardín Botánico, pertenece al tipo más arcilloso y menos afectado por la hidromorfía. El mismo está clasificado como Kandic Paleustalf, según el último documento emitido por el US Soil Survey Staff de 1990.

### III.2.- El Clima.

Las precipitaciones en la región de Barinas, en donde se encuentra el Jardín Botánico, sólo son abundantes durante el período comprendido entre los meses de Abril a Octubre. Durante este período se concentra el 95 % de la precipitación anual; sin embargo, las temperaturas medias son altas, 26 °C y casi constantes. Los promedios climáticos del período 1975 a 1986 indican una

precipitación media anual de 1700 mm, con amplias variaciones interanuales que van desde 1200 mm en años secos hasta los 2000 mm en años húmedos. Sin embargo, se destaca una breve disminución de las lluvias casi siempre entre Julio y Agosto.

La época seca se extiende desde diciembre a Marzo, período durante el cual se registra menos del 13 % de la precipitación anual y una humedad inferior al promedio anual, la cual es del 78 %.

### III.2.1.- Régimen de lluvias.

Para poder realizar una interpretación mas adecuada del fenómeno de acidificación, es necesario de precisar la repartición de las lluvias durante los dos años de cultivo la cual influye sobre el proceso de nitrificación (Lensi et al, 1992) y también sobre otros factores como el pH, lixiviación de elementos solubles etc.

Para ambos años, el promedio de la lluvia fue menor que el promedio mensual tomando en cuenta 10 años. Así, entre 1975 y 1986 este promedio fue de 1600 mm mientras que para el primer año de siembra (1993) fue de 880 mm y para el segundo (1994) fue de 1100 mm.

En la Figura III.3 se muestra la repartición de las lluvias durante los dos ciclos de cultivo. Durante el primer ciclo de cultivo, el suelo está próximo a la saturación antes de la siembra. Una lluvia fuerte (90 mm) se produce al momento de la fertilización y durante el resto del cultivo el suelo está constantemente húmedo gracias a las lluvias abundantes y regulares.

Durante el segundo ciclo de cultivo se suceden tres lluvias fuertes (70-80 mm) justamente después de la siembra sin embargo, le sigue un período

relativamente seco durante el cual el estrés hídrico se evitó un mes antes de la cosecha y lo que también limitó la lixiviación de los nitratos. Por lo tanto, con un suelo mejor aireado y con períodos de desecación y humectación alternados, deberemos esperar una nitrificación de la urea más activa durante el segundo ciclo de cultivo.

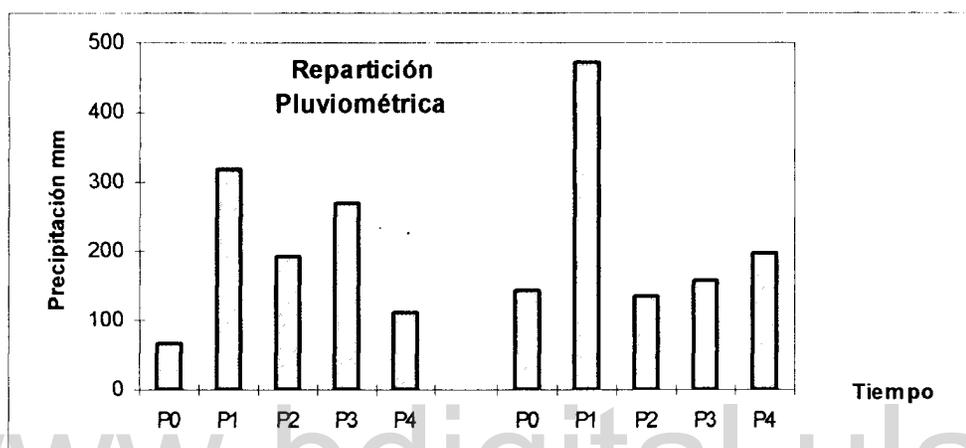


Figura III.3.- Repartición de las lluvias a lo largo de los dos ciclos de cultivo.

### III.3.- La humedad del suelo.

En las Figuras III.4a y III.4b se muestra la variación de la humedad del suelo bajo cultivo de maíz y pasto respectivamente. En el caso del suelo bajo cultivo de maíz, los resultados muestran que la humedad del suelo varía a nivel de superficie entre un 10 % hasta un 16 % dependiendo de las precipitaciones. Las fuertes lluvias caídas al principio del segundo ciclo logran incrementar temporalmente la humedad hasta los 20 cm de profundidad. Al final del ciclo logra incrementar otra vez en superficie el nivel hídrico después de haber bajado cerca del punto de marchitez.

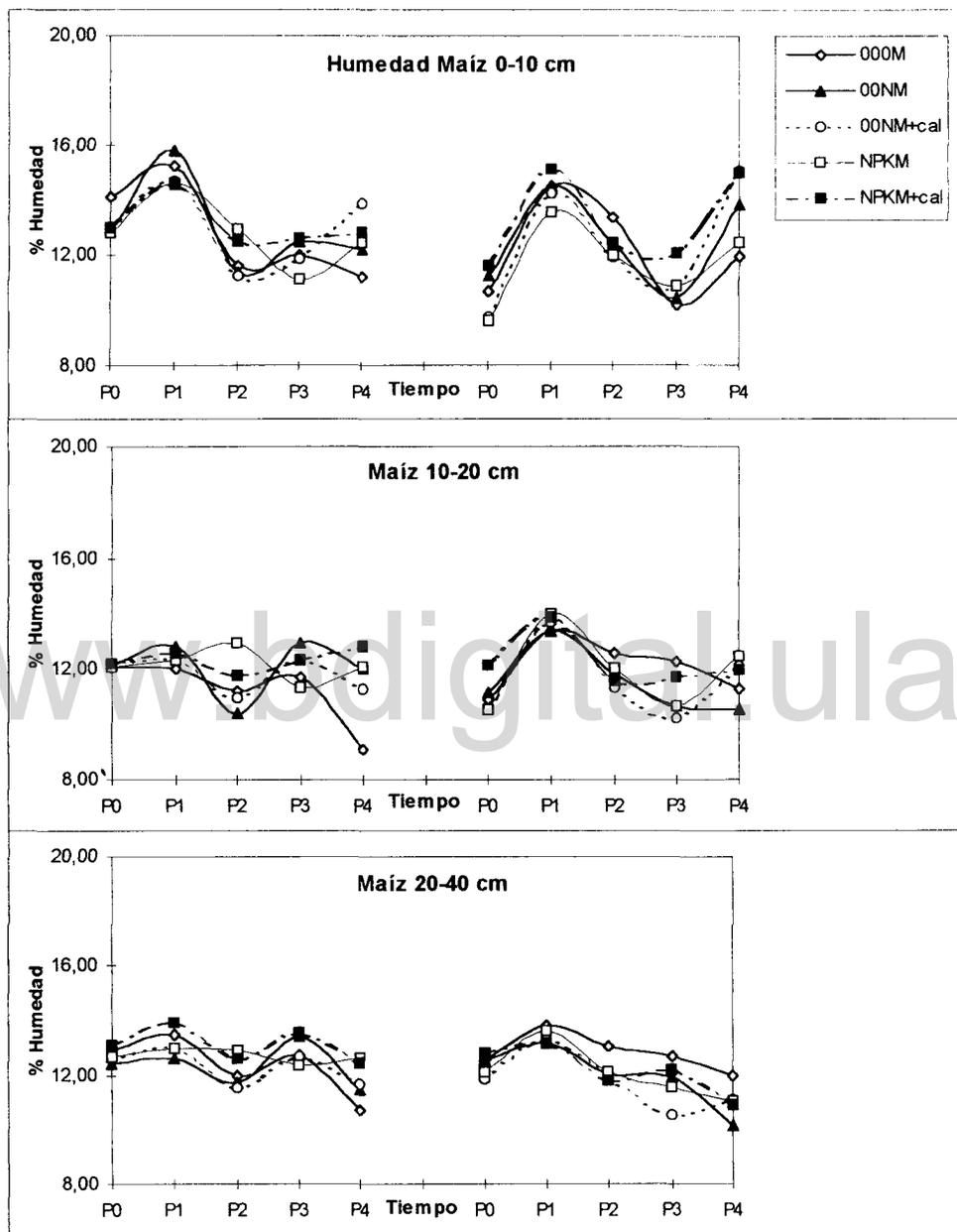


Figura III.4a.- Variación de la humedad del suelo bajo cultivo de maíz.  
Punto de marchitez 10%, Capacidad de campo, 18%, Saturación 30%

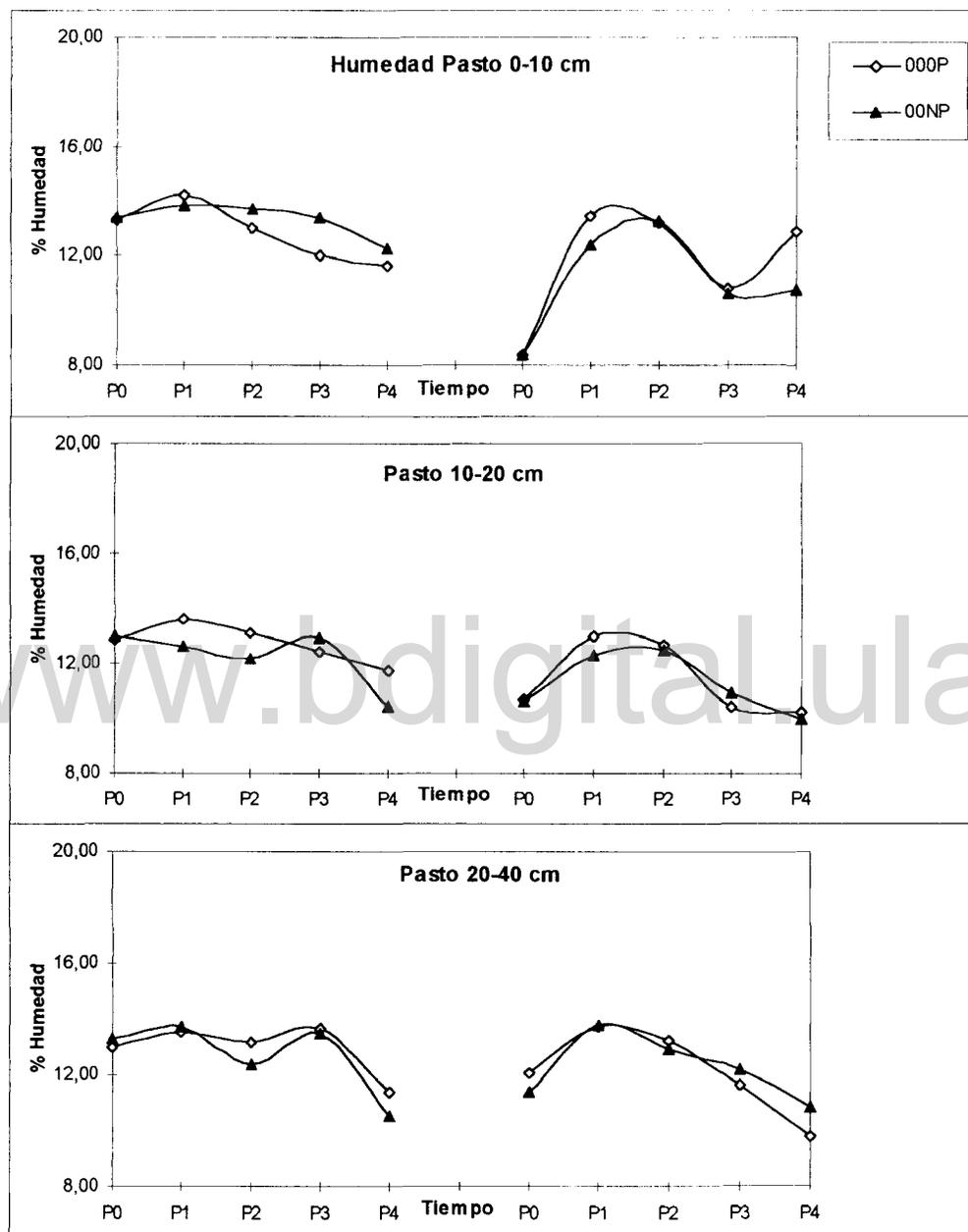


Figura III.4b.- Variación de la humedad del suelo bajo cultivo de pasto.  
 Punto de marchitez 10%, Capacidad de campo, 18%, Saturación 30%

En conclusión de estas observaciones se debe recordar que bajo ambos cultivos el suelo nunca llegó a quedarse más de algunas horas a la saturación después de precipitaciones que a veces ocurrieron poco tiempo antes del muestreo. Con un tal drenaje las condiciones deben ser mucho más favorables a la nitrificación que a la desnitrificación. Solo una absorción rápida de los nitratos por una biomasa radicular abundante pueden evitar que estos nitratos sean lixiviados hacia las capas profundas del subsuelo.

#### III.4.- El poder buffer del suelo.

Si la acidificación de un suelo corresponde a la disminución de su capacidad para neutralizar los ácidos, es necesario tomar en cuenta el poder buffer del suelo si queremos transformar las variaciones de  $pH$  en aportes o sustracciones de protones. Sin embargo, el valor del poder tampón puede variar bastante en función de la fuerza iónica de las soluciones utilizadas para la valoración, y de la relación suelo solución utilizada.

En la Figura III.5 se muestra la variación del  $pH$  del suelo en función de los  $cmol$  de  $H^+$  u  $OH^-$  aportados, para la capa de 0-20  $cm$  de profundidad, a diferentes concentraciones y relaciones suelo/solución. En la Tabla III.2 se muestran los valores del poder buffer calculado tanto en  $KCl$   $M$ ,  $CaCl_2$  0,002  $M$  como en agua destilada. Las variaciones del  $pH$  del suelo de Barinas son más o menos similares para las diferentes concentraciones y relación suelo/solución, con lo que el poder buffer calculado en  $CaCl_2$  diluido será más o menos similar. Vemos que el poder buffer varía de 4,6 en la solución de  $KCl$   $M$  a más o menos 2 en la solución diluida de  $CaCl_2$  y alrededor de 1 en el agua destilada.

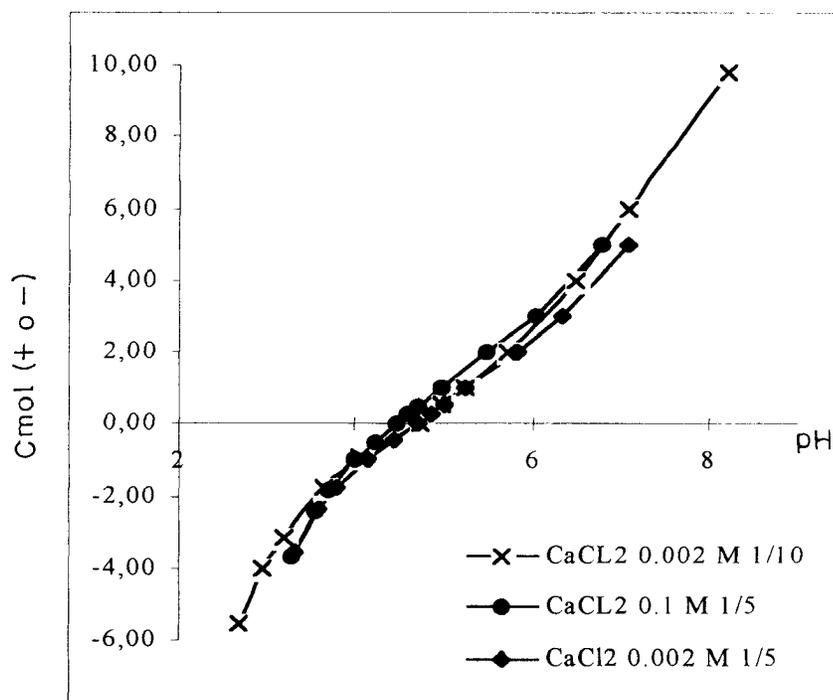


Figura III.5.- Variación del  $pH$  del suelo en función de la cantidad de  $H^+$  u  $OH^-$  aportados al suelo, para la capa 0-20 cm de profundidad a diferentes relaciones suelo solución y diferentes concentraciones de  $CaCl_2$ .

Tabla III.2.- Poder buffer en la vecindad del  $pH$  del suelo, expresado en  $cmol_c$  por unidad de  $pH$  y por kg de suelo.

Capa cm	KCl M	CaCl <sub>2</sub> 0.002 M	H <sub>2</sub> O
0-20	4,55	1,75	1,09
20-40	----	----	1,04
40-100	----	----	0,96

Este último no varía de manera significativa en las tres capas analizadas, lo que hace pensar que el poder buffer está relacionado en un 80% aproximadamente a la arcilla y a los cambios del estado del aluminio y el 20 % restante esta relacionado con la materia orgánica, la cual permanece más o

menos constante a lo largo de los dos ciclos de cultivo. Por lo tanto, consideramos que todo cambio de una unidad de  $pH$  durante los cultivos es acompañado de la adición o sustracción de 1 cmol de protones en el complejo de intercambio catiónico de 1 kg de suelo seco, es decir  $13 \text{ kmol}_c \text{ ha}^{-1}$  en los 10 primeros cm o  $26 \text{ kmol}_c \text{ ha}^{-1}$  en los primeros 20 cm.

### III.5.- Capacidad de cambio catiónica y aniónica.

En la Figura III.6 se muestra la variación de la capacidad de intercambio catiónica, CIC, y aniónica, CIA, en función de la variación del valor del  $pH$

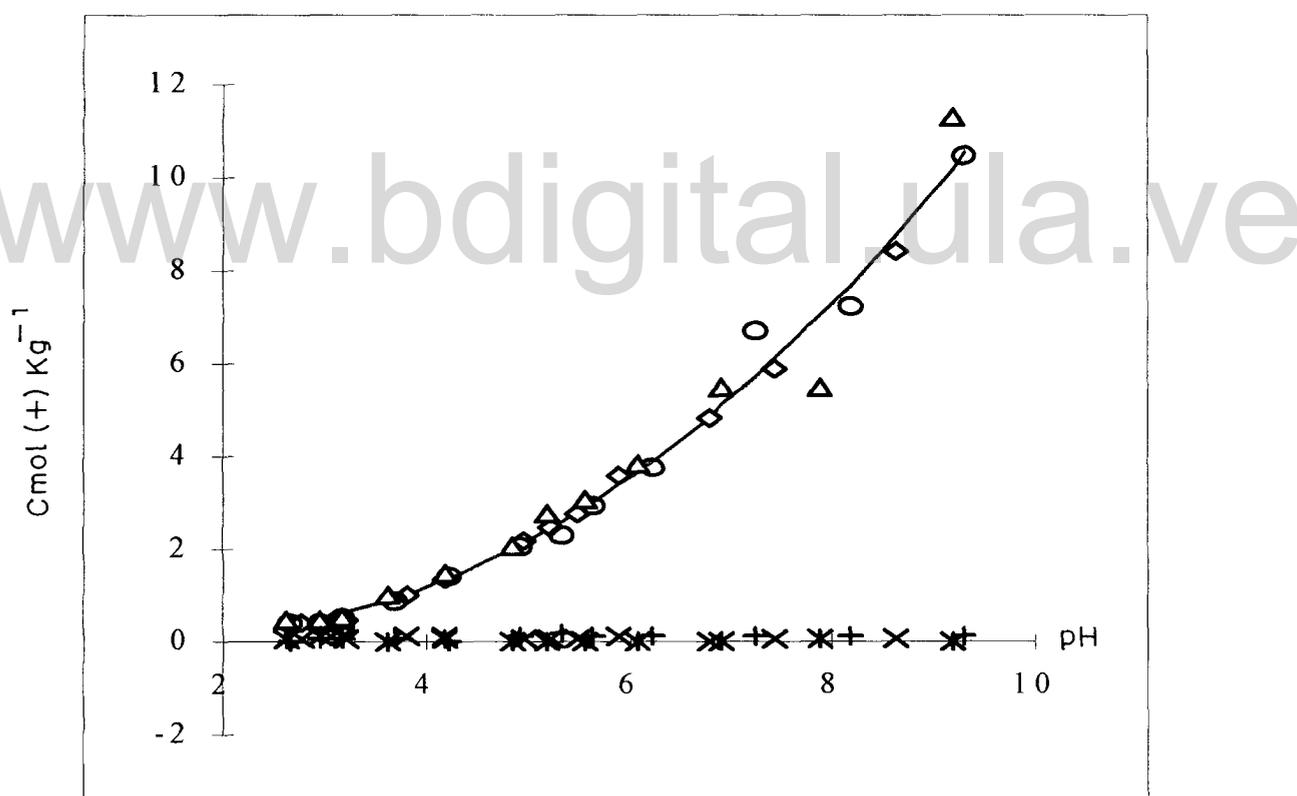


Figura III.6.- Variación de la CIC y CIA en función de los valores del  $pH$ .

El suelo del Jardín Botánico tiene una capacidad de cambio baja. Al valor del  $pH$  del suelo, la suma de los elementos intercambiables por la solución de  $KCl$ , inclusive los protones y el aluminio, se sitúa entre 2,5 y 3,5  $cmol_c$  por  $kg$  de suelo seco. Se estima que la capacidad de intercambio catiónica al  $pH$  del suelo es del orden de 6  $cmol_c$  por  $kg$  de suelo ( $150 kmol_c Ha^{-1}$ ) en los 20 primeros  $cm$  y de 7  $cmol_c$  ( $182 kmol_c ha^{-1}$ ) entre 20 y 40  $cm$ , teniendo en cuenta la diferencia en la densidad aparente.

Este suelo posee un grado de saturación en bases más alta que la mayoría de los suelos de la serie, probablemente por haber sido encalado en el momento del cultivo inicial y fertilizado cada año en el lugar de muestreo. De acuerdo con las determinaciones de fósforo disponible (método Olsen), la materia orgánica de este suelo debe tener una capacidad de cambio aniónica apreciable.

### III.6.- Reservas de calcio, magnesio y potasio.

En la Figura III.7 se muestran las cantidades de los diferentes elementos extraídos por el ataque nítrico a una muestra promedio del suelo entre los 0 y 20  $cm$  de profundidad expresados en  $cmol_c kg$  de suelo seco. Igualmente en la Tabla III.3 se muestra la estadística básica aplicada a las hidrólisis.

Estos resultados muestran primero que todo que para el caso del calcio los datos obtenidos no están en concordancia con los resultados analizados anteriormente en el caso de los diferentes tratamientos. En efecto, según las hidrólisis sucesivas no existen reservas de calcio en el suelo, lo cual es poco probable ya que como habíamos visto, el calcio domina tanto en la solución del suelo como en el complejo de intercambio.

La estadística básica aplicada a la experiencia de las hidrólisis muestra que el método no funciona a cabalidad en el caso del calcio. Los coeficientes de variación correspondientes son valores aberrantes que indican que el calcio no responde a lo esperado en las diferentes etapas del procedimiento. Sin embargo, para el caso del magnesio y potasio, el método arroja resultados más coherentes con lo esperado y de mucha más precisión.

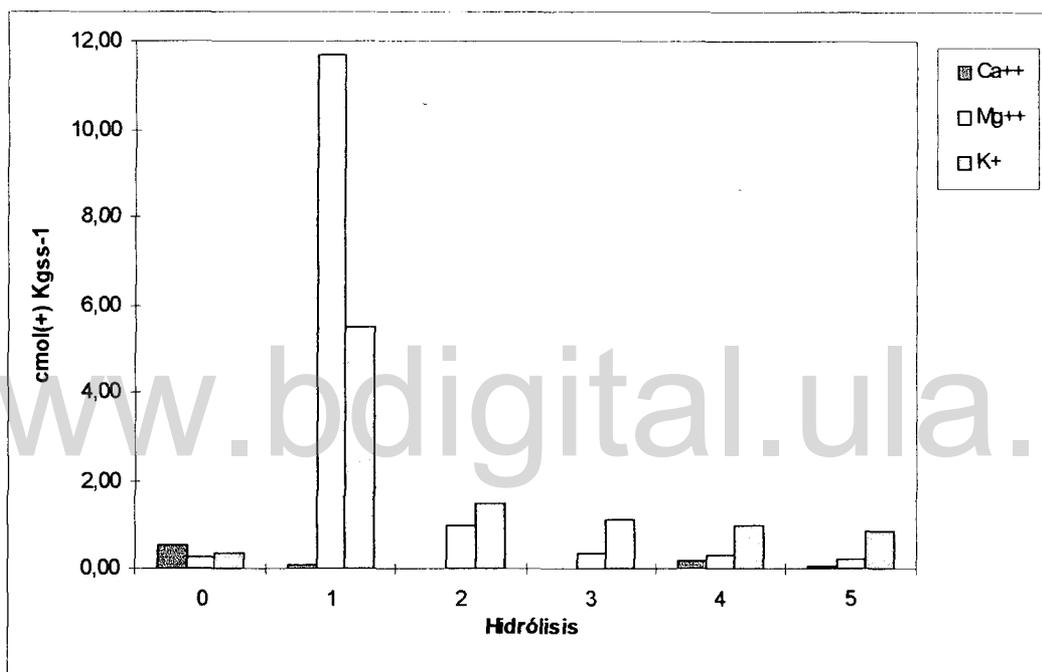


Figura III.7.- Extracción ácida sucesiva del calcio, magnesio y potasio

Según estos resultados, si bien el magnesio y potasio intercambiables están en poca cantidad, las reservas a mediano plazo son de mucho mayor magnitud. En el caso del potasio los resultados muestran que el potasio en agua representa entre la tercera y cuarta parte del potasio intercambiable, por lo que su papel en las variaciones de la capacidad del neutralización del suelo debe ser

importante. Por lo tanto, una estimación más exacta del proceso de acidificación del suelo debe contar con los datos del potasio intercambiable.

En el caso del magnesio estas reservas alcanzan los 150 kmol<sub>c</sub> ha<sup>-1</sup> y en el caso del potasio las reservas son de 90 kmol<sub>c</sub> ha<sup>-1</sup> aproximadamente. Sin embargo estas reservas podrían ser mayores que estas ya que a pesar de haber realizado suficientes etapas de hidrólisis, no se llega a una tasa constante especialmente en el caso del potasio.

Tabla III.3.- Cantidades de calcio, magnesio y potasio extraídas por el ataque nítrico sucesivo a una muestra promedio de suelo entre los 0 y 20 cm de profundidad.

Hidról	Ca	Mg cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	K	Ca	Mg	K	Ca	Mg	K
				Desviación estándar			C.V %		
0	0,55	0,26	0,37	0,06	0,01	0,01	10,2	1,8	3,2
1	0,08	11,70	5,50	0,05	0,23	0,11	69,6	1,9	2,0
2	0,00	1,00	1,49	0,04	0,04	0,05	-65,5	3,8	3,4
3	0,00	0,36	1,13	0,06	0,03	0,09	-345,2	7,4	7,5
4	0,18	0,32	0,98	0,13	0,04	0,06	74,1	11,5	6,3
5	0,06	0,21	0,87	0,08	0,03	0,03	132,3	16,4	3,3

En la Figura III.8 se muestra el acumulado en cada hidrolizado y la misma muestra claramente dos tipos de magnesio y potasio, uno que se libera de manera rápida, el cual correspondería a unas reservas que están más disponibles y otro que se va liberando más lentamente.

Debido a la ausencia de la tasa constante en las extracciones podemos tomar entonces el acumulado de las hidrólisis para hacer un estimado más real de las reservas de magnesio y potasio. En el caso del magnesio, estas reservas pueden estar sobre los 150 kmol<sub>c</sub> y las de potasio sobre los 134 kmol<sub>c</sub>. Debido justamente a la ausencia de la tasa constante en las extracciones estas cifras pueden incrementarse en un 10 % aproximadamente.

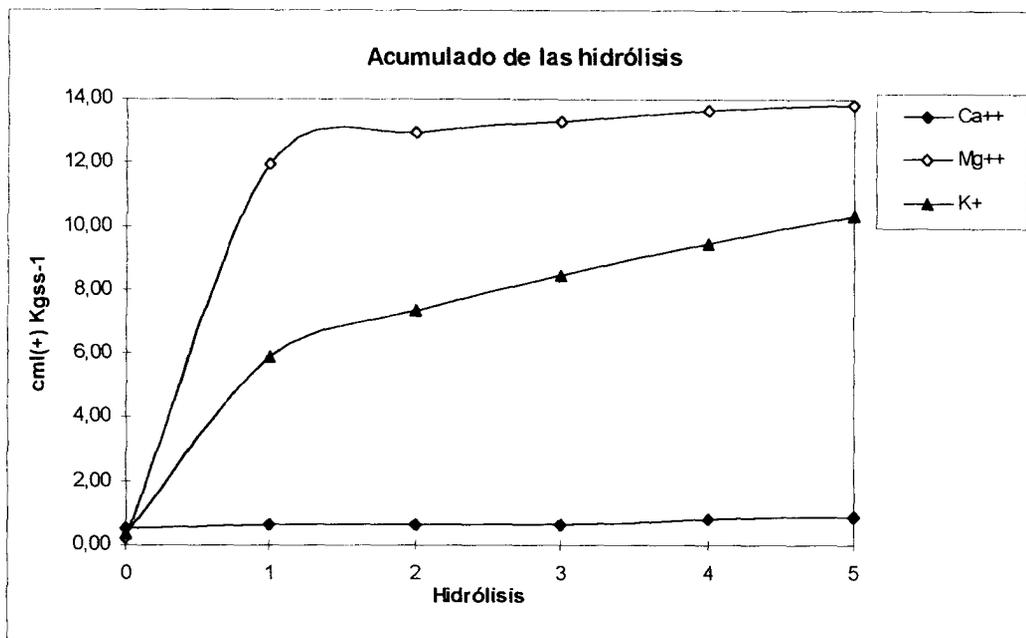


Figura III.8.- Acumulado de las hidrólisis.

### III.7.- Cinética de liberación de nutrientes.

En la Figura III.9 se indican las cantidades acumuladas de calcio, magnesio y potasio en el compartimiento C2, es decir, desorbidos, en función de la cantidad de electricidad, para dos electrodiálisis realizadas a la misma muestra.

La separación por electrodiálisis pone en evidencia que hay una diferencia apreciable en la dinámica de desorción del potasio con el resto de los elementos. En efecto, las cantidades de potasio separadas por electrodiálisis son muy superiores al resto de los cationes además de que la velocidad de desorción también es mucho mayor. La curva de desorción del potasio muestra dos zonas bien definidas, la primera corresponde a un potasio muy

soluble y fácilmente extraído por la planta y la segunda a un potasio no extraíble y que no está disponible para las plantas.

Las cinéticas de desorción del calcio y magnesio son similares sin embargo, las cantidades de calcio y la velocidad de desorción son un poco mayores que las de magnesio. La velocidad de desorción de estos cationes es mucho más lenta que en el caso del potasio y las curvas respectivas muestran también dos zonas de diferente pendiente aunque no tan definidas como en el caso del potasio.

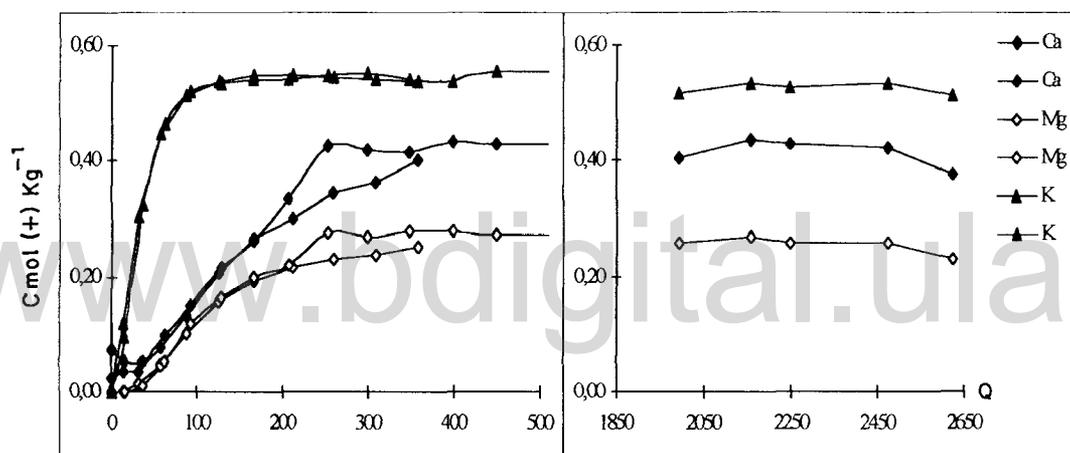


Figura III.9.- Cantidad de calcio, magnesio y potasio separados de la muestra de suelo en función de la cantidad de electricidad que ha atravesado el dispositivo.

Estos resultados vienen a confirmar la importancia que tiene el potasio intercambiable en el mantenimiento de la capacidad de neutralización ácida del suelo ya que el mismo tiene una dinámica de intercambio más rápida que la del calcio y el magnesio.

Tal como muestra la Figura III.9, la segunda electrodiálisis se prolongo durante unas 24 hs (2500 coulombios aproximadamente) con el objeto de ver si ocurren cambios en la desorción de los elementos después de los 400 coulombios. Los resultados muestran que las concentraciones de los diferentes elementos permanece prácticamente constante hasta el final lo que sugiere que la liberación de estos elementos ya no progresa.

### III.8.- Materia orgánica.

La capacidad de intercambio iónica de los suelos depende en mayor o menor grado de la materia orgánica del suelo que existe en él. En este sentido, no sólo es importante su cantidad sino también el tipo de materia orgánica. De este hecho se desprende la necesidad de la caracterización de la misma con el fin de averiguar si existen diferencias en los tratamientos bajo maíz y pasto con o sin fertilización, para tomarlas en cuenta, si las hay, en la interpretación de los resultados.

La Tabla III.4 se muestran las concentraciones de St, Nt y Corg antes de la extracción de las SH para los tratamientos de maíz y pasto fertilizados y no fertilizados con urea. Los resultados obtenidos muestran que no existen diferencias en la concentración de estos elementos en los diferentes tratamientos, salvo en el caso del nitrógeno total donde la concentración es un poco mayor a nivel de los primeros 20 cm y especialmente en el caso del suelo bajo cultivo de pasto.

El análisis por IRTF de los ácidos húmicos resultaron similares para las muestras analizadas, sean fertilizadas o no. El análisis de los espectros que se muestran en las Figuras III.10a y b presentan frecuencias de absorción atribuidas a vibraciones de alargamiento O-H de alcoholes o fenoles ( $3450\text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup>), vibraciones C-H de hidrocarburos alifáticos ( $2950\text{ cm}^{-1}$ ), probablemente debido a grupos metilénicos  $\text{CH}_2$ , alargamiento  $\text{C}=\text{O}$  de cetonas aldehidos, ésteres o ácidos carboxílicos ( $1725\text{ cm}^{-1}$ ), vibraciones esqueléticas C-C de hidrocarburos aromáticos ( $1638\text{ cm}^{-1}$ ), vibraciones de flexión en el plano de OH de alcoholes o fenoles ( $1400\text{ cm}^{-1}$ ), vibraciones de alargamiento C-O de alcoholes o fenoles ( $1263\text{ cm}^{-1}$ ) y flexión C-H fuera del plano de hidrocarburos aromáticos ( $663\text{ cm}^{-1}$ ) (Silverstein et al., 1974).

Como puede verse de los espectros, los AH extraídos de las muestras presentan un fuerte carácter aromático, con una baja intensidad en la región del espectro atribuida a grupos funcionales del tipo hidrocarburo saturado, específicamente n-alcanos, lo que permite proponer estructuras del tipo aromático, donde los escasos grupos  $\text{CH}_2$  presentes pueden estar formando puentes entre anillos.

Tabla III.4.- Concentraciones de azufre total, nitrógeno total y carbono orgánico, en los tratamientos fertilizados y no fertilizados.

Tratamiento	capa cm	St % p/p	Nt % p/p	Corg % p/p
<b>000M</b>	0-10	0.31	0.05	0.82
	10-20	0.31	0.05	0.73
	20-40	0.30	0.04	0.79
<b>00NM</b>	0-10	0.31	0.05	0.87
	10-20	0.32	0.05	0.85
	20-40	0.29	0.04	0.82
<b>000P</b>	0-10	0.30	0.06	0.92
	10-20	0.30	0.05	0.76
	20-40	0.32	0.04	0.74
<b>00NP</b>	0-10	0.35	0.06	0.74
	10-20	0.30	0.05	0.70
	20-40	0.30	0.04	0.60

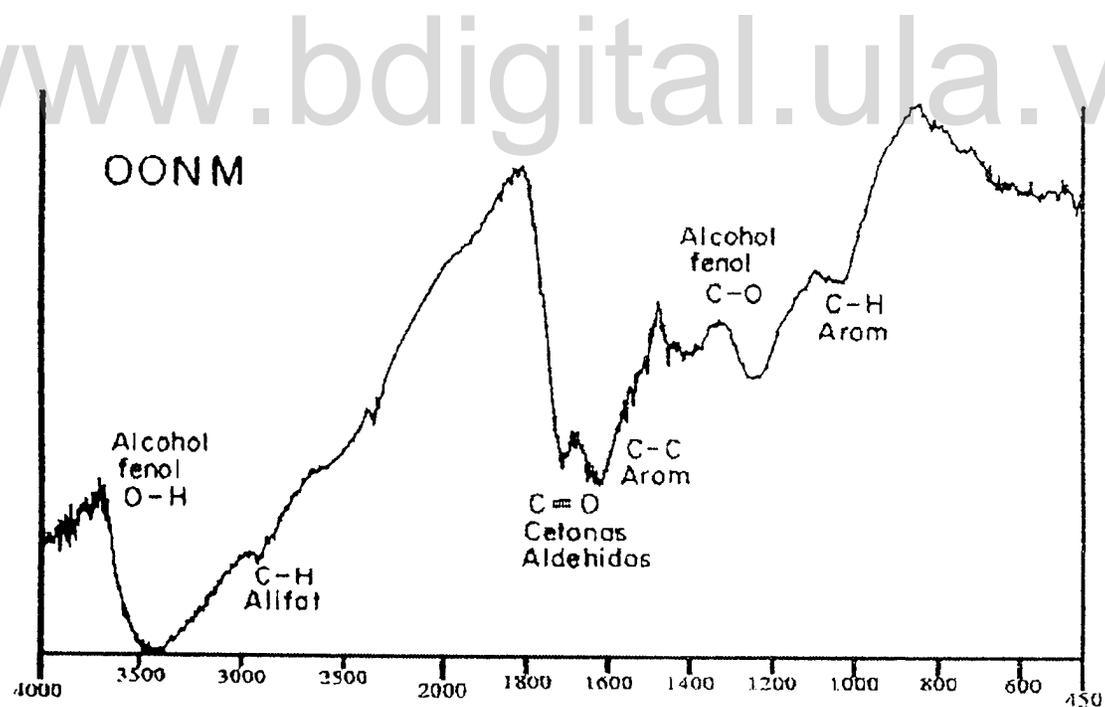
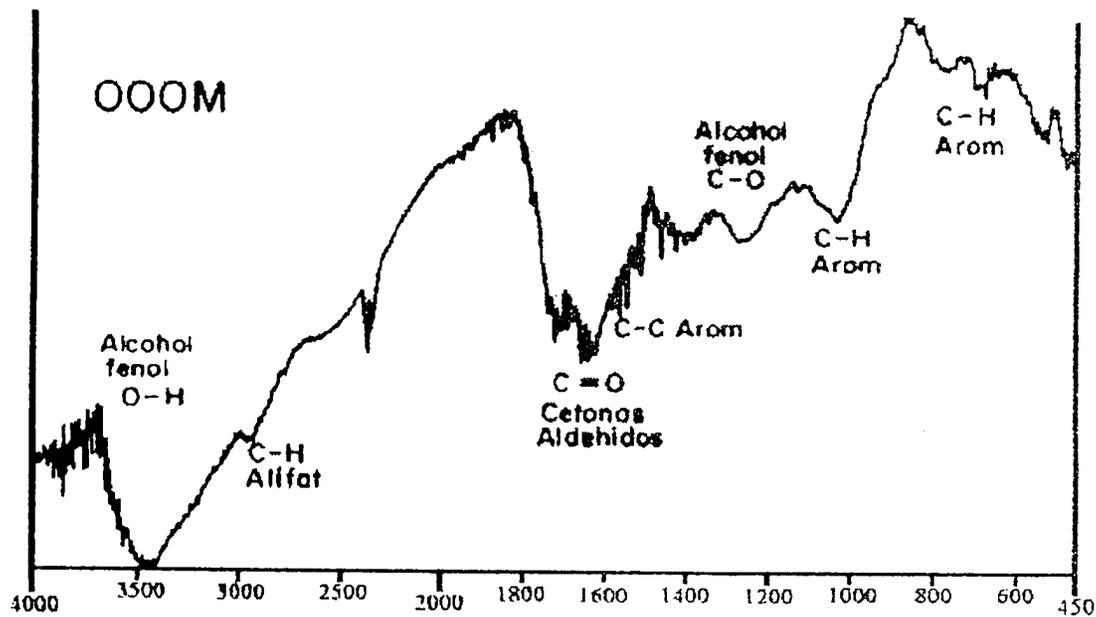


Figura II.10a.- Espectros IRTF para el caso de los tratamientos OOOM y OONM

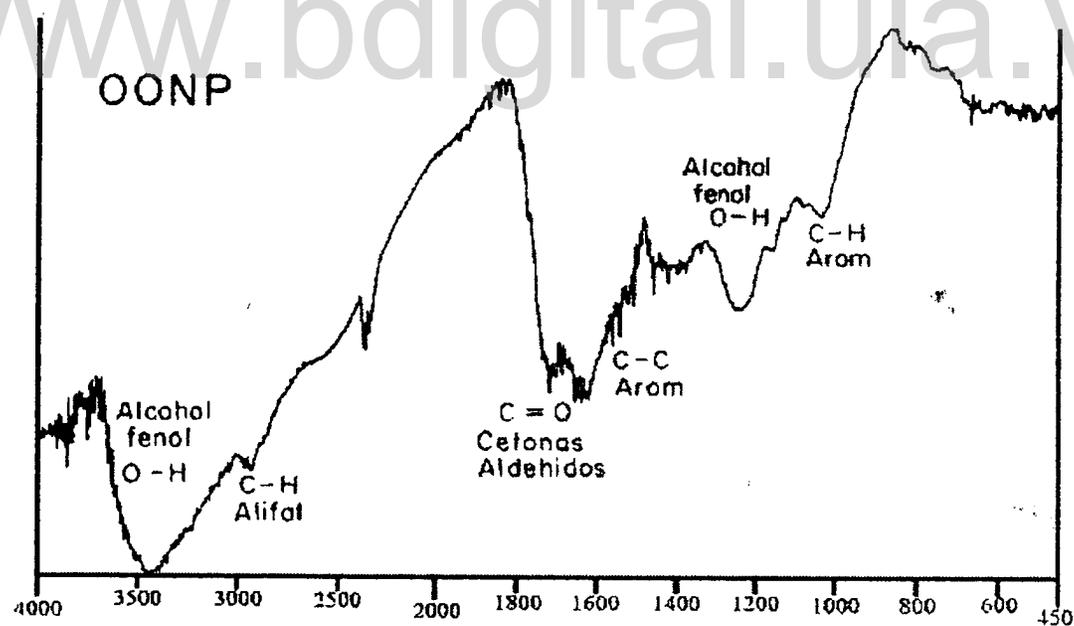
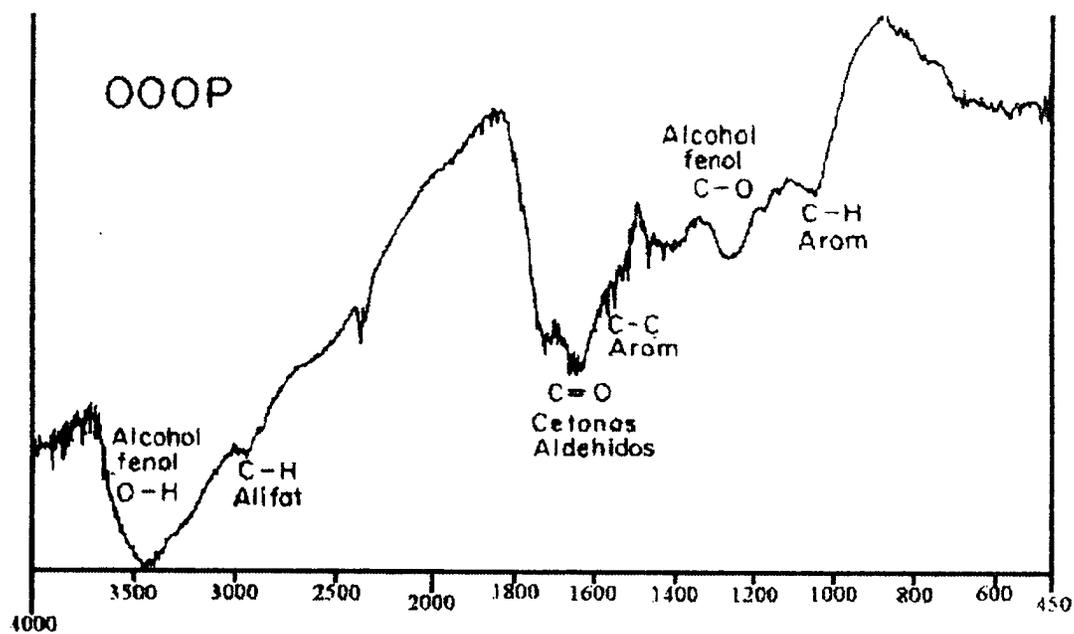


Figura II.10b.- Espectros IRTF para el caso de los tratamientos OOOP y OONP

La ausencia de bandas diagnósticas que apoyen la presencia de ácidos carboxílicos, ésteres o aldehídos apunta hacia la presencia de grupos C=O de cetonas. Las bandas OH pueden ser atribuidas a la presencia de fenoles, debido al carácter aromático de estos AH, aunque no se puede descartar la presencia de grupos OH de alcoholes que puedan estar asociados a anillos aromáticos.

Por lo tanto, sobre la base de las concentraciones de St, Nt, y Corg, así como de los espectros IRTF se puede concluir que no hay diferencias en la materia orgánica del suelo, independientemente del tipo de cultivo y si estos son o no fertilizados.

### III.9.- Análisis total del suelo.

En la Tabla III.5 se muestran los resultados del análisis total del suelo, expresados en gramos del óxido respectivo por cada kg de suelo.

En primer lugar, el análisis total del suelo revela que las cantidades de potasio son importantes, tal cual como lo habían mostrado los experimentos de hidrólisis sucesivas y de electrodiálisis. Este análisis revela un total de 312 kmol K ha<sup>-1</sup> de potasio sin embargo, gran parte de este potasio es estructural y no está disponible para la planta a la escala de los dos ciclos de cultivo. Sólo un tercio del mismo pudiese estar disponible para las plantas a corto y mediano plazo, lo que nos daría como mínimo unos 90 kmol K ha<sup>-1</sup>, lo que concuerda con lo predicho por las hidrólisis.

A pesar de ser un suelo relativamente rico en potasio, es bastante pobre en calcio y magnesio, lo que confirma el hecho de que el potasio debe jugar un papel importante en la capacidad de neutralización de los ácidos.

El aluminio es, por su puesto, un elemento mayoritario pero, más del 95 % de este aluminio determinado por el análisis total es estructural y por lo tanto

no tiene movilidad. Sin embargo, las cantidades movilizadas en el complejo de intercambio y en la solución de suelo podrían ser importantes para el fenómeno de la acidificación y para los niveles de toxicidad.

Por otro lado el manganeso es un elemento minoritario, por lo que su influencia sobre el proceso de la acidificación debe ser despreciable frente a la influencia del aluminio.

Tabla III.5.- Análisis Total del suelo.

capa	g óxido kg suelo <sup>-1</sup>											
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PF	Total
0-20	795	85.0	37.0	1.06	3.50	1.90	4.20	22.9	4.90	0.96	44.0	999.4
	795	83.0	37.1	0.98	3.3	1.69	4.40	22.1	4.60	0.87	41.8	994.2
	795	83.0	30.5	0.96	3.08	1.72	4.80	21.7	3.90	1.16	32.8	981.7
	790	85.0	39.8	1.04	3.30	1.65	4.80	22.2	5.00	1.21	45.8	998.6
0-20M	775	89.0	32.8	1.14	3.47	1.68	5.60	23.1	4.20	1.03	44.2	980.6
	775	86.0	33.9	1.13	3.32	1.58	5.30	21.8	4.80	1.09	45.8	978.4
0-20P	805	82.0	33.5	1.10	3.01	1.49	5.00	21.6	4.90	0.91	41.0	988.2
	775	88.0	33.5	1.17	3.19	1.39	5.10	22.3	4.5	0.84	44.0	978.4
20-40	730	111.0	46.3	1.05	4.10	1.48	4.40	21.5	5.30	0.91	57.4	982.6
40-100	720	120	46.2	1.05	4.44	1.60	4.60	22.3	5.50	0.89	60.8	986.4

### III.10.- Conclusiones.

El suelo donde se implantaron los tratamientos experimentales es un suelo tipo alfisol, levemente ácido, el cual ha servido de base para un monocultivo de maíz durante 20 años.

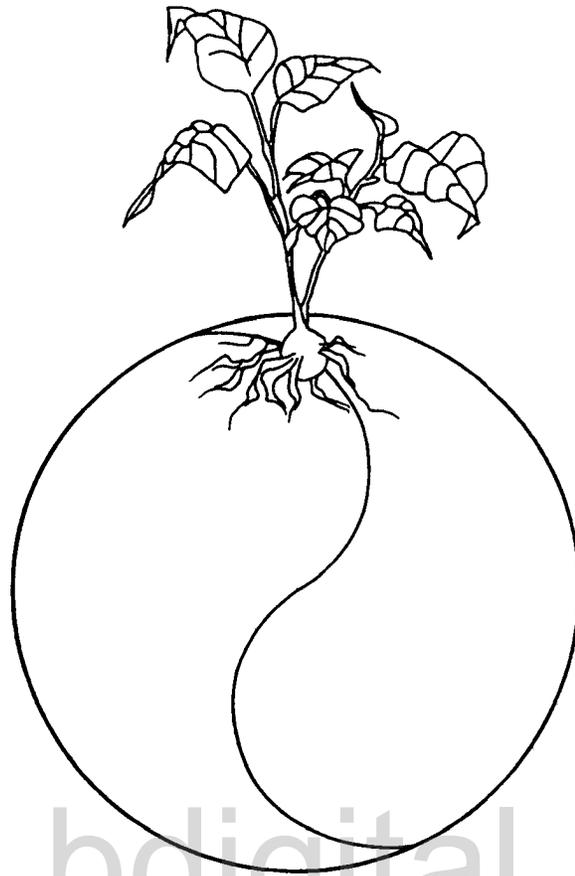
Su alto contenido de arena le confiere buena drenabilidad, lo cual impide la inundación en casos de lluvia excesiva y da buenas condiciones para la nitrificación, pero en casos de poca pluviosidad se puede producir un estrés hídrico debido a la escasa retención del agua. Por otro lado puede permitir el

lavado de nutrientes como es el caso de los nitratos, lo que está directamente relacionado con el proceso de acidificación. Por lo tanto, la acidificación producida por este proceso va a depender del régimen de lluvias.

El poder buffer, medido en agua, es de alrededor de 1  $\text{cmol}_c$  por unidad de  $\text{pH}$  y está relacionado principalmente a las arcillas y a los cambios del aluminio y en menor grado a la materia orgánica la cual permanece constante Tanto a lo largo del tiempo como en toda la extensión del terreno.

Su capacidad de intercambio tiene un valor bajo, al  $\text{pH}$  del suelo es de unos 6  $\text{cmol}_c$  kg de suelo sin embargo, posee un grado de saturación de bases mayor que los demás suelos de la misma serie debido a los aportes anteriores de cal y fertilizantes. A pesar de ser un suelo relativamente pobre en calcio y magnesio posee grandes reservas de potasio y de fácil liberación, lo que garantiza que la capacidad de neutralización de los ácidos del suelo no se vea seriamente comprometida al menos a mediano plazo.

En resumen, este suelo representa el mejor de los suelos de sabana, con un estatus químico favorable y una retención de agua que todavía le permite evitar el estrés hídrico.



[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## CAPÍTULO IV

### NITRÓGENO MINERAL

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## IV.- El nitrógeno mineral.

### Hipótesis de trabajo.

La información básica en el presente estudio de acidificación es evidenciar los diferentes factores que modifican la capacidad de neutralización de los ácidos, CNA, La acumulación de amonio incrementa la CNA, mientras que la acumulación de nitratos o la pérdida de estos desde el sistema la disminuyen.

Por lo tanto, en un suelo arenoso como el de Barinas, las pérdidas por la lixiviación de los nitratos debería ser la causa principal del proceso de acidificación.

### IV.1.- Evolución de la mineralización del fertilizante.

En las Figuras IV.1a y IV.1b se muestra la variación del nitrógeno mineral total de los diferentes tratamientos bajo cultivo de maíz y pasto respectivamente, a lo largo de los dos ciclo de cultivo. Los mismos están sujetos a una variabilidad y coeficiente de variación de 2,8 y 28 % para la capa superficial, 1,5 y 22 % para la capa intermedia y de 2,1 y 42 % respectivamente.

En el caso del suelo bajo cultivo de maíz, los resultados muestran que la mineralización del fertilizante aportado a los diferentes tratamientos tiene lugar de manera prácticamente simultánea en ambos ciclos de cultivo. La aparición del nitrógeno mineral debido al aporte del fertilizante es rápida, pero igual de rápida es su desaparición, el máximo de N mineral se observa una semana

después de cada fertilización. y durante el mes siguiente la cantidad de nitrógeno mineral regresa al nivel del tratamiento Testigo.

La cantidad de nitrógeno mineralizado difiere de un tratamiento al otro, lo que indica que la eficiencia de la mineralización de la urea depende del tratamiento de fertilización y esta eficiencia es mayor al aplicar sólo urea.

Otro hecho importante es que el nitrógeno mineral se concentra más que todo en el horizonte superficial sin embargo, tiene lugar una lixiviación apreciable en el caso del tratamiento 00NM, pero sólo durante el primer ciclo. La lixiviación del nitrógeno mineral es favorecida en primer lugar porque este nitrógeno es altamente soluble y en segundo lugar por el suelo arenoso, el cual presenta buena drenabilidad. Esto tiene una consecuencia práctica y es que el efecto de acidificación inducida por la urea estará básicamente relacionado con la lixiviación de estos nitratos.

En las Figuras IV.2a y IV.2b se muestra la variación de la relación  $\text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$  correspondiente a los suelos bajo cultivo de maíz y pasto. Esta relación nos permite conocer que forma de nitrógeno domina para un valor dado de NMT. En el caso del tratamiento 00NM, la forma amoniacal predomina en superficie, mientras que en profundidad predomina la forma nítrica. Esto es lógico si pensamos en el hecho de que el nitrato está más sujeto a ser lixiviado que el mismo amonio.

Es notable el hecho de que bajo pasto predomina casi siempre la forma amoniacal, lo que podría indicar que el proceso de nitrificación es activado por el arado. Sin embargo después de un mes el nitrógeno nítrico empieza a prevalecer lo que sería una indicación de una nitrificación lenta o de una absorción preferencia de los nitratos por las plantas.

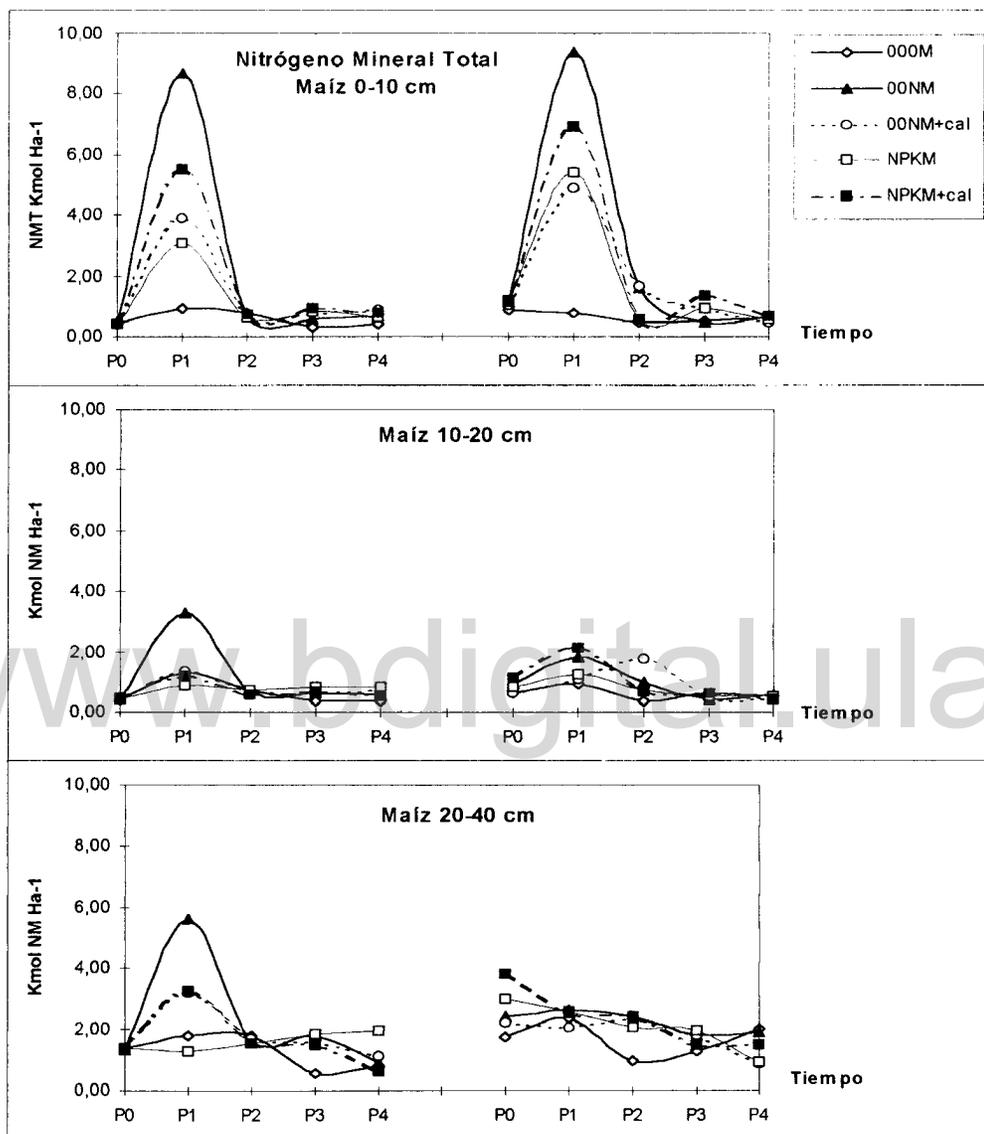


Figura IV.1a.- Variación del Nitrógeno Mineral Total en los diferentes tratamientos del suelo bajo cultivo de maíz.

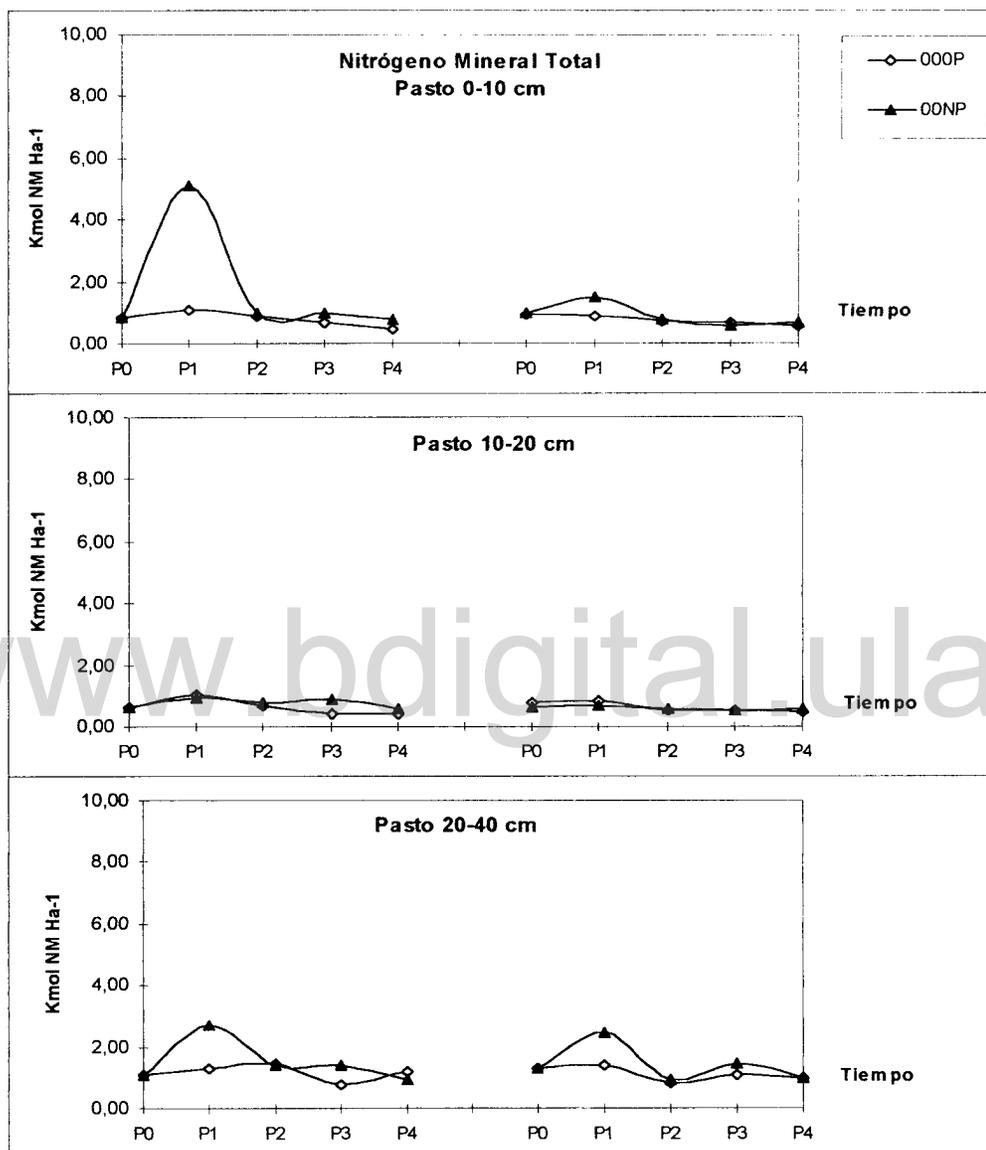


Figura IV.1b.- Variación del Nitrógeno Mineral Total en los diferentes tratamientos del suelo bajo cultivo de pasto.

Los resultados muestran que hay una mayor mineralización durante el segundo ciclo de cultivo, lo que probablemente tiene que ver con la cantidad de lluvia caída durante y después de la aplicación del fertilizante. En efecto, hubo una mayor precipitación durante el comienzo del segundo ciclo y la humedad del suelo también es máxima a ese momento.

Por otro lado, la relación amonio/nitrato en general es menor el segundo ciclo, lo que quiere decir que la forma amoniacal ya no predomina tanto, por lo que la nitrificación ocurrió de una manera más rápida.

La cantidad de nitrógeno uréico mineralizado es máxima en el caso del tratamiento fertilizado con urea solamente, lo que quiere decir que debemos esperar mayores cambios en este tratamiento, pues al haber más amonio para nitrificar, en esa misma medida la producción de protones será mayor.

En efecto, si la dosis inicial de nitrógeno corresponde a unos  $9.28 \text{ kmol N ha}^{-1}$ , esto correspondería a una producción teórica de  $9.28 \text{ kmol H}^+$ , según la estequiometría de la nitrificación (Adams, 1984; Helyar y Porter, 1989). Los nitratos que no sean consumidos por el cultivo necesariamente serán lixiviados dejando libres sus protones asociados, trayendo como consecuencia la acidificación de la solución. Este efecto de acidificación permitirá a su vez la lixiviación de las bases y la disolución de aluminio en la solución del suelo.

En la Tabla IV.1 se muestran las cantidades de nitrógeno mineralizado, expresadas en  $\text{kmol NM ha}^{-1}$ , así como la relación amonio nitrato para los diferentes tratamientos del suelo bajo cultivo de maíz en los 10 primeros cm de profundidad. A la primera mineralización, tenemos una diferencia con la cantidad de nitrógeno agregada originalmente de solo  $0.57 \text{ kmol NM ha}^{-1}$ . Esta cantidad de nitrógeno, tal como explicamos anteriormente, pudo percolar a causa de las lluvias y aparecer en las capas inferiores.

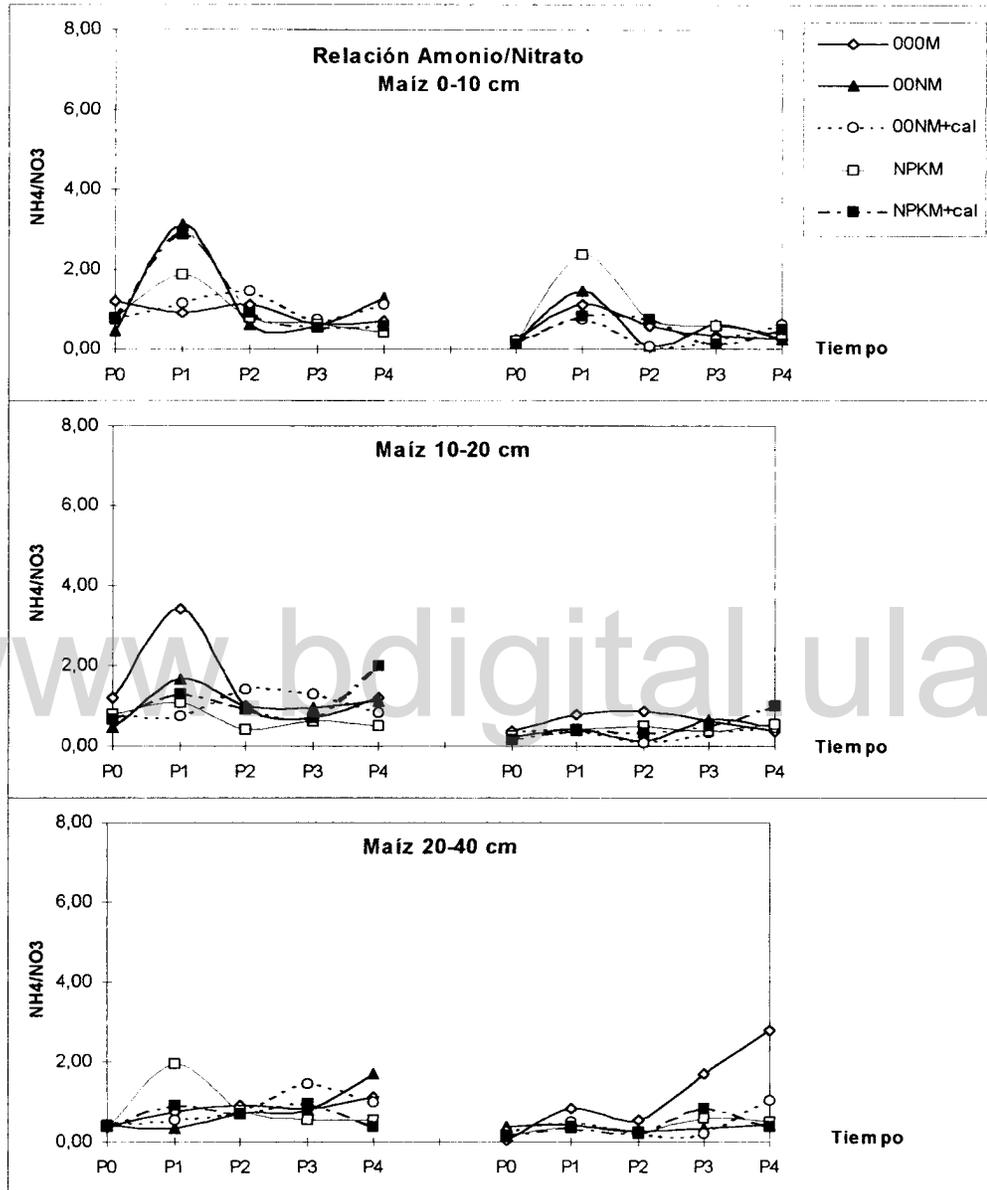


Figura IV.2a.- Relación Amonio/Nitrato, suelo bajo cultivo de maíz.

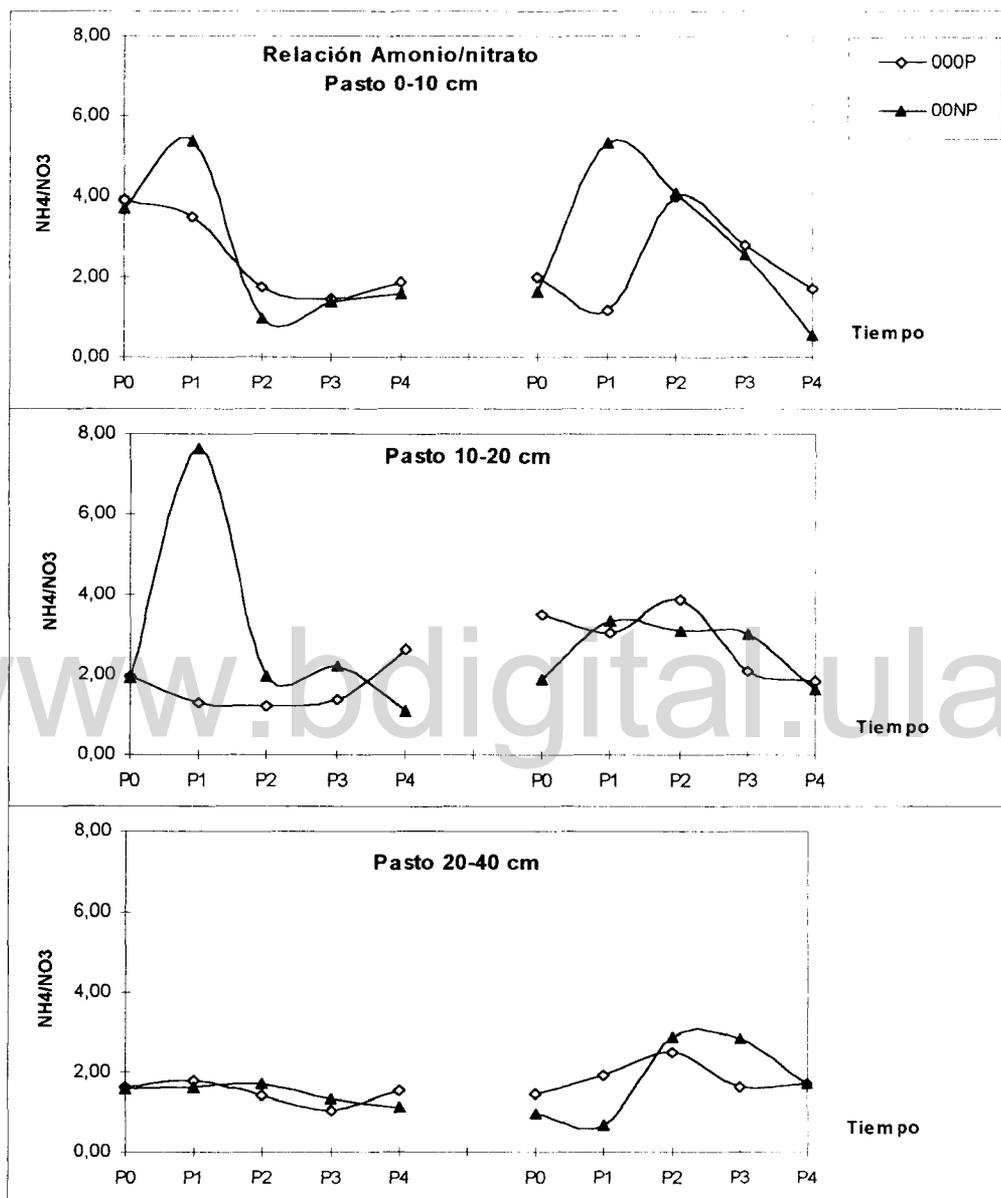


Figura IV.2b.- Relación Amonio/Nitrato, suelo bajo cultivo de pasto

Si esto es así, entonces hubo una mineralización más completa durante el primer año, pero cerca del 8 % de este nitrógeno mineralizado fue lixiviado a las capas inferiores.

En el caso del resto de los tratamientos, a pesar de que la cantidad de urea aportada inicialmente fue la misma que en el caso del tratamiento 00NM, se observa una menor mineralización, especialmente en el caso de los tratamientos 00NM+cal y NPKM, donde también la relación amonio/nitrato es menor.

Tabla IV.1.- Cantidad de Nitrógeno Mineral Total encontrado al punto 1 de muestreo, en los diferentes tratamientos bajo cultivo de maíz, hasta los 10 primeros centímetros de profundidad.

Tratam	NMT kmol NM ha <sup>-1</sup>								
	NMT	Ciclo I RAN	%	NNM	NMT	Ciclo II RAN	%	NNM	
<b>000M</b>	0.93	0.92	----	----	0.77	1.11	----	----	
<b>00NM</b>	8.71	3.11	92	0.57	9.38	1.46	100	0	
<b>00NM+cal</b>	3.93	1.16	42	5.35	4.91	0.75	52	4.37	
<b>NPKM</b>	3.06	1.89	33	6.22	5.40	2.38	58	3.88	
<b>NPKM+cal</b>	5.50	2.89	58	3.78	6.93	0.84	73	2.35	

NMT: Nitrógeno Mineral Total; NNM; Nitrógeno no mineralizado; RAN: Relación amonio nitrato

En el caso de los tratamientos del suelo bajo cultivo de pasto, la concentración inicial de nitrógeno mineral no es diferente del encontrado en los tratamientos bajo cultivo de maíz sin embargo, la relación amonio/nitrato es superior, especialmente en superficie, lo que indica que definitivamente hay un dominio extendido de la forma amoniacal.

En la Tabla IV.2 se muestran las cantidades de nitrógeno mineralizado, así como la relación amonio nitrato para los diferentes tratamientos del suelo bajo cultivo de pasto en los 10 primeros cm de profundidad.

Tabla IV.2.- Cantidad de Nitrógeno Mineral Total encontrado al punto 1 de muestreo en los diferentes tratamientos bajo cultivo de pasto, hasta los 10 primeros centímetros de profundidad.

Tratam	Ciclo I				Ciclo II			
	NMT	RAN	%	NNM	NMT	RAN	%	NNM
000P	1.09	3.5	-----	-----	0.89	1.2	-----	-----
00NP	5.11	5.4	55	4.17	1.52	5.4	16	7.76

NMT: Nitrógeno Mineral Total; NNM; Nitrógeno no mineralizado; RAN: Relación amonio nitrato

La mineralización del fertilizante tiene lugar de manera significativa sólo el primer ciclo y principalmente en superficie. Durante el segundo ciclo cuando la mineralización del fertilizante no llega al 20 %, por lo que la organización del nitrógeno del fertilizante es mayor bajo cultivo de pasto, especialmente durante el segundo ciclo.

Los datos muestran una evidencia de lixiviación del nitrógeno hacia la capa más profunda tanto el primer ciclo como en el segundo sin embargo, es significativamente menor que en el caso del suelo bajo cultivo de maíz.

Los valores de la relación amonio/ nitrato durante los dos ciclos de cultivo y a nivel de todos los horizontes analizados, son significativamente mayores que en el caso del maíz, lo que indica que en el suelo bajo pasto predomina mucho más la forma amoniaca y que los nitratos no llegan a ser una forma dominante casi nunca. Esto es una característica del pasto y de la

sabana en general donde la actividad nitrificante es en general bastante baja e igualmente hay una menor lixiviación (Carballas, T. 1995).

#### IV.2.- Contribución del $\text{N-NO}_3^-$ a la acidificación.

Mencionamos anteriormente que las lluvias juegan un papel importante sobre la actividad nitrificadora del suelo. En este sentido, observaciones anteriores sobre el mismo suelo (Hetier et al, 1993) han demostrado que, en Barinas, la mineralización y la nitrificación son activadas por las lluvias después de un período de sequía.

En efecto, podemos constatar las cantidades de nitrato son siempre mayores durante el segundo ciclo de cultivo tanto en el tratamiento Testigo como en el tratamiento con urea. Por otra parte, en el caso del tratamiento 00NM, los tenores en nitrato tanto en superficie como en el horizonte profundo son cercanos, con excepción del segundo año, donde la fertilización no afectó la capa profunda.

La cantidad de nitratos en la solución en los primeros 40 cm de profundidad varía de 1 a 2 kmol N, con la excepción del momento después de la fertilización donde se remonta a unos 4 kmol N y luego reviene al valor de equilibrio del sistema en presencia de la planta.

En lo que concierne a la acidificación, es importante conocer la relación entre los nitratos absorbidos y lixiviados. Para el caso del tratamiento 00NM, el primer año desaparecen 6 kmol de Nitrógeno nítrico, es decir unos 84 kg  $\text{N-NO}_3^-$ , en los primeros 40 cm de profundidad, entre el punto 1 y 2 de muestreo.

Durante el mismo tiempo, en parcelas marcadas con urea  $^{15}\text{N}$  pudo constatar que la planta absorbe 65 kg N, 33 de los cuales provienen del

fertilizante (Hetier et al 1995). Esto no quiere decir que los 19 kg N de diferencia son los únicos sujetos a lixiviación o a la pérdida por denitrificación. En efecto, la planta absorbe no solamente nitrógeno en forma nítrica sino también la forma amoniacal (10 a 20 Kg).

Podemos deducir entonces que pueden ser lixiviados de 2 a 3 kmol N-NO<sub>3</sub> durante este período dejando en el suelo una cantidad equivalente de protones. Sin embargo, estos protones pueden ser a su vez neutralizados por los iones OH<sup>-</sup> correspondiente a la absorción por la planta de una cantidad similar o superior de N-NO<sub>3</sub>.

En conclusión, se necesitarán una lixiviación de nitratos superior a la absorción para que la nitrificación de urea sea un factor de acidificación, lo que no parece ser el caso del suelo estudiado. Para esto sería necesario que la velocidad de drenaje, la cual es de 2,5 cm por día entre la capacidad de campo y la saturación, sea dos veces más rápida para que la lixiviación de los nitratos ocurra antes que la absorción del mismo por las plantas. De esta manera el efecto de acidificación es mayor.

#### IV.3.- Contribución del N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a la acidificación.

El nitrógeno amoniacal puede participar a la acidificación no sólo siendo absorbido por la planta sino también cuando es lixiviado. La cantidad de nitrógeno amoniacal absorbido por la planta se ha estimado en unos 3 kmol. Teóricamente, la lixiviación del amonio es prácticamente nula sin embargo, para evaluarla es necesario examinar las variaciones del amonio intercambiable durante los dos ciclos de cultivo.

El efecto del aporte se manifiesta al punto 1 de muestreo donde encontramos más de 8 kmol de  $\text{N-NH}_4^+$  en las tres capas muestreadas. Un mes después, el estado inicial se restablece hasta el fin del cultivo. El amonio que desaparece en parte es inmovilizado bajo la forma orgánica u mineral no intercambiable y en parte perdido por volatilización. De estos procesos sólo la inmovilización es acidificante. Esta se sitúa entre 0,5 y 1 kmol teniendo en cuenta el hecho de que el fertilizante fijado en el suelo no sobrepasa 1 kmol  $\text{N ha}^{-1}$ .

Si es estimado que de 10 a 20 kg N son absorbidos bajo la forma amoniacal, encontramos la otra fuente de acidificación la cual es del orden de 1,5 kmol  $\text{H}^+$  durante el mes siguiente a la fertilización. Estos protones serán neutralizados posteriormente por la absorción del nitrógeno nítrico que continúa hasta el final del ciclo.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

#### IV.5.- Conclusión.

En los diferentes tratamientos, la aparición del nitrógeno mineral proveniente de los tratamientos de fertilización es bastante rápida y se concentra principalmente a nivel de la capa superficial a pesar de su gran solubilidad que le permitiría drenar fácilmente con el agua de la lluvia hacia las capas más profundas del suelo como es el caso de los nitratos.

Durante el transcurso del primer mes después de la fertilización, este nitrógeno mineral está básicamente bajo la forma amoniacal sin embargo, a nivel profundo, la forma nítrica predomina debido pues a que esta forma está más sujeta a la lixiviación.

A nivel de los 20 primeros cm, a este momento, se encuentran más de 8 kmol N ha<sup>-1</sup> en la forma amoniacal, sin embargo, un mes después (P2) las condiciones iniciales del suelo son restablecidas hasta el final de los ciclos. Por lo tanto, en el caso del suelo bajo cultivo de maíz la CNA puede disminuir debido a la acumulación de nitratos.

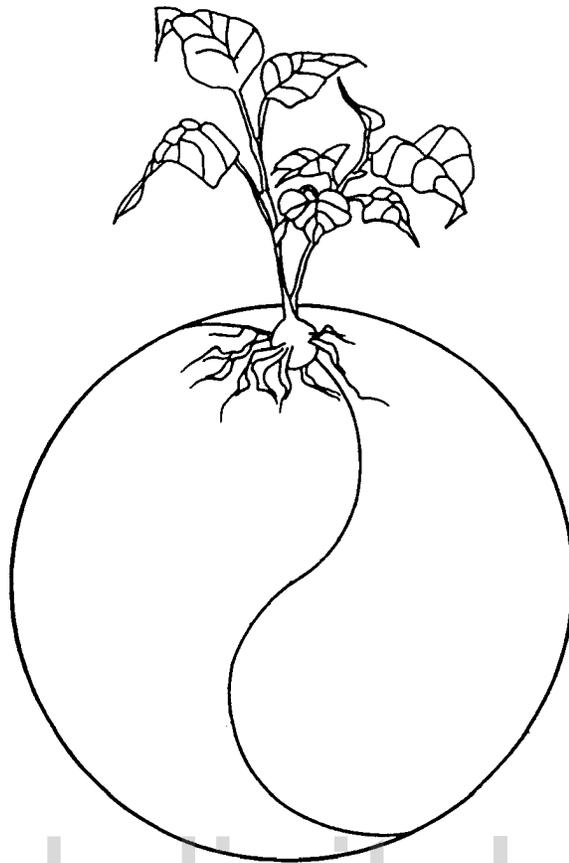
En el caso del suelo bajo cultivo de pasto, predomina la forma amoniacal, tal como lo indican los valores superiores de la relación amonio nitrato, por lo tanto la CNA se ve incrementada debido a la acumulación de amonio.

El contenido de nitratos es siempre mayor durante el segundo ciclo de cultivo, lo que confirma que la distribución de las lluvias juega un papel importante en la nitrificación. De hecho, la lixiviación y la acidificación son menores durante el segundo ciclo.

En base a la evolución de la solución del suelo y de la absorción del nitrógeno por el cultivo se puede estimar que el efecto acidificante del aporte de urea es sin duda bastante débil pudiendo llegar hasta 2 kmol<sub>c</sub> ha<sup>-1</sup>, teniendo en cuenta las imprecisiones de todas las estimaciones necesarias.

Para que la nitrificación de la urea pueda causar un efecto acidificante mayor, la velocidad de lixiviación de estos nitratos debe ser superior a la velocidad de absorción de los mismos por las plantas. Sin embargo, los resultados han demostrado que, en el caso del suelo estudiado, la lixiviación de los nitratos es bastante pequeña por lo que el efecto acidificante directamente ligado al ciclo del nitrógeno tiene que ser muy limitado también a la escala de tiempo de dos ciclos de cultivo.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)



[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## CAPÍTULO V

### *pH* DEL SUELO Y BALANCE DE PROTONES

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## V.1.- Evolución del $pH_{\text{agua}}$ .

### Hipótesis de trabajo.

El  $pH$  del suelo representa la concentración de protones en la solución de suelo, por lo que su valor traducido a cantidades de protones debe ser un sensible indicador del proceso de acidificación.

La medición de  $pH$  en una suspensión de suelo con agua registra la actividad de los iones  $H^+$  disociados en la fase acuosa y determina el  $pH_{H_2O}$  o acidez activa. Estos protones en solución están en equilibrio con los protones no disociados, absorbidos por el complejo absorbente, el cual se comporta como un ácido débil ( Bruckert y Rouiller 1982).

En las Figura V.1a y V.1b muestran la variación de  $pH_{H_2O}$  de los diferentes tratamientos bajo cultivo de maíz y de pasto respectivamente durante los dos ciclos de cultivo en las diferentes capas analizadas. Del estudio de variabilidad se determinó que estos valores están afectados por una desviación estándar típica de 0.22, 0.28 y 0.26 con coeficientes de variación de 4.1, 5.5 y 5.2 % para las capas de 0-10, 10-20 y 20-40 cm de profundidad respectivamente.

Un primer examen de los resultados obtenidos a lo largo de los dos ciclos de cultivo muestra que el efecto de los aportes tanto de fertilizante como de cal sobre el  $pH$  del suelo afecta principalmente la capa de 0 a 10 cm de profundidad. En las capas inferiores, las diferencias intertratamientos son menores. Otro aspecto resaltante es el hecho de que el suelo bajo pasto posee en superficie unos valores de  $pH$  superiores a los correspondientes en el caso del maíz sin embargo, los valores de  $pH$  disminuyen con la profundidad.

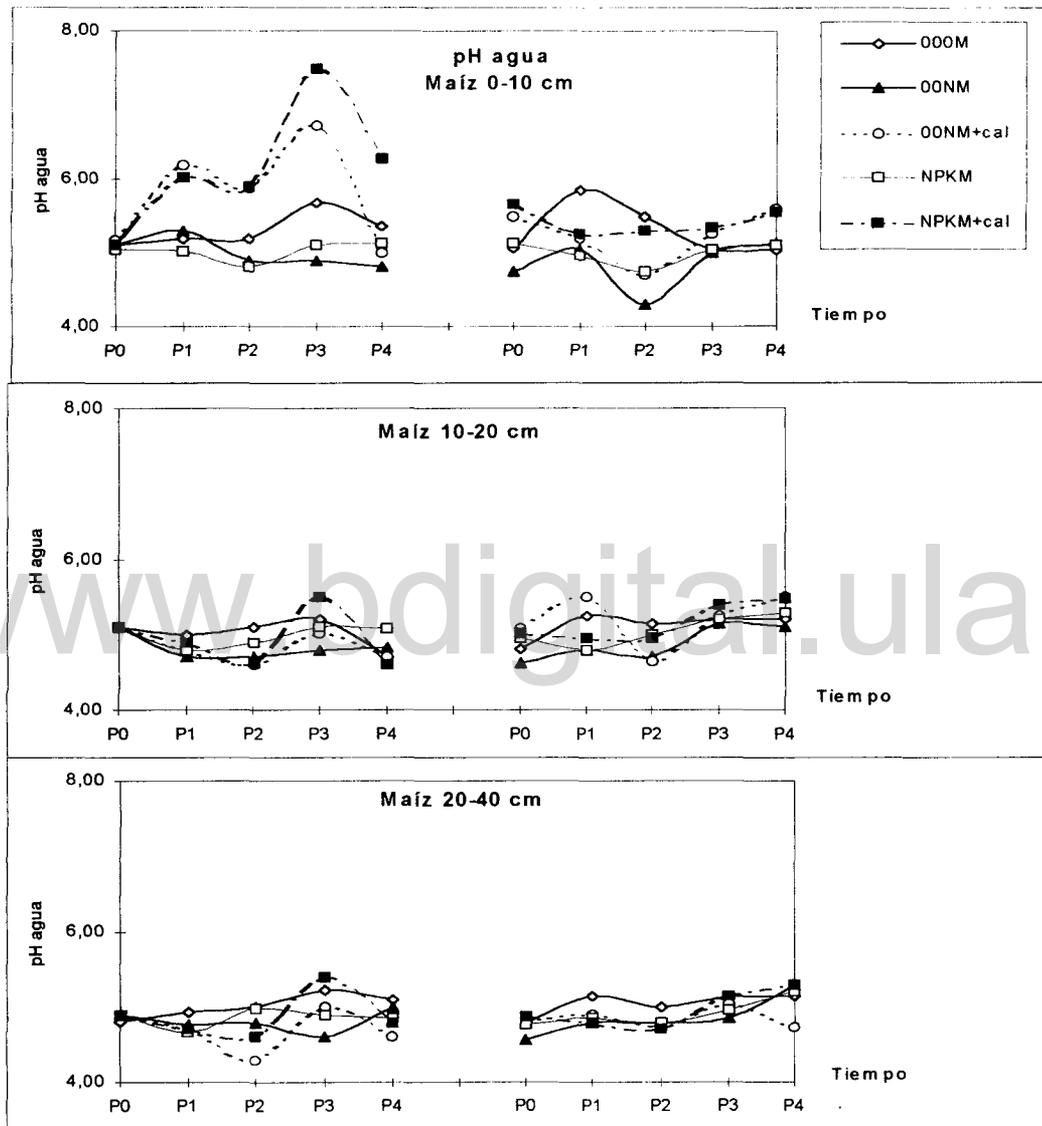


Figura V.1a.- Variaciones del  $pH_{H_2O}$ , para el caso del suelo bajo cultivo de maíz.

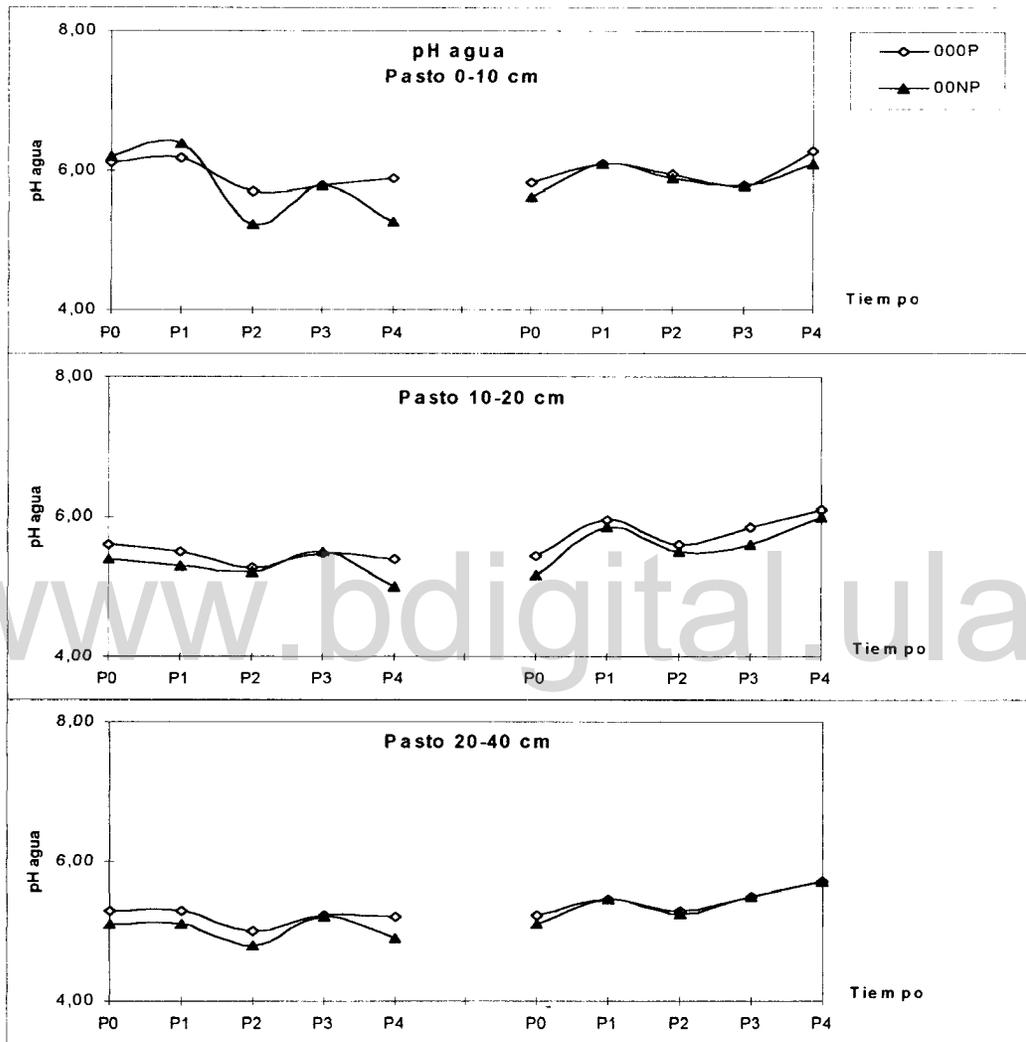


Figura V.1b.- Variaciones del  $pH_{H_2O}$  para el caso del suelo bajo cultivo de pasto.

En la Tabla V.1 se muestran las diferencias de  $pH$ , de los diferentes tratamientos del suelo bajo cultivo de maíz, a diferentes puntos de muestreo de los dos ciclos de cultivo con respecto al estado inicial del primer ciclo.

Tabla V.1.- Variaciones del  $pH_{\text{agua}}$  con respecto al valor inicial del experimento, para el suelo bajo cultivo de maíz.

Tratamiento	Capa (cm)	$\Delta pH_{\text{agua}}$					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
<b>000M</b>	0-10	+0.10	+0.27	-0.03	+0.75	+0.40	-0.05
	10-20	-0.10	-0.40	-0.28	+0.15	+0.05	+0.10
	20-40	+0.11	+0.28	-0.02	+0.33	+0.18	+0.33
<b>00NM</b>	0-10	+0.20	-0.30	-0.35	-0.05	-0.80	+0.02
	10-20	-0.40	-0.27	-0.47	-0.30	-0.40	0.00
	20-40	-0.20	+0.10	-0.33	-0.10	-0.10	+0.40
<b>00NM+cal</b>	0-10	+1.10	-0.17	+0.40	+0.10	-0.47	+0.50
	10-20	-0.30	-0.40	-0.02	+0.40	-0.45	+0.40
	20-40	-0.20	-0.30	-0.08	0.00	-0.15	-0.18
<b>NPKM</b>	0-10	-0.07	+0.07	+0.03	-0.15	-0.30	0.00
	10-20	-0.30	-0.02	-0.15	-0.30	-0.10	+0.19
	20-40	-0.23	-0.05	-0.12	-0.05	-0.10	+0.30
<b>NPKM+cal</b>	0-10	+0.93	+1.17	+0.55	+0.15	+0.20	+0.45
	10-20	-0.20	-0.50	-0.07	-0.15	-0.15	+0.38
	20-40	-0.20	-0.10	-0.03	-0.10	-0.20	+0.40

Estos puntos son, en el primer ciclo, el punto 1 el cual muestra la respuesta a la primera fertilización y el punto 4 que muestra el momento de mínimo  $pH$  del suelo y durante el segundo ciclo, el punto 0 que muestra el efecto del período intercultivo, tanto por los desechos de la primera cosecha como por los efectos residuales de la fertilización, el punto 1 que muestra la respuesta a la segunda fertilización, el punto 2 el cual es el momento de

mínimo  $pH$  durante este ciclo y el punto cuatro que marca el final del experimento y por lo tanto el estado final del suelo.

Vemos que para el nivel superficial, la aplicación de urea solamente, no produce un aumento significativo del  $pH$  al momento de su aplicación pero causa una mayor disminución del  $pH$  en el punto 4 del primer ciclo y los puntos 0 y 2 del segundo, especialmente en este último. Sin embargo, cuando aplicamos la urea conjuntamente con una aplicación de fósforo y de potasio, (tratamiento NPKM), la disminución del  $pH$  no se ve sino al segundo ciclo, probablemente debido a la presencia del calcio aportado con el superfosfato.

Sin embargo, hacia el final del segundo ciclo de cultivo, el  $pH$  del suelo aumenta hasta adquirir el nivel de acidez que poseía originalmente a través de un mecanismo buffer (Bruckert y Rouiller 1982).

A nivel de la capa intermedia, el efecto a un mes después de la fertilización es contrario a lo que sucede en superficie ya que se observa una disminución significativa del  $pH$  así, durante este segundo ciclo de cultivo la urea ha tenido un cierto impacto sobre el nivel de acidez de los primeros 20 cm de profundidad.

Para el caso de los tratamientos 00NM+cal y NPKM+cal se observa que el efecto del encalado es superficial y transitorio. El  $pH$  del suelo sube de manera brusca en dos etapas, siendo esta subida más pronunciada en el caso del tratamiento NPKM+cal. La primera fase corresponde no solo a una disolución del  $CaCO_3$  sino también al proceso de amonificación de la urea, el cual produce alcalinidad del medio.

Para el segundo ciclo de cultivo no se hizo ningún aporte de cal al suelo con el objeto de ver si esta pudiese tener un efecto residual sobre los valores del  $pH$  en el tiempo sin embargo, este efecto residual no se ve.

En la Tabla V.2 se muestran las variaciones del  $pH_{H_2O}$  con respecto al estado inicial para el caso de los tratamientos del suelo bajo cultivo de pasto. Vemos que en el caso del tratamiento de pasto fertilizado, hay una respuesta poco significativa del  $pH$  a la aplicación del fertilizante sin embargo, al final del primer ciclo hay un descenso importante del  $pH$  en las capas superiores, especialmente en superficie. Este efecto se observa inclusive hasta comenzado el segundo ciclo de muestreo, pero ya solamente en superficie. Aunque el descenso de  $pH$  es mucho mayor que en caso del tratamiento 00NM para el mismo período, el número de protones involucrados es 10 veces menor que en el caso del suelo bajo cultivo de maíz.

Tabla V.2.- Variaciones del  $pH_{\text{agua}}$  con respecto al valor inicial del experimento, para el suelo bajo cultivo de pasto.

Tratamiento	Capa (cm)	$\Delta pH_{H_2O}$					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
000P	0-10	+0.05	-0.23	-0.30	-0.03	-0.18	+0.17
	10-20	-0.10	-0.20	-0.17	+0.35	0.00	+0.50
	20-40	0.00	-0.10	-0.08	+0.35	0.00	+0.40
00NP	0-10	+0.20	-0.93	-0.57	-0.10	-0.30	-0.10
	10-20	-0.10	-0.40	-0.23	+0.45	+0.10	+0.60
	20-40	0.00	-0.20	0.00	+0.35	+0.15	+0.60

Durante el segundo ciclo, el efecto sobre los valores del  $pH$  es bastante menor y afecta sólo a la capa superficial, donde el mínimo de  $pH$  se presenta justamente entre los puntos 2 y 3.

En la Tabla V.3 se muestran las diferencias de  $pH_{H_2O}$  con respecto al estado del tratamiento Testigo, para los tratamientos del suelo bajo cultivo de maíz.

Tabla V.3.- Variaciones del  $pH_{\text{agua}}$  con respecto al valor del tratamiento Testigo, para el suelo bajo cultivo de maíz.

Tratamiento	Capa (cm)	$\Delta pH_{\text{agua}}$					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
00NM	0-10	+0.10	-0.57	-0.32	-0.80	-1.20	+0.07
	10-20	-0.30	+0.13	-0.19	-0.45	-0.45	-0.10
	20-40	-0.16	-0.10	-0.23	-0.35	-0.20	+0.15
00NM+cal	0-10	+1.00	-0.37	+0.43	-0.65	-0.80	+0.55
	10-20	-0.20	0.00	+0.26	+0.25	-0.50	+0.30
	20-40	-0.23	-0.50	+0.02	-0.25	-0.25	-0.43
NPKM	0-10	-0.17	-0.25	+0.06	-0.90	-0.75	+0.05
	10-20	-0.20	+0.38	+0.13	-0.45	-0.15	+0.09
	20-40	-0.26	-0.25	-0.02	-0.13	-0.20	+0.05
NPKM+cal	0-10	+0.83	+0.90	+0.58	-0.65	-0.20	+0.50
	10-20	-0.10	-0.10	+0.21	-0.30	-0.20	+0.28
	20-40	-0.23	-0.30	+0.07	-0.35	-0.30	+0.15

Vemos que, en general, a nivel de la capa de superficie, los diferentes tratamientos presentan diferencias negativas de  $pH$  con respecto al tratamiento Testigo, en especial el tratamiento 00NM y 00NM+cal donde estas diferencias se acentúan mucho más, sobre todo durante el segundo ciclo de cultivo. De manera que estos resultados ponen en evidencia que la urea sola ha ejercido una influencia mucho mayor sobre los valores del  $pH$  del suelo a lo largo de los dos ciclos de cultivo.

En la Tabla V.4 se muestran las variaciones del  $pH$  relativas al tratamiento Testigo, para el caso del suelo bajo cultivo de pasto. Las diferencias con el Testigo al momento de evaluar la respuesta a la fertilización no es significativa en ninguno de los dos ciclos. Por otro lado, las diferencias más acentuadas con el Testigo se presentan sólo al final del primer ciclo, como lo muestra el punto 4 del mismo, a nivel de las tres capas analizadas. La diferencia de  $pH$  entre ambos tratamientos es mucho mayor a nivel de la superficie y la misma disminuye a medida que bajamos en profundidad.

Tabla V.4.- Variaciones del  $pH_{\text{agua}}$  con respecto al valor del tratamiento Testigo, para el suelo bajo cultivo de pasto.

Tratamiento	Capa (cm)	$\Delta pH_{H_2O}$					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
00NP	0-10	+0.22	-0.63	-0.20	0.00	-0.05	-0.20
	10-20	-0.20	-0.40	-0.26	-0.10	-0.10	-0.10
	20-40	-0.20	-0.30	-0.12	0.00	-0.05	0.00

Estos resultados muestran que de alguna manera, el suelo bajo cultivo de pasto ha logrado compensar el efecto de la fertilización durante el segundo ciclo. Esto es importante ya que se podría utilizar un cultivo de pasto para la recuperación del nivel de acidez de un suelo que ha sido acidificado a causa de la implementación de otros cultivos como el maíz y la utilización de fertilizantes nitrogenados.

## V.2.- Balance de protones solubles.

La evaluación del estado de acidez del suelo sometidos a los diferentes tratamientos de fertilización no se puede establecer sólo con mediciones de  $pH$ .

La comparación de valores de  $pH$  tiende a ser confusa así como engañosa porque esconden las variaciones logarítmicas de la concentración de los protones. Es necesario el traducir estas mediciones de  $pH$  en las cantidades de protones producidos o consumidos en la fase acuosa y establecer de esta manera de una manera más precisa la magnitud del efecto sobre el  $pH$ .

En las Figuras V.2a y V.2b observamos de manera comparativa, la evolución de la concentración de protones solubles, expresada en  $\text{kmol}_c \text{ha}^{-1}$ , de los diferentes tratamientos del suelo bajo cultivo de maíz y pasto respectivamente. Igualmente, en la Tabla V.5 se muestran las cantidades de protones producidos o consumidos con respecto al valor inicial del experimento, para el suelo bajo cultivo de maíz, expresados en  $\text{kmol}_c \text{ha}^{-1}$ .

Debido a que el  $pH$  es una función logarítmica de la concentración de protones, la variabilidad calculada representa cantidades de protones diferentes dependiendo del rango de  $pH$  al cual pertenece el valor medido. De esta manera, si el  $pH$  medido se encuentra en el rango de 3,5-4, la variabilidad medida representa en promedio 0,38  $\text{kmol}$ , mientras que para los rangos de  $pH$  de 4-5, 5-6 y 6-7, la variabilidad representa en promedio 0,13, 0,03 y 0,002  $\text{kmol}$  respectivamente.

Si la dosis inicial de urea corresponde a  $9.28 \text{ kmol N ha}^{-1}$  ( $0.714 \text{ cmol}$  de  $\text{N}$  uréico por  $\text{kg}$  de suelo seco), lo que corresponde a una producción teórica de  $9.28 \text{ kmol H}^+ \text{ ha}^{-1}$ , ( $0.714 \text{ cmol}$  de  $\text{H}^+$  por  $\text{Kg}$  de suelo seco), según la estequiometría de la nitrificación (Adams 1984), entonces para el caso del tratamiento 00NM en superficie, encontramos que solo el 0,14 % de esta cantidad aparece en la fase soluble durante el primer ciclo y el 0,56 % durante el segundo ciclo.

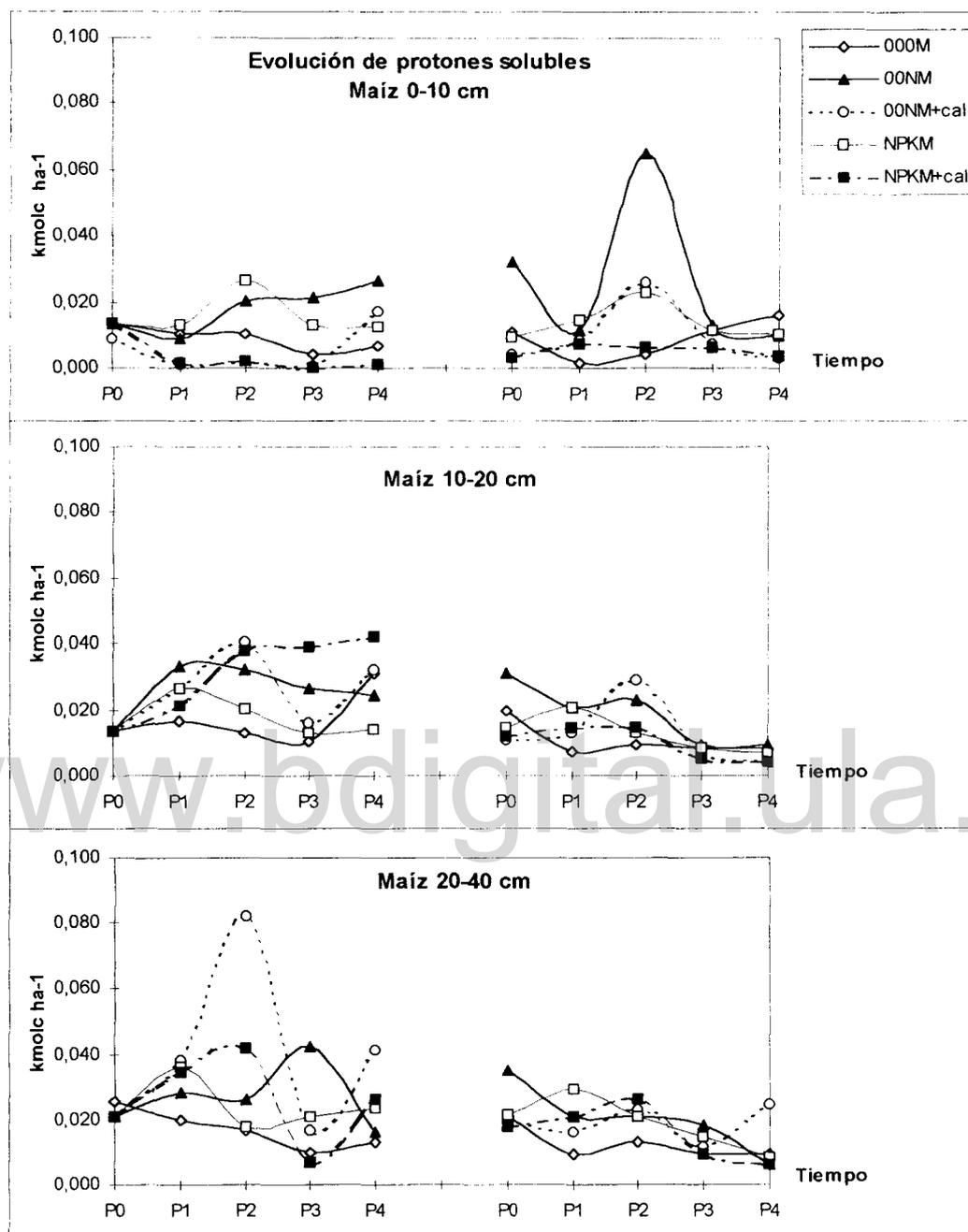


Figura V.2a.- Evolución de la concentración de protones solubles para el caso del suelo bajo cultivo de maíz.

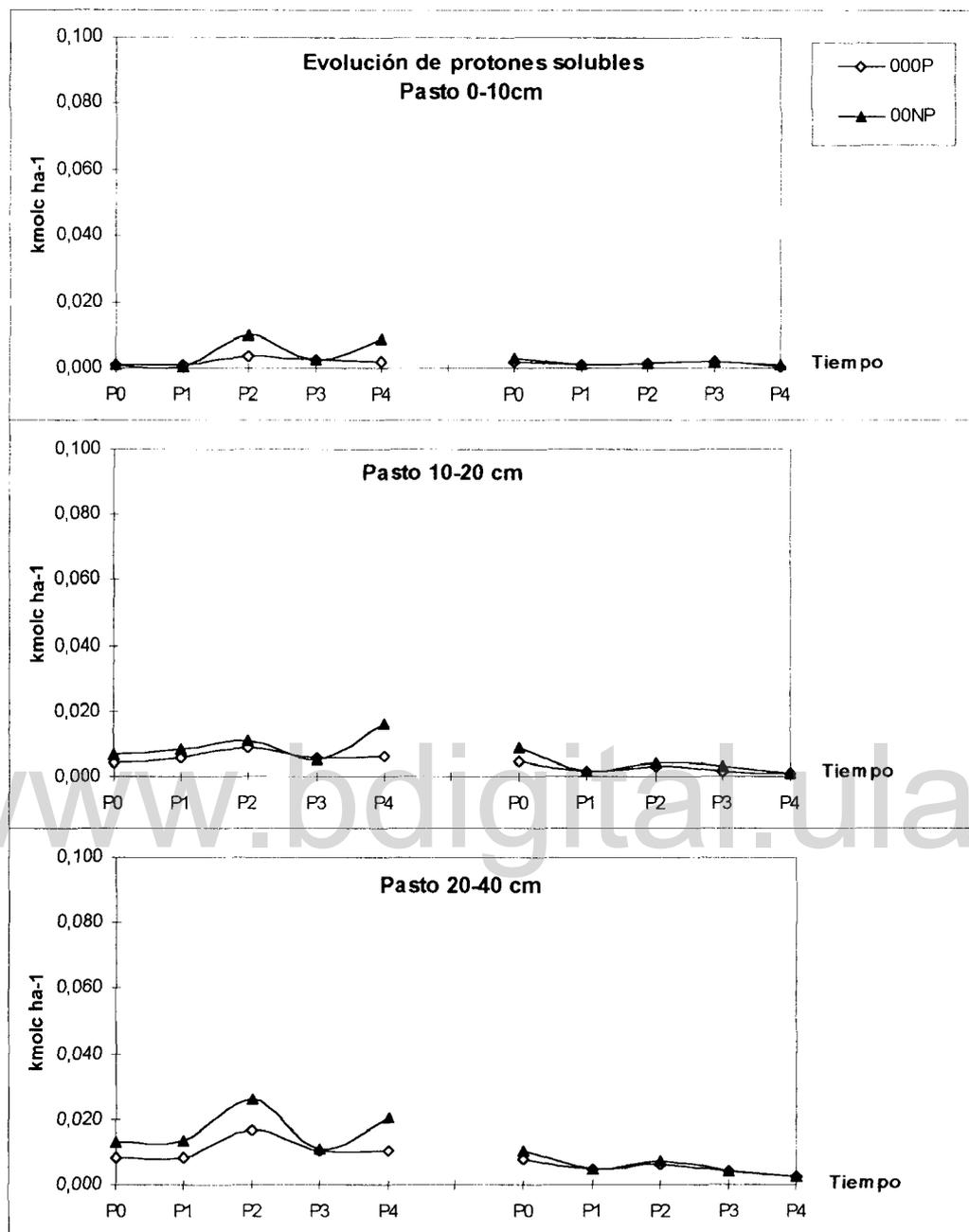


Figura V.2b.- Evolución de la concentración de protones solubles para el caso del suelo bajo cultivo de pasto.

Tabla V.5.- Cantidad de protones producidos o consumidos con respecto al valor inicial del experimento, para el suelo bajo cultivo de maíz.

Tratamiento	Capa (cm)	kmol <sub>c</sub> ha <sup>-1</sup>					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
<b>000M</b>	0-10	-0.003	-0.007	-0.003	-0.012	-0.010	<b>+0.002</b>
	10-20	<b>+0.003</b>	<b>+0.017</b>	<b>+0.006</b>	-0.007	-0.005	-0.006
	20-40	-0.006	-0.013	-0.005	-0.017	-0.013	-0.017
<b>00NM</b>	0-10	-0.004	<b>+0.013</b>	<b>+0.019</b>	-0.001	<b>+0.052</b>	-0.003
	10-20	<b>+0.021</b>	<b>+0.012</b>	<b>+0.018</b>	<b>+0.008</b>	<b>+0.010</b>	-0.004
	20-40	<b>+0.007</b>	-0.004	<b>+0.014</b>	0.000	0.000	-0.014
<b>00NM+cal</b>	0-10	-0.008	<b>+0.008</b>	<b>+0.005</b>	-0.001	<b>+0.017</b>	-0.006
	10-20	<b>+0.013</b>	<b>+0.020</b>	-0.002	0.000	<b>+0.016</b>	-0.009
	20-40	<b>+0.017</b>	<b>+0.021</b>	-0.001	-0.005	<b>+0.002</b>	<b>+0.004</b>
<b>NPKM</b>	0-10	-0.001	-0.001	-0.004	<b>+0.001</b>	<b>+0.009</b>	-0.004
	10-20	<b>+0.012</b>	<b>+0.001</b>	<b>+0.001</b>	<b>+0.007</b>	-0.001	-0.007
	20-40	<b>+0.015</b>	<b>+0.003</b>	<b>+0.001</b>	<b>+0.008</b>	0.000	-0.013
<b>NPKM+cal</b>	0-10	-0.012	-0.013	-0.011	-0.007	-0.007	-0.010
	10-20	<b>+0.007</b>	<b>+0.027</b>	-0.002	<b>+0.001</b>	<b>+0.001</b>	-0.010
	20-40	<b>+0.013</b>	<b>+0.005</b>	-0.003	0.000	<b>+0.005</b>	-0.014

Esta diferencia puede ser atribuida en parte a las pérdidas. La urea puede perderse por diferentes vías, una es la volatilización del nitrógeno uréico bajo la forma de NH<sub>3</sub>, (las altas temperaturas de la región facilitan este proceso), de igual forma podría ocurrir una nitrificación incompleta. Sin embargo, lo que sabemos por los balances de nitrógeno marcado realizados simultáneamente (Hétier y Cardon 1995) permite afirmar que solo el equivalente de 3 kmol H<sup>+</sup> ha<sup>-1</sup> de la diferencia pueden explicarse por las pérdidas.

En la Tabla V.6 se muestran las cantidades de protones producidos o consumidos con respecto al valor inicial del experimento, para el suelo bajo

cultivo de pasto, expresados en  $\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1}$ . En este caso aplicamos los mismos rangos de variabilidad aplicados al caso el suelo bajo maíz.

Tabla V.6.- Cantidad de protones producidos o consumidos con respecto al valor inicial del experimento, para el suelo bajo cultivo de pasto.

Tratamiento	Capa (cm)	$\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1}$					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
000P	0-10	0.000	+0.001	+0.001	0.000	0.000	0.000
	10-20	+0.002	+0.003	+0.001	-0.003	-0.001	-0.003
	20-40	0.000	+0.001	-0.001	-0.004	-0.002	-0.006
00NP	0-10	0.000	+0.008	+0.002	0.000	+0.001	0.000
	10-20	+0.002	+0.009	+0.002	-0.005	-0.003	-0.006
	20-40	+0.001	+0.008	-0.003	-0.008	-0.006	-0.010

De manera general, la concentración de protones aumenta a medida que profundizamos en el suelo e igualmente, la aplicación del fertilizante en superficie ocasiona desequilibrios en el comportamiento de los protones solubles, especialmente durante el primer ciclo de cultivo. Tal es el caso de los tratamientos encalados, donde la concentración de estos protones disminuye considerablemente en superficie, debido a la aplicación de la cal.

Las Figuras V.3a y V.3b presentan de manera comparativa la evolución de la concentración de protones en relación al tratamiento Testigo, expresada en  $\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1}$ , para los diferentes tratamientos bajo maíz y pasto respectivamente.

Para el caso del maíz, durante el primer ciclo de cultivo se observa que, a nivel de superficie, a diferencia de los demás tratamientos, el tratamiento 00NM presenta un balance protónico positivo a partir del punto 2 de muestreo y hasta final del ciclo.

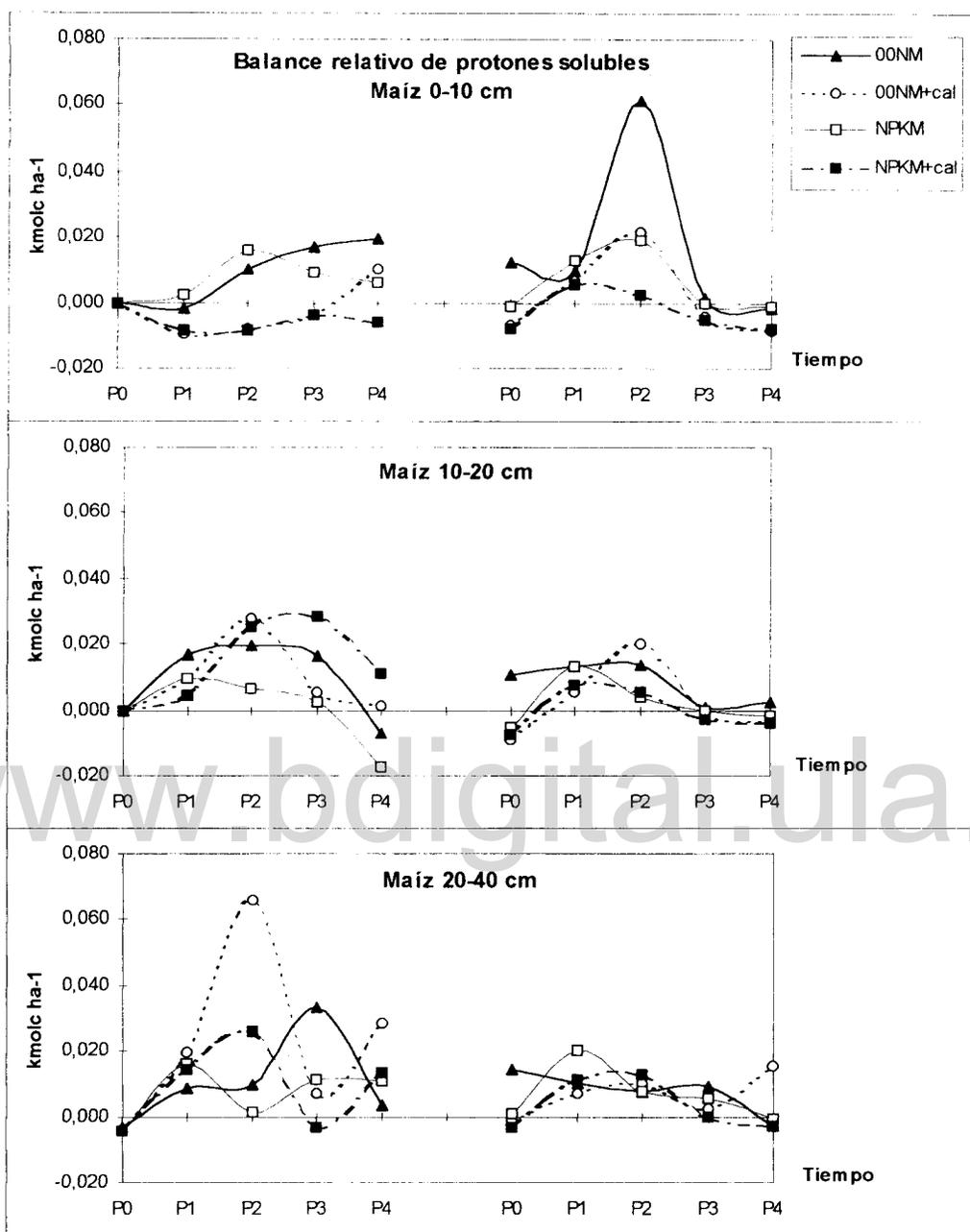


Figura V.3a.- Balance de protones solubles en relación al tratamiento Testigo, para el caso del suelo bajo cultivo de maíz.

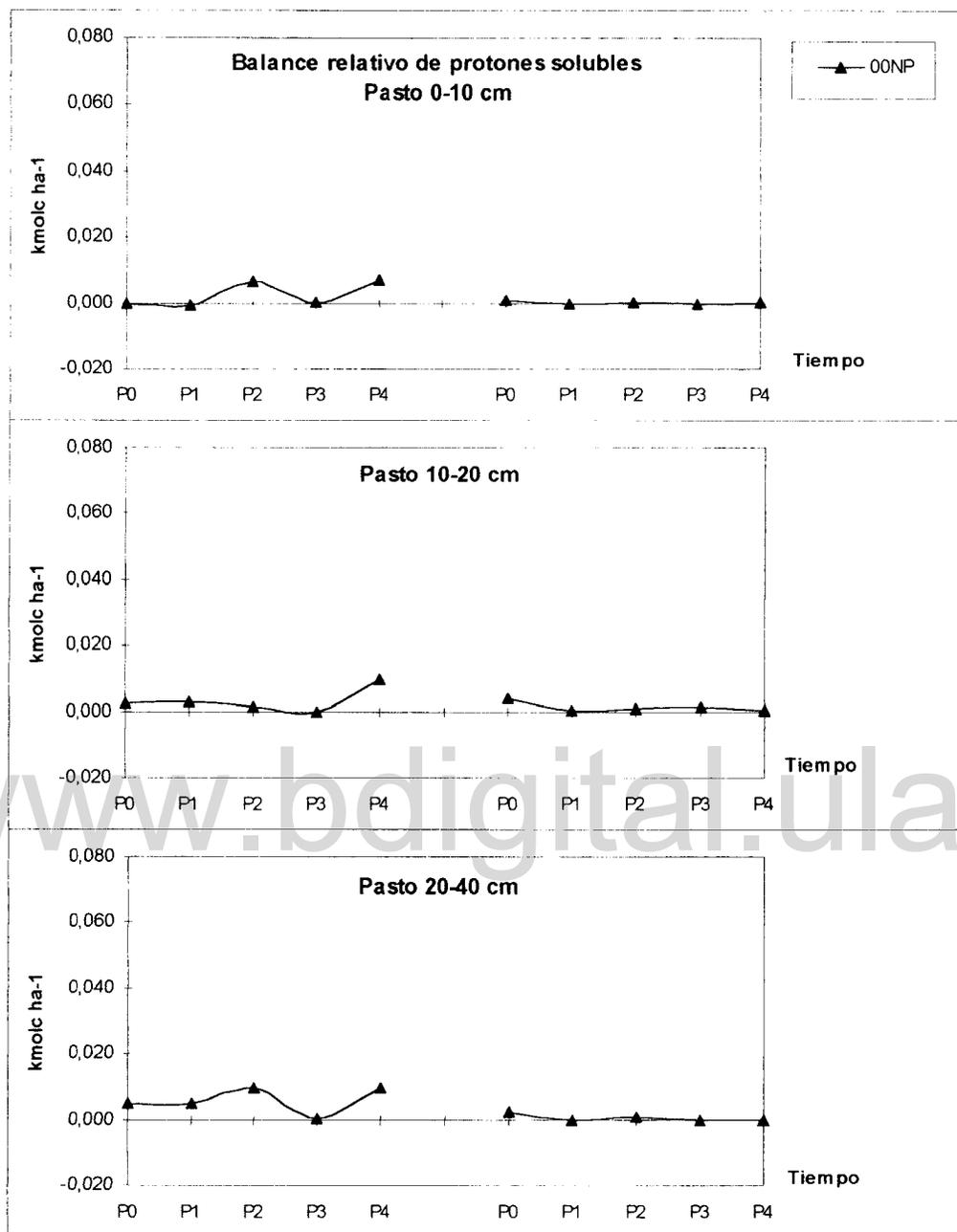


Figura V.3b.- Balance de protones solubles en relación al tratamiento Testigo, para el caso del suelo bajo cultivo de pasto.

Tabla V.7.- Cantidad de protones producidos o consumidos con respecto al valor del tratamiento Testigo, para el suelo bajo cultivo de Maíz.

Tratamiento	Capa (cm)	kmol <sub>c</sub> ha <sup>-1</sup>					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
00NM	0-10	-0.002	+0.020	+0.012	+0.010	+0.061	-0.002
	10-20	+0.017	-0.007	+0.011	+0.013	+0.014	+0.002
	20-40	+0.009	+0.003	+0.014	+0.010	+0.008	-0.003
00NM+cal	0-10	-0.009	+0.010	-0.007	+0.006	+0.022	-0.008
	10-20	+0.010	+0.001	-0.009	+0.006	+0.020	-0.004
	20-40	+0.020	+0.028	-0.001	+0.007	+0.010	+0.016
NPKM	0-10	+0.003	+0.006	-0.001	+0.013	+0.019	-0.001
	10-20	+0.010	-0.017	-0.005	+0.013	+0.004	-0.002
	20-40	+0.016	+0.011	+0.001	0.020	+0.008	-0.001
NPKM+cal	0-10	-0.009	-0.006	-0.008	+0.006	+0.002	-0.008
	10-20	+0.005	+0.011	-0.008	+0.007	+0.005	-0.004
	20-40	+0.014	+0.014	-0.003	+0.011	+0.013	-0.003

Tabla V.8.- Cantidad de protones producidos o consumidos con respecto al valor del tratamiento Testigo, para el suelo bajo cultivo de Pasto.

Tratamiento	Capa (cm)	kmol <sub>c</sub> ha <sup>-1</sup>					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
00NP	0-10	-0.001	+0.007	+0.001	0.000	0.000	0.000
	10-20	+0.003	+0.010	+0.004	0.000	+0.001	0.000
	20-40	+0.005	+0.010	+0.003	0.000	+0.001	0.000

En la Tabla V.8 se muestran las cantidades de protones producidos o consumidos con respecto al valor del tratamiento Testigo, para el suelo bajo cultivo de pasto, expresados en kmol<sub>c</sub> ha<sup>-1</sup>. Para este caso, hay un balance protónico significativo a nivel de las tres capas estudiadas sólo durante el primer ciclo de cultivo, tal como lo muestra el punto 4 del primer ciclo. Para el

segundo ciclo de cultivo, las diferencias con el tratamiento Testigo son prácticamente nulas. Por lo tanto, el suelo bajo pasto tiene una capacidad de recuperación mayor que en el caso del suelo bajo cultivo de maíz.

### V.3.- Evolución del $pH_{KCl}$ .

#### Hipótesis de trabajo.

Los protones en posición intercambiable deben dar una mejor evaluación del fenómeno de acidificación.

En las Figura V.4a y V.4b se muestra la variación de  $pH_{KCl}$  de los diferentes tratamientos bajo cultivo de maíz y de pasto respectivamente durante los dos ciclos de cultivo. Del estudio de variabilidad se determinó que estos valores están afectados por una desviación estándar típica de 0.24, 0.18 y 0.20 con coeficientes de variación de 5.1, 4.7 y 6.0 % para las capas de 0-10, 10-20 y 20-40 cm de profundidad respectivamente.

El primer aspecto resaltante es el hecho de que los valores del  $pH_{KCl}$  son por lo menos una unidad de  $pH$  más bajos que los valores del  $pH_{agua}$ . Esto implica que, la acidez de intercambio es por lo menos 10 veces mayor que en el caso de la acidez soluble. Otro de los aspectos resaltante es el hecho de que los cambios importantes en el  $pH_{KCl}$  se observan principalmente en superficie y más que todo durante el primer ciclo de cultivo. Igualmente, se observa que hay diferencias palpables en las variaciones del  $pH$  correspondientes a cada tratamiento, durante este período. Esto facilita la comparación intertratamiento y establecer diferencias entre los mismos.

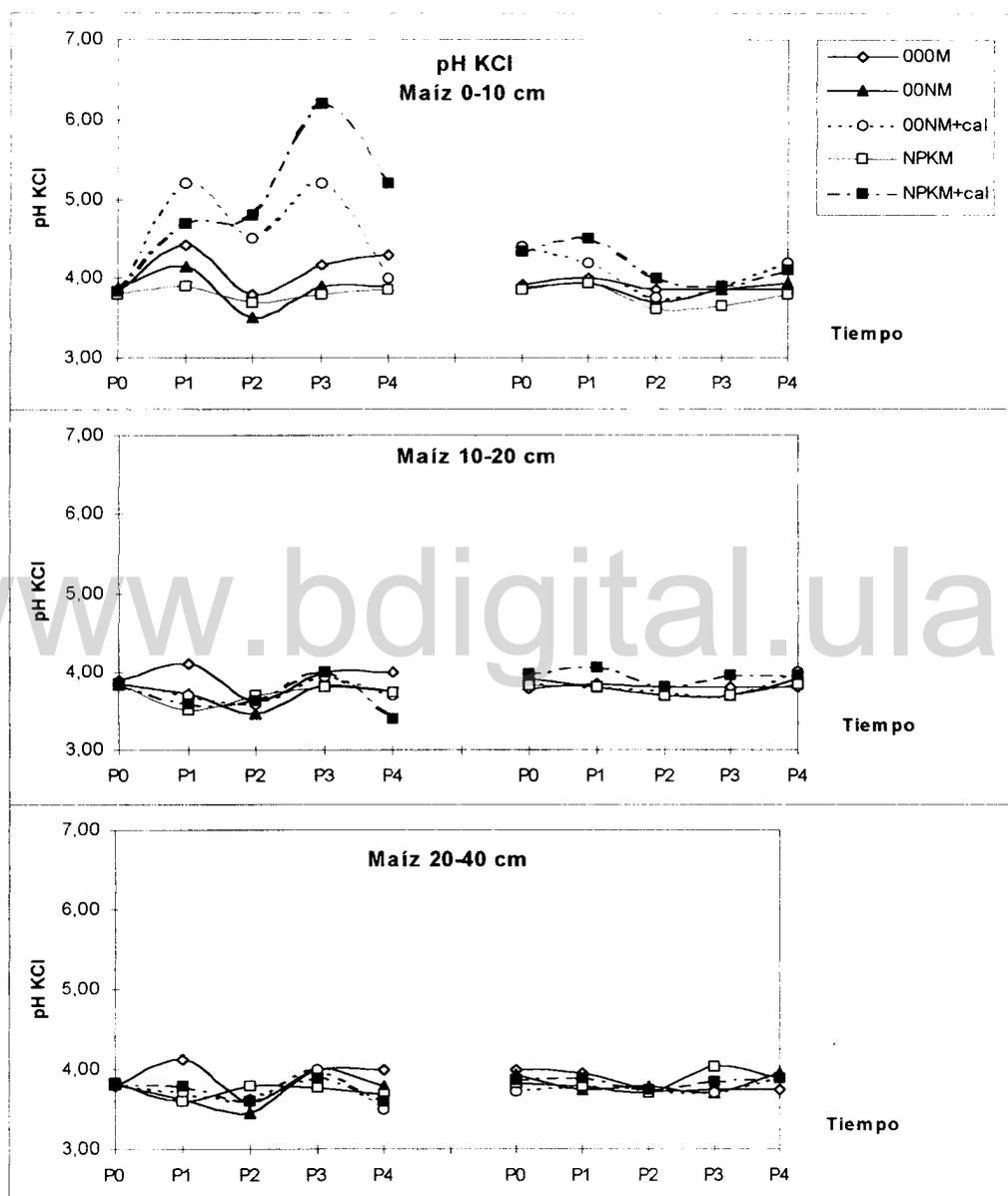


Figura V.4a.- Variación del  $pH_{KCl}$ , para el caso del suelo bajo cultivo de maíz.

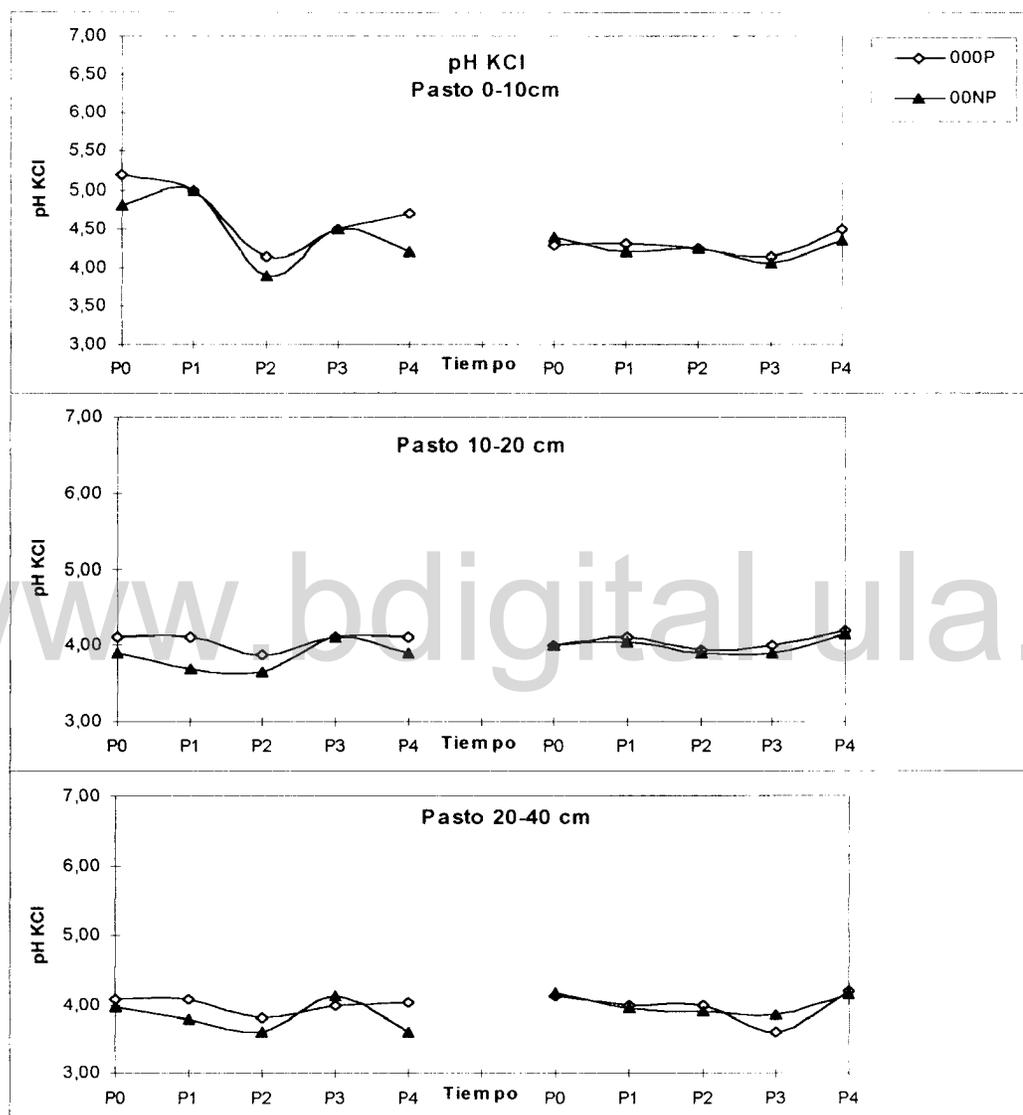


Figura V.4b.- Variación del  $pH_{KCl}$ , para el caso del suelo bajo cultivo de pasto.

En la Tabla V.9 se muestran los valores del  $\Delta p\text{H}_{\text{KCl}}$  con respecto al estado inicial del suelo bajo cultivo de maíz, a diferentes puntos de muestreo de los dos ciclos de cultivo, para las tres profundidades descritas. En general, las variaciones de  $p\text{H}$  en relación al estado inicial no son significativas salvo en el caso de los tratamientos encalados donde se observan incrementos importantes de  $p\text{H}$  en dos etapas durante el primer ciclo.

Tabla V.9.- Variaciones del  $p\text{H}_{\text{KCl}}$  con respecto al valor inicial del experimento, para el suelo bajo cultivo de maíz.

Tratamiento	Capa (cm)	$\Delta p\text{H}_{\text{KCl}}$					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
<b>000M</b>	0-10	+0.59	+0.46	+0.09	+0.16	+0.02	<b>-0.01</b>
	10-20	+0.21	+0.11	<b>-0.11</b>	<b>-0.04</b>	<b>-0.09</b>	<b>-0.09</b>
	20-40	+0.33	+0.20	+0.20	+0.15	-0.05	<b>-0.05</b>
<b>00NM</b>	0-10	+0.26	+0.01	<b>-0.02</b>	+0.06	<b>-0.10</b>	+0.06
	10-20	<b>-0.12</b>	<b>-0.09</b>	+0.08	<b>-0.04</b>	<b>-0.14</b>	+0.06
	20-40	<b>-0.19</b>	<b>-0.01</b>	+0.12	<b>-0.06</b>	<b>-0.01</b>	+0.14
<b>00NM+cal</b>	0-10	+1.4	<b>+0.20</b>	+0.60	+0.40	<b>-0.05</b>	+0.39
	10-20	<b>-0.16</b>	0.00	<b>-0.01</b>	-0.06	<b>-0.11</b>	+0.14
	20-40	<b>-0.11</b>	<b>-0.31</b>	<b>-0.08</b>	-0.01	<b>-0.06</b>	<b>+0.09</b>
<b>NPKM</b>	0-10	+0.10	+0.05	+0.05	+0.15	<b>-0.20</b>	0.00
	10-20	<b>-0.34</b>	<b>-0.09</b>	<b>-0.02</b>	<b>-0.04</b>	<b>-0.14</b>	+0.01
	20-40	<b>-0.24</b>	<b>-0.16</b>	<b>-0.01</b>	<b>-0.04</b>	<b>-0.14</b>	+0.05
<b>NPKM+cal</b>	0-10	+0.86	+1.36	+0.51	+0.66	+0.16	+0.26
	10-20	<b>-0.22</b>	<b>-0.42</b>	+0.16	+0.23	<b>-0.02</b>	+0.13
	20-40	<b>-0.01</b>	<b>-0.21</b>	+0.07	+0.09	<b>-0.06</b>	+0.09

En los tratamientos encalados, el  $p\text{H}$  de superficie se mantiene bastante por encima del valor original, inclusive al final de ambos ciclos de cultivo sin embargo a nivel de las capas inferiores, las variaciones de  $p\text{H}$  no son

significativas, a excepción del caso particular del tratamiento NPKM+cal donde al punto 4 del primer ciclo hay un incremento importante del  $pH$  a nivel de superficie.

En la Tabla V.10 se muestran los valores del  $\Delta pH_{KCl}$  con respecto al estado inicial del suelo bajo cultivo de pasto. Para el caso del tratamiento fertilizado (00NP), las variaciones significativas del  $pH$  se dan principalmente a nivel de superficie. En efecto, aunque durante el primer mes la respuesta a la primera fertilización no es significativa, el valor del  $pH$  disminuye 0,9 unidades durante el segundo mes del ciclo, alcanzando un valor mínimo de 3,9, pero a nivel de la capa intermedia no se ven cambios importantes del  $pH$  durante los dos ciclos. De esta manera se ve el efecto superficial que tiene la fertilización sobre los valores del  $pH$ .

Tabla V.10.- Variaciones del  $pH_{KCl}$  con respecto al valor inicial del experimento, para el suelo bajo cultivo de pasto.

Tratamiento	Capa (cm)	$\Delta pH_{KCl}$					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
000P	0-10	-0.20	-0.50	-0.92	-0.90	-0.95	-0.70
	10-20	0.00	0.00	-0.10	0.00	-0.15	+0.10
	20-40	0.00	-0.04	+0.05	-0.07	-0.07	+0.13
00NP	0-10	+0.20	-0.60	-0.42	-0.60	-0.55	-0.45
	10-20	-0.20	0.00	+0.10	+0.15	0.00	+0.25
	20-40	-0.18	-0.37	+0.20	-0.02	-0.07	+0.18

El tratamiento Testigo bajo maíz, sufre incrementos significativos de  $pH$  durante el primer ciclo tanto en superficie como a nivel de la capa más profunda, tal como se aprecia en los puntos 1 y 4, mientras que en la capa intermedia, las variaciones son poco significativas. Por otro lado, durante el

segundo ciclo, no hay una variación significativa del  $pH$  en ninguna de las capas analizadas, por lo que parece que el primer cultivo causa un mayor impacto sobre los valores del  $pH$ , pero el suelo logra compensar este efecto por algún mecanismo buffer durante el segundo cultivo

Tabla V.11.- Variaciones del  $pH_{KCl}$  con respecto al valor del tratamiento Testigo, para el suelo bajo cultivo de maíz.

Tratamiento	Capa (cm)	$\Delta pH_{KCl}$					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
00NM	0-10	-0.28	-0.40	-0.06	-0.05	-0.16	+0.10
	10-20	-0.38	-0.25	+0.14	-0.05	-0.10	+0.10
	20-40	-0.51	-0.20	-0.07	-0.20	+0.05	+0.20
00NM+cal	0-10	+0.77	-0.30	+0.47	+0.20	-0.11	+0.34
	10-20	-0.40	-0.30	+0.07	-0.05	-0.05	+0.20
	20-40	-0.43	-0.50	-0.27	-0.15	0.00	+0.15
NPKM	0-10	-0.53	-0.45	-0.08	-0.05	-0.26	-0.05
	10-20	-0.60	-0.25	+0.04	-0.05	-0.10	+0.05
	20-40	-0.53	-0.32	-0.17	-0.15	-0.05	+0.14
NPKM+cal	0-10	+0.27	+0.90	+0.42	+0.50	+0.14	+0.25
	10-20	-0.50	-0.60	+0.20	+0.20	0.00	+0.15
	20-40	-0.33	-0.40	-0.12	-0.05	0.00	+0.15

En la Tabla V.11 se muestran los valores del  $\Delta pH_{KCl}$  con respecto al estado del tratamiento Testigo del suelo bajo cultivo de maíz. Los diferentes tratamientos presentan valores de  $pH$  significativamente más bajos que en el caso del tratamiento Testigo, en las tres capas analizadas, pero sólo durante el primer ciclo de cultivo, a excepción de los tratamientos encalados, los cuales presentan en superficie una respuesta del  $pH$  positiva frente al aporte de la cal.

A diferencia de los tratamientos no encalados, el tratamiento Testigo tiende a aumentar el  $pH$ , especialmente en superficie, lo que puede tener relación con el incremento en las cantidades de elementos intercambiables especialmente calcio proveniente de fertilizaciones anteriores.

Durante el segundo ciclo, las diferencias con el tratamiento Testigo son menos evidentes, especialmente a nivel de las capas inferiores sin embargo, los tratamientos encalados mantienen en general, durante el período, valores de  $pH$  por encima del Testigo respectivo.

A pesar de las limitaciones mencionadas anteriormente con el tratamiento Testigo, vemos que hay un comportamiento mas cercano a este durante el segundo ciclo, a diferencia de lo constatado en el caso del  $pH_{\text{agua}}$ , por lo que podemos establecer que el suelo ha logrado amortiguar los efectos de la fertilización sobre la acidez de intercambio más que sobre la acidez activa. En la Tabla V.12 se muestran los valores del  $\Delta pH_{KCl}$  con respecto al estado del tratamiento Testigo del suelo bajo cultivo de pasto..

Tabla V.12.- Variaciones del  $pH_{KCl}$  con respecto al valor del tratamiento Testigo, para el suelo bajo cultivo de pasto.

Tratamiento	Capa (cm)	$\Delta pH_{KCl}$					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
00NP	0-10	0.00	-0.50	+0.10	-0.10	0.00	-0.15
	10-20	-0.40	-0.20	0.00	-0.05	-0.05	-0.05
	20-40	-0.28	-0.43	+0.05	-0.05	-0.10	-0.05

Vemos que, al igual que en el caso del suelo bajo cultivo de maíz, las diferencias más marcadas con el tratamiento Testigo respectivo se presentan también durante el primer ciclo, a nivel de todas las capas analizadas, mientras

que durante el segundo período, las diferencias con el Testigo no son significativas. Esto muestra que la fertilización a logrado influenciar los valores del pH sólo el primer año, mientras que el segundo año, este efecto se ve amortiguado, tanto como en el caso del maíz.

#### V.4.- Balance de protones intercambiables.

En las Figuras V.5a y V.5b observamos de manera comparativa, la evolución de la concentración de protones intercambiables, expresada en  $\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1}$ , de los diferentes tratamientos del suelo bajo cultivo de maíz y pasto respectivamente. Igualmente, en la Tabla IV.13 se muestran las cantidades de protones intercambiables movilizados con respecto al valor inicial del experimento, expresados en  $\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1}$ .

En el caso de los tratamientos 00NM, NPKM y 00NM+cal, no hay una diferencia significativa en la cantidad de protones intercambiables entre el principio y el final de cada ciclo, en ninguna de las capas. Sin embargo, la primera fertilización muestra un efecto temporal en los tratamientos no encalados, tal como se observa en el punto dos y el cual es mucho más importante en el caso del tratamiento 00NM, no sólo por la cantidad de protones involucrados en el cambio, sino que además todas las capas son afectadas de una manera similar.

En el caso de los tratamientos encalados, la concentración de protones intercambiables a nivel de superficie disminuye a niveles bastante bajos, especialmente, en el caso del tratamiento NPKM+cal, donde el efecto es más prolongado, mientras que a nivel de las capas inferiores no se observa ningún efecto del encalado.

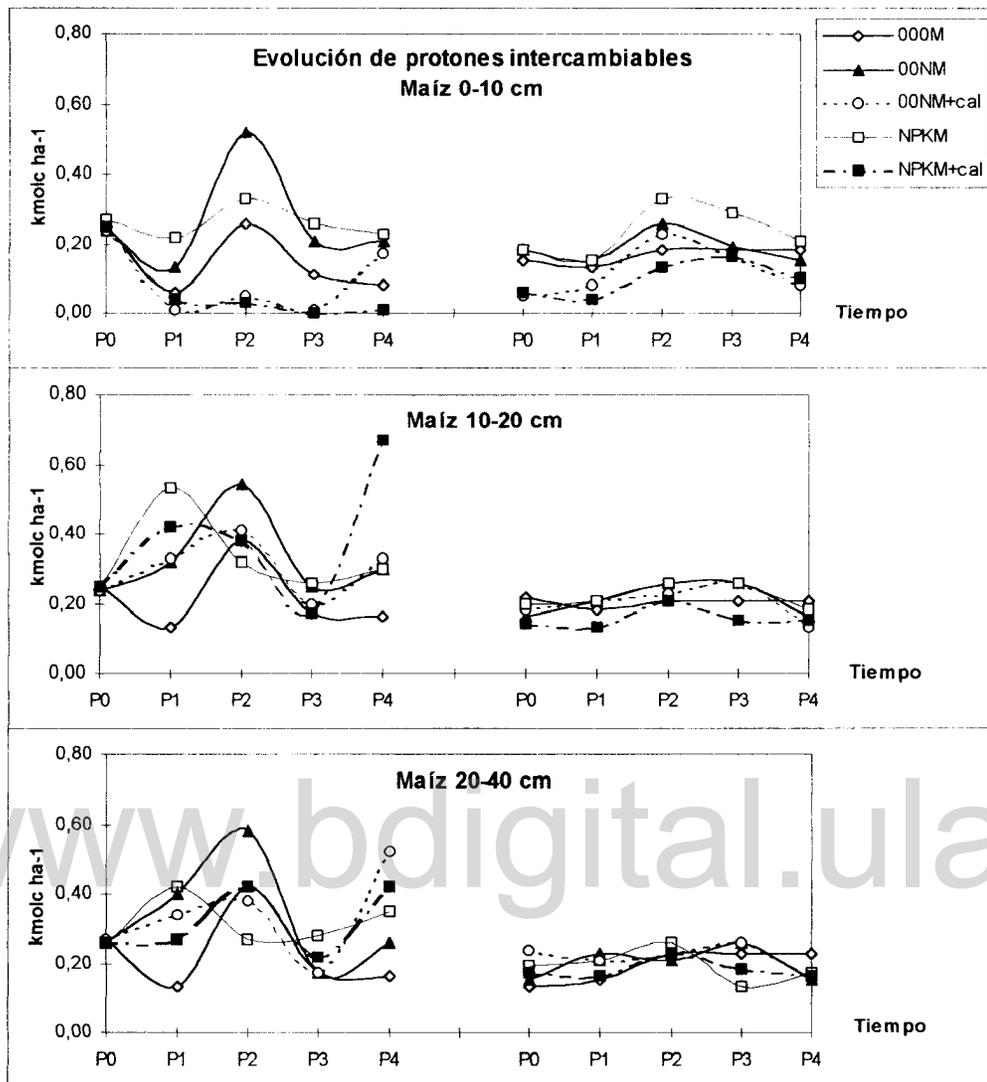


Figura V.5a.- Evolución de la concentración de protones intercambiables, para el caso del suelo bajo cultivo de maíz.

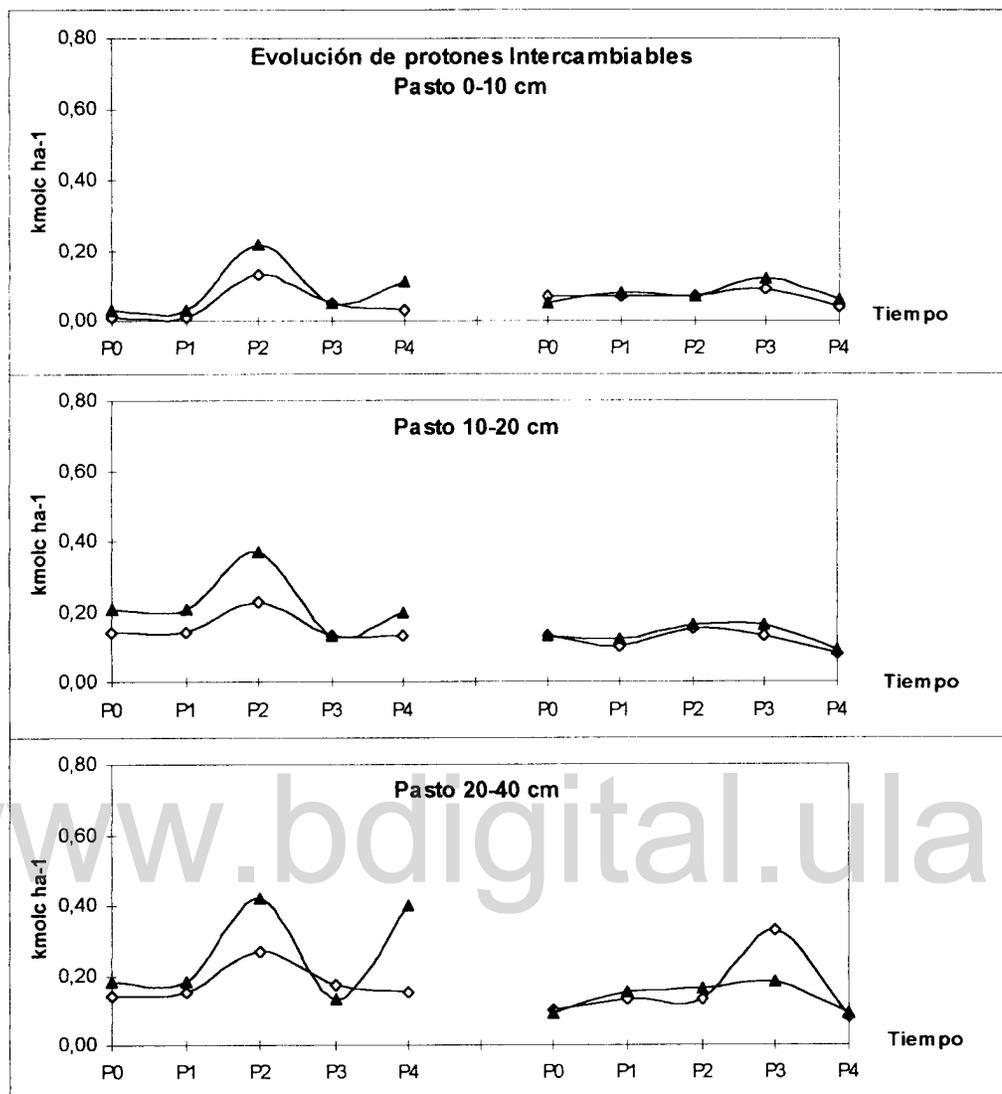


Figura V.5b.- Evolución de la concentración de protones intercambiables, para el caso del suelo bajo cultivo de pasto.

Tabla V.13.- Cantidad de protones intercambiables movilizados con respecto al valor inicial del experimento, para el suelo bajo cultivo de maíz.

Tratamiento	Capa (cm)	kmol <sub>c</sub> ha <sup>-1</sup>					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
<b>000M</b>	0-10	-0.19	-0.17	-0.10	-0.12	-0.07	-0.07
	10-20	-0.12	-0.09	-0.03	-0.07	-0.04	-0.04
	20-40	-0.14	-0.11	-0.14	-0.12	-0.04	-0.04
<b>00NM</b>	0-10	-0.11	-0.03	-0.06	-0.09	<b>+0.02</b>	-0.09
	10-20	<b>+0.08</b>	<b>+0.06</b>	-0.08	-0.03	<b>+0.02</b>	-0.08
	20-40	<b>+0.14</b>	0.00	-0.11	-0.03	-0.05	-0.11
<b>00NM+cal</b>	0-10	-0.23	-0.07	-0.19	-0.16	-0.01	-0.16
	10-20	<b>+0.09</b>	<b>+0.09</b>	-0.06	-0.03	-0.01	-0.11
	20-40	<b>+0.07</b>	<b>+0.25</b>	-0.03	-0.06	-0.04	-0.08
<b>NPKM</b>	0-10	-0.05	-0.04	-0.09	-0.12	<b>+0.06</b>	-0.06
	10-20	<b>+0.28</b>	<b>+0.05</b>	-0.05	-0.04	<b>+0.01</b>	-0.07
	20-40	<b>+0.16</b>	<b>+0.09</b>	-0.07	-0.05	0.00	-0.09
<b>NPKM+cal</b>	0-10	-0.21	-0.24	-0.19	-0.21	-0.12	-0.15
	10-20	<b>+0.17</b>	<b>+0.42</b>	-0.11	-0.12	-0.04	-0.10
	20-40	<b>+0.01</b>	<b>+0.16</b>	-0.09	-0.10	-0.03	-0.10

Para el caso del tratamiento 00NM, los efectos de la segunda fertilización sobre la concentración de protones intercambiables son de menor magnitud que durante el primer ciclo y son observables más que todo a nivel de las dos primeras capas. Por otro lado, el efecto de la segunda fertilización es un poco más pronunciado en el caso de los tratamientos 00NM+cal y NPKM, donde el incremento superficial en la cantidad de protones intercambiables llega a 0,18 y 0,15 kmol<sub>c</sub> ha<sup>-1</sup> respectivamente, en relación al comienzo del segundo ciclo.

En general, pareciera haber una concordancia en la evolución de la acidez soluble y la acidez intercambiable en los diferentes tratamientos, salvo

en el caso del tratamiento fertilizado con urea solamente, donde la evolución de ambos tipos de acidez es notablemente diferente. Esto indica que la aplicación de la urea puede causar una distorsión en el equilibrio entre la fase soluble e intercambiable.

En la Tabla V.14 se muestran las cantidades de protones intercambiables movilizados con respecto al valor inicial del experimento, para el suelo bajo cultivo de Pasto, expresados en  $\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1}$ . En este caso, la concentración de protones intercambiables en superficie puede representar hasta un 50 % de los protones en el caso del suelo bajo maíz. Por otro lado, los cambios importantes en las cantidades de protones intercambiables movilizados se dan principalmente durante el primer ciclo donde, al igual que en el caso del suelo bajo cultivo de maíz, hay un incremento en la concentración de protones intercambiable al punto dos, el cual es más acentuado en el caso del pasto fertilizado. El número de protones movilizados se incrementa en profundidad alcanzando los  $0,24 \text{ kmol}_c \text{ ha}^{-1}$ .

Tabla V.14.- Cantidad de protones intercambiables movilizados con respecto al valor inicial del experimento, para el suelo bajo cultivo de pasto.

Tratamiento	Capa (cm)	$\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1}$					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
<b>000P</b>	0-10	0.00	+0.02	+0.06	+0.06	+0.06	+0.03
	10-20	0.00	-0.01	-0.01	-0.04	+0.01	-0.06
	20-40	+0.01	+0.01	-0.04	-0.01	-0.01	-0.06
<b>00NP</b>	0-10	0.00	+0.08	+0.02	+0.05	+0.04	+0.03
	10-20	0.00	-0.01	-0.08	-0.09	-0.05	-0.12
	20-40	0.00	+0.22	-0.09	-0.03	-0.02	-0.09

Durante el segundo ciclo de cultivo, la concentración de protones intercambiables tiende a disminuir, especialmente en las capas inferiores donde la diferencia con respecto al estado inicial es significativamente negativa.

Por lo tanto, estos resultados muestran que el fertilizante ha causado un incremento discreto de la concentración de protones de intercambio principalmente en superficie y más que todo durante el primer ciclo, a diferencia del efecto en el suelo bajo cultivo de maíz el cual se observa más que todo a nivel de las capas inferiores durante el primer ciclo.

En las Figuras V.6a y V.6b observamos de manera comparativa, la evolución de la concentración de protones intercambiables relativa al tratamiento Testigo, expresada en  $\text{kmol}_c \text{ha}^{-1}$ , de los diferentes tratamientos del suelo bajo cultivo de maíz y pasto respectivamente. Igualmente, en la Tabla V.15 se muestran las diferencias de protones intercambiables, en  $\text{kmol}_c \text{ha}^{-1}$ , en relación al valor del tratamiento Testigo, para el suelo bajo cultivo de maíz,

Las mayores diferencias en relación al tratamiento Testigo se observan durante el primer ciclo de cultivo, especialmente en superficie, donde de manera general la concentración de protones en los tratamientos no encalados se mantiene por encima del Testigo, mientras que en el caso de los tratamientos encalados, esta concentración se mantiene a niveles más bajos, especialmente en el caso del tratamiento NPKM+cal.

Durante el segundo ciclo, las diferencias con el Testigo son menos notorias, especialmente en las capas inferiores y al final del período la concentración de protones es similar en ambos casos. Sin embargo, de manera general, a nivel superficial, la concentración de protones de los tratamientos no encalados se mantiene por encima de los valores del Testigo.

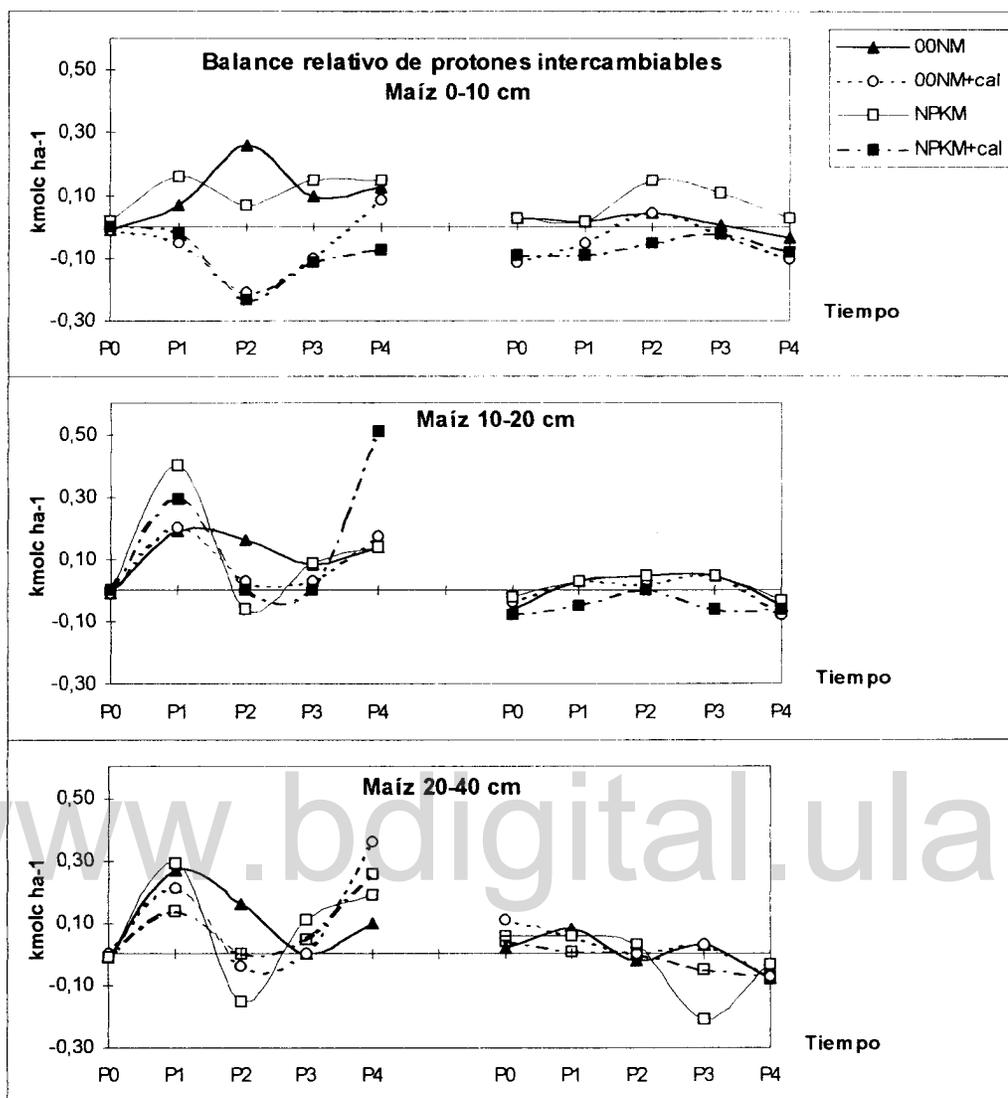


Figura V.6a.- Balance de protones solubles en relación al tratamiento Testigo, para el caso del suelo bajo cultivo de maíz.

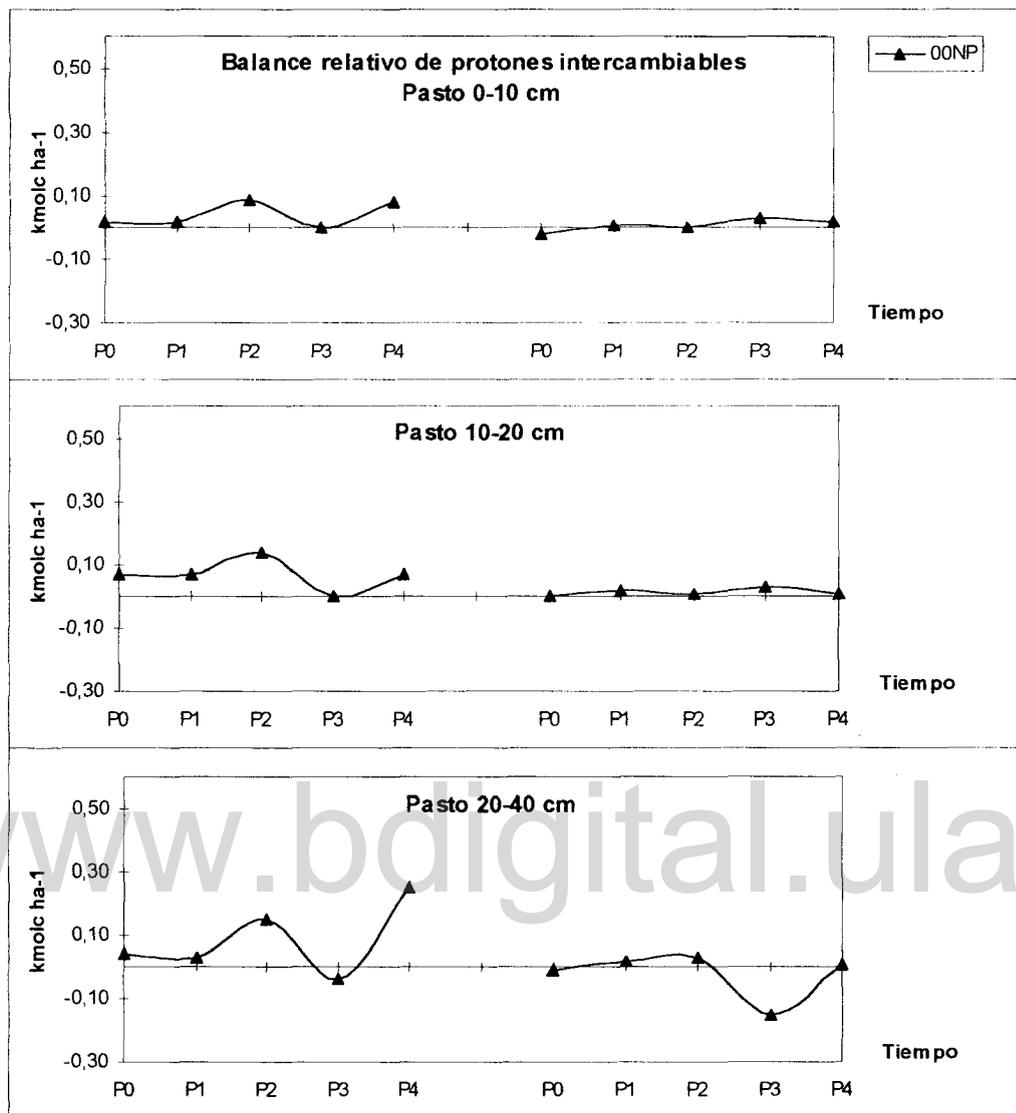


Figura V.6b.- Balance de protones solubles en relación al tratamiento Testigo, para el caso del suelo bajo cultivo de pasto.

Tabla V.15.- Cantidad de protones intercambiables movilizados con respecto al valor del tratamiento Testigo, para el suelo bajo cultivo de Maíz.

Tratamiento	Capa (cm)	kmol <sub>c</sub> ha <sup>-1</sup>					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
00NM	0-10	+0.07	+0.13	+0.03	+0.02	+0.05	-0.03
	10-20	+0.19	+0.14	-0.06	+0.03	+0.05	-0.05
	20-40	+0.27	+0.10	+0.02	+0.08	-0.02	-0.08
00NM+cal	0-10	-0.05	+0.09	-0.11	-0.05	+0.05	-0.10
	10-20	+0.20	+0.17	-0.04	+0.03	+0.02	-0.08
	20-40	+0.21	+0.36	+0.11	+0.06	0.00	-0.07
NPKM	0-10	+0.16	+0.15	+0.03	+0.02	+0.15	+0.03
	10-20	+0.40	+0.14	-0.02	+0.03	+0.05	-0.03
	20-40	+0.29	+0.19	+0.06	+0.06	+0.03	-0.03
NPKM+cal	0-10	-0.02	-0.07	-0.09	-0.09	-0.05	-0.08
	10-20	+0.29	+0.51	-0.08	-0.05	0.00	-0.06
	20-40	+0.14	+0.26	+0.04	+0.01	0.00	-0.07

En la Tabla V.16 se muestran las cantidades de protones intercambiables movilizados con respecto al valor del tratamiento Testigo, para el suelo bajo cultivo de pasto, expresados en kmol<sub>c</sub> ha<sup>-1</sup>.

En el primero de estos, las diferencias con el tratamiento Testigo son mucho menos notorias en ambos ciclos de cultivo, especialmente en el segundo, donde en las dos primeras capas prácticamente no hay diferencia entre ambos tratamientos. Sin embargo, al final del primer ciclo se registran diferencias similares con el Testigo en las dos primeras capas, mientras que la diferencia a nivel de la capa profunda es tres veces mayor que en superficie. Esto puede ser debido a que la capa profunda está fuera del alcance de la acción de la gran masa radicular que de alguna manera amortigua los efectos que causa el aporte del fertilizante sobre el suelo.

Tabla V.16.- Cantidad de protones intercambiables movilizados con respecto al valor del tratamiento Testigo, para el suelo bajo cultivo de Pasto.

Tratamiento	Capa (cm)	kmol <sub>c</sub> ha <sup>-1</sup>					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
00NP	0-10	+0.02	+0.08	-0.02	+0.01	0.00	+0.02
	10-20	+0.07	+0.07	0.00	0.02	+0.01	+0.01
	20-40	+0.03	+0.25	-0.01	+0.02	+0.03	+0.01

### V.5.- Relación entre los protones libres e intercambiables.

Con el objeto de poder ver si el enriquecimiento del complejo absorbente en amonio proveniente de la fertilización hace aparecer protones suplementarios en la solución, podemos examinar la relación entre los protones libres e intercambiables, la cual podría ser interpretada como un índice de movilidad protónica (IMP). En este sentido, las Figuras V.7a y V.7b muestran las variaciones del IMP a lo largo de los dos ciclos de cultivo, para los diferentes tratamientos, a las diferentes capas analizadas. Igualmente, en las Tablas V.18 y V.19 se muestran los valores del IMP a diferentes puntos de ambos cultivos en los diferentes tratamientos para el caso del suelo bajo cultivo de maíz y pasto respectivamente.

Los resultados muestran que este índice de movilidad de los protones es en principio sensible a los efectos climáticos. En efecto, para el caso del tratamiento Testigo, a lo largo del primer ciclo de cultivo, el cual fue regularmente lluvioso, el índice es globalmente más elevado que en el segundo ciclo. Por otro lado, este índice no está relacionado directamente a la llegada del amonio en el complejo absorbente sin embargo, se incrementa de manera regular en la superficie del tratamiento fertilizado con urea. Igualmente a

principios del segundo cultivo, el índice es elevado en todas las capas analizadas cuando el suelo está próximo al nivel de saturación y la solución es rica en nitratos.

Tabla V.18.- Índice de Movilidad Protónica, IMP, para el suelo bajo cultivo de maíz.

Tratamiento	Capa (cm)	P1 Ciclo	P4 Ciclo	P0 Ciclo	P1 Ciclo	P2 Ciclo	P4 Ciclo
		I	I	II	II	II	II
<b>000M</b>	0-10	17.5	8.6	7.4	1.4	2.3	6.4
	10-20	12.6	19.5	9.0	4.1	4.4	3.9
	20-40	15.3	8.1	15.9	6.1	5.7	4.0
<b>00NM</b>	0-10	6.9	12.5	12.8	7.7	25.1	6.6
	10-20	10.5	8.7	19.4	9.9	8.9	5.8
	20-40	7.0	6.3	23.4	9.0	4.9	4.3
<b>00NM+cal</b>	0-10	1.2	10.1	8.4	10.3	11.3	4.2
	10-20	8.0	9.8	6.0	6.2	12.7	3.1
	20-40	9.9	7.9	8.3	7.8	10.0	15.5
<b>NPKM</b>	0-10	5.9	5.3	5.3	9.8	7.0	5.0
	10-20	5.0	4.7	7.3	9.8	5.0	3.7
	20-40	8.6	6.8	11.4	13.9	8.0	4.8
<b>NPKM+cal</b>	0-10	4.3	9.0	4.8	18.3	5.0	3.6
	10-20	5.0	6.3	8.4	11.3	7.0	2.9
	20-40	12.7	6.3	10.4	12.9	11.3	4.1

En el caso del tratamiento fertilizado con la mezcla NPK, el índice de movilidad, no se ve seriamente afectado al final de cada ciclo en relación al estado inicial, mientras que para el caso de los tratamientos fertilizados, durante el primer ciclo hay un incremento sensible del índice entre el comienzo y final del ciclo, pero durante el segundo ciclo el índice disminuye en relación al valor de comienzos del período.

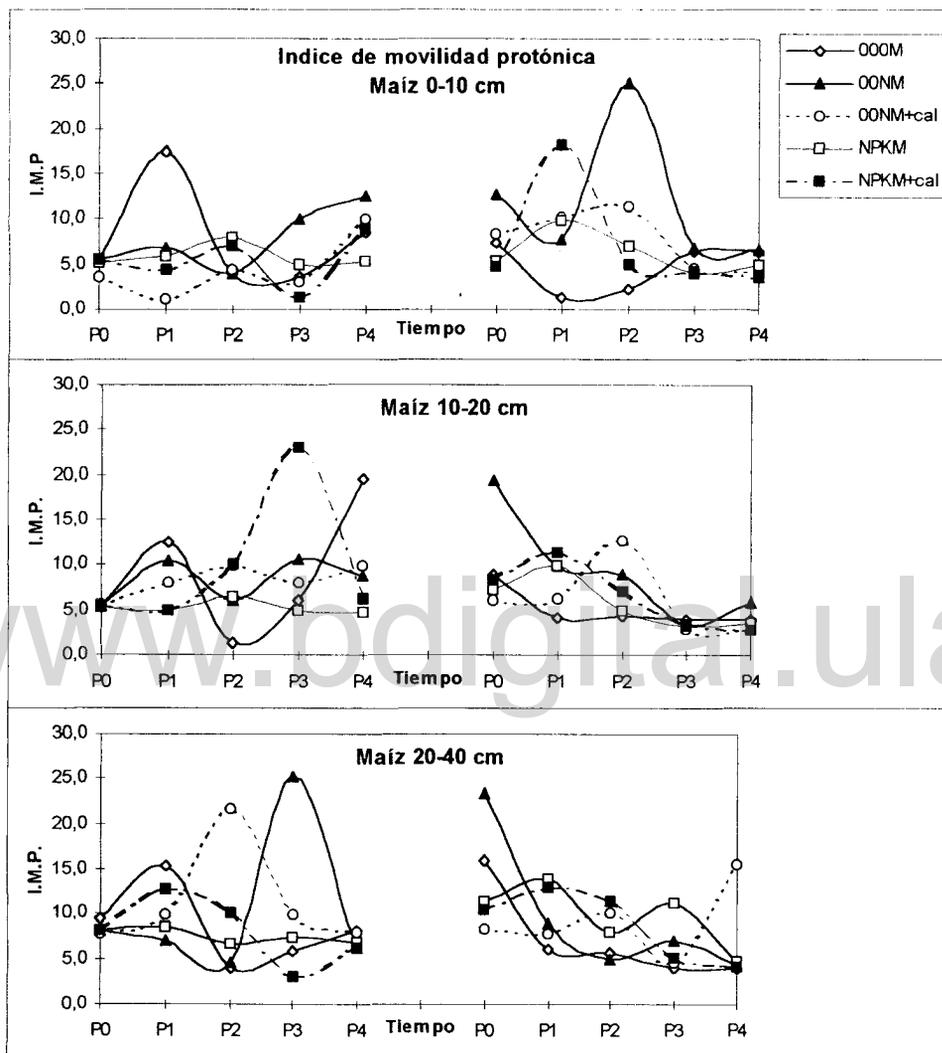


Figura V.7a.- Variación del Índice de Movilidad Protónica. para el caso del suelo bajo cultivo de maíz.

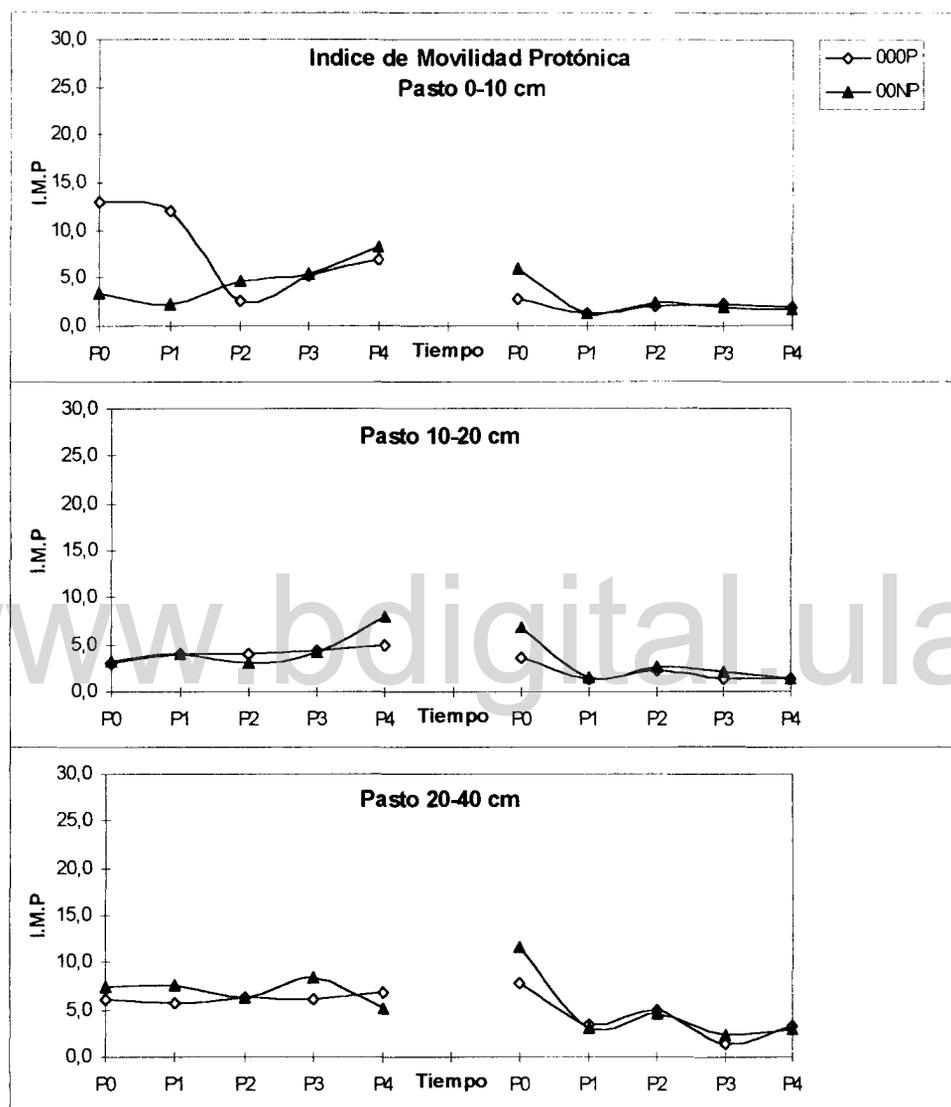


Figura V.7b.- Variación del Índice de Movilidad Protónica para el suelo bajo cultivo de pasto.

Por lo tanto, este índice de movilidad protónica puede ser utilizado para detectar la acidificación que se produce por efecto de los nitratos sin embargo, no se puede utilizar para cuantificar los efectos de la misma.

Tabla V.19.- Índice de Movilidad Protónica, IMP, a diferentes puntos de los dos ciclos de cultivo, para el suelo bajo cultivo de pasto.

Tratamiento	Capa (cm)	P1 Ciclo	P4 Ciclo	P0 Ciclo	P1 Ciclo	P2 Ciclo	P4 Ciclo
		I	I	II	II	II	II
000P	0-10	12.0	7.4	2.9	1.4	2.0	1.8
	10-20	3.9	5.0	3.7	1.4	2.2	1.3
	20-40	5.7	6.9	7.8	3.5	5.0	3.3
00NP	0-10	2.3	8.2	6.0	1.3	2.4	1.7
	10-20	4.0	8.0	6.8	1.5	2.6	1.4
	20-40	7.6	5.1	11.6	3.1	4.6	2.9

En el caso del suelo bajo pasto fertilizado, se observa que durante el primer ciclo el índice de movilidad se incrementa de manera sensible entre el principio y el final del mismo, mientras que en el caso del Testigo, el índice disminuye pero solo a nivel de superficie.

## V.6.- Conclusión.

La utilización del valor del  $pH$  del suelo como índice del nivel de acidez es una práctica rutinaria que se ha utilizado durante mucho tiempo por los especialistas de suelo. Sin embargo, el  $pH$  agua constituye apenas un índice cualitativo que puede ser muy engañoso por esconder las variaciones logarítmicas de las concentraciones de los protones, lo que impide el promediar sus valores.

Los resultados antes discutidos han evidenciado que en el caso del maíz, existe un comportamiento bien diferenciado en la evolución del  $pH$  de los diferentes tratamientos, en relación con la profundidad. Esto concuerda con el hecho que el nitrógeno del fertilizante afecta primeramente los 10 primeros cm de profundidad al igual que el encalado, a pesar de que el suelo tiene una buena drenabilidad.

En el caso del suelo bajo cultivo de pasto, aunque la dosis de urea es la misma, la influencia sobre los valores del  $pH$  son menores que en el caso del maíz, lo cual se debe a los altos valores de  $pH$  que tiene el suelo bajo estas condiciones. La gran masa radicular, concentrada en los 10 primeros cm, genera una actividad biológica, la cual es capaz de inmovilizar gran parte del nitrógeno proveniente del fertilizante y donde también gran parte del nitrógeno mineralizado se encuentra bajo la forma amoniacal, inclusive en profundidad. Esto lo demuestra los bajos niveles de mineralización encontrados en este suelo.

Estos resultados señalan que ciertamente el  $pH$  logra evidenciar un proceso de acidificación en el caso de la aplicación de la urea sin embargo, la traducción de estos valores de  $pH$  a cantidades de protones aportados o sustraídos del compartimiento protónico, resulta en cifras que son demasiado pequeñas y difíciles de interpretar. La cantidad de protones libres en la solución de suelo no logra alcanzar el 1 % de la acidificación potencial calculada para la urea aplicada. Por otro lado a la luz del poder tampón del suelo, la cantidad de protones movilizados es superior a esta acidificación.

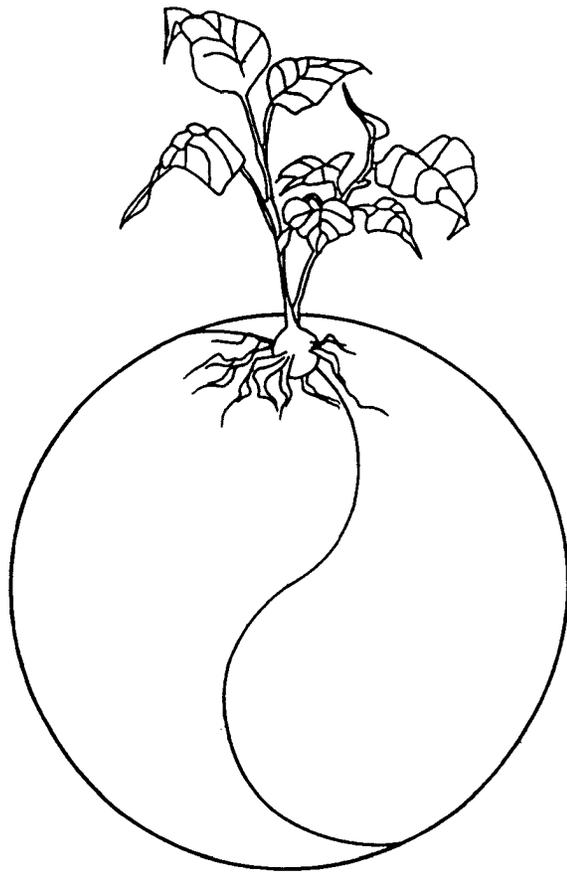
La relación entre los protones solubles e intercambiables pone de manifiesto que la movilidad de los protones en el suelo está afectada por el

factor climático e igualmente, el valor de esta relación no está directamente relacionado a la llegada del amonio al complejo absorbente. Esto parece lógico cuando se entiende que las variaciones del pH del suelo pueden ser causadas por diversos factores, entre los cuales está por su puesto la fertilización nitrogenada.

La consecuencia práctica de todo esto es que el *pH* del suelo, medido en agua o en un electrolito, no conduce a una evaluación cuantitativa e integral del fenómeno de acidificación del suelo sin embargo, podría usarse como un indicador cualitativo de alerta, y el cual vendría a representar sólo la parte visible del iceberg. Igualmente, expresados bajo la forma del IMP pueden servir al seguimiento de los efectos combinados del clima y la fertilización con urea.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)



[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## CAPÍTULO VI

### ALUMINIO Y MANGANESO

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## VI.1.- Evolución del Aluminio.

A medida que el  $pH$  de la solución de suelo decrece, el equilibrio entre las diversas formas de aluminio y manganeso cambia y las concentraciones de estos elementos solubles en forma iónica se incrementan y pueden llegar hasta niveles tóxicos para la vegetación. En la práctica agrícola, estos efectos tóxicos suelen disminuirse a través de un encalado que incrementa la concentración del calcio y por lo tanto disminuye la relación aluminio/calcio en la solución del suelo (Munns, 1965; Black y Cameron, 1984). Sin embargo, la cal tiene poco efecto sobre el  $pH$  del subsuelo aún cuando sea aplicada en dosis alta sobre la superficie del suelo (Reeve y Summer 1972; Black y Cameron 1984) por lo que se hace difícil la corrección de la acidez en profundidad.

La evaluación de la Capacidad de Neutralización de los Ácidos (CNA) definida por Van Breemen (1983) no ha pasado todavía a la práctica rutinaria de los análisis de suelo. En particular no se ha definido una norma clara para definir como influye el estado del aluminio y del manganeso sobre la variación de la CNA. En el presente trabajo se considerará tentativamente una valencia 2 para ambos elementos y contabilizar la aparición de estos elementos en el complejo de intercambio como una disminución de la CNA y su desaparición como un aumento de la misma.

### Hipótesis de trabajo.

Por constituir un elemento principal del poder buffer, el aluminio es el elemento que está más directa y inmediatamente conectado con las variaciones de la CNA a través de sus cambios de estado. Estos cambios se reflejan por aparición o desaparición del elemento en el complejo de intercambio catiónico.

Por lo tanto las variaciones de la concentración de aluminio en las extracciones con KCl  $M$ , en relación al tiempo y a los tratamientos deben indicarnos en que medida este elemento puede o no constituir un indicador parcial pero suficiente del proceso de acidificación del suelo.

#### VI.1.1.- Aluminio soluble.

La solubilidad del aluminio en agua, al rango de  $pH$  donde se encuentra el suelo estudiado, es tan baja (Kinraide, 1991; Furrer, 1993) que no puede tener relación cuantitativa con el fenómeno de acidificación según van Breemen. Por lo tanto el único interés que tienen los resultados de Al soluble es de ver si los niveles de toxicidad pueden alcanzarse por lo menos esporádicamente durante los dos ciclos estudiados.

La concentración admitida como nivel de toxicidad es de  $10 \text{ mmol l}^{-1}$  en la solución del suelo tal como lo calcula el programa Geochem (Fallavier 1995). Podemos considerar que el volumen de la solución de suelo a la capacidad de campo es de más o menos el 20% del peso de suelo seco, o sea  $0,2 \text{ l}$  por  $\text{kg}$  de suelo seco. Traducida a  $\text{mg}$  por  $\text{kg}$  de suelo seco esta norma representa  $54 \text{ mg}$  de aluminio por  $\text{kg}$  de suelo seco valor que nunca se alcanza en los resultados que vamos a ver a continuación.

En las Figuras VI.1a y VI.1b se muestran las variaciones del aluminio soluble para los diferentes tratamientos del suelo bajo cultivo de maíz y pasto respectivamente, a las tres profundidades analizadas. Estos datos están sujetos a una desviación estándar y un coeficiente de variación de  $0,29 \mu\text{g g}_{\text{ss}}^{-1}$  y  $63 \%$  para la capa superficial,  $0,22 \mu\text{g g}_{\text{ss}}^{-1}$  y  $55 \%$  para la capa entre los 10 y 20  $\text{cm}$  y de  $0,21 \mu\text{g g}_{\text{ss}}^{-1}$  y  $55 \%$  para la capa profunda respectivamente.

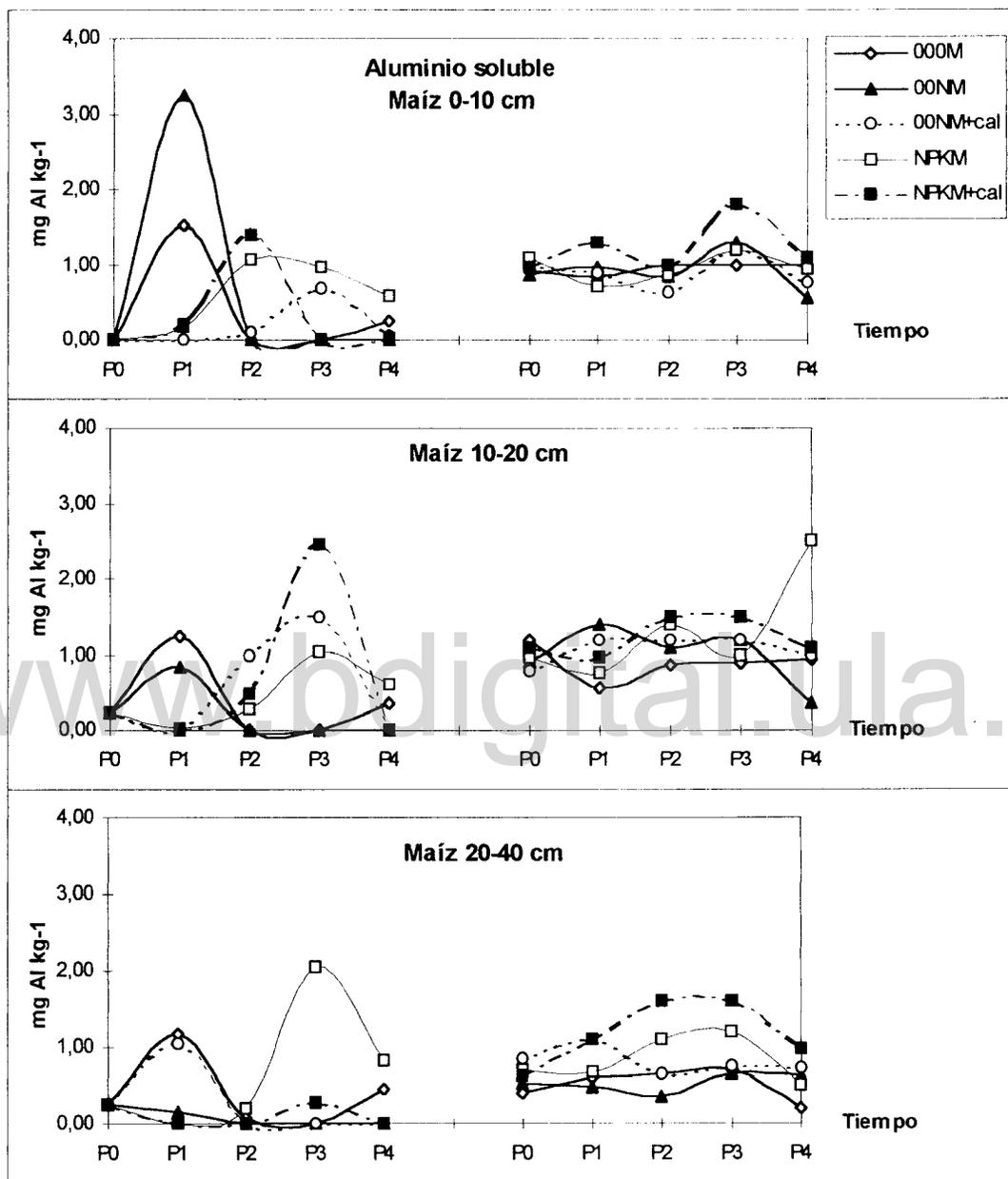


Figura VI.1a.- Variaciones del aluminio soluble, para le caso del suelo bajo cultivo de maíz.

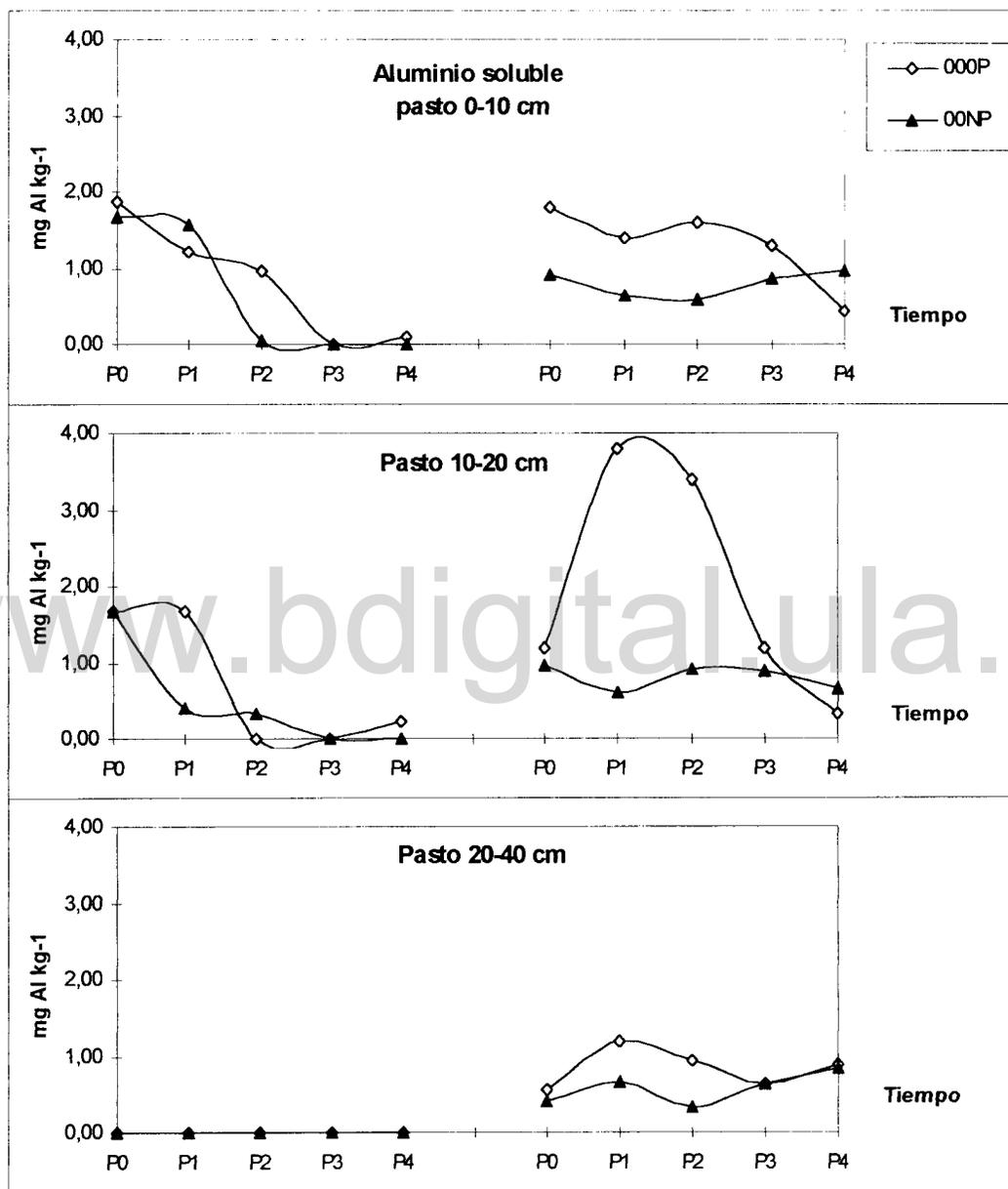


Figura VI.1b.- Variaciones del aluminio soluble, para le caso del suelo bajo cultivo de pasto.

Se observa que el comportamiento del aluminio soluble es diferente de un ciclo al otro sin embargo, los cambios más significativos se ven durante el primer ciclo, a nivel de todas las capas estudiadas, en especial en las dos primeras.

Hay una aparición de aluminio soluble, especialmente en superficie, después de la primera fertilización y la cual es favorecida por la aplicación de la urea, sin embargo, según los cálculos de toxicidad realizados por GEOCHEM, el máximo de concentración registrado no alcanza el 10 % del nivel mínimo de toxicidad. Para el mismo momento, la cantidad de aluminio soluble disminuye considerablemente a medida que descendemos en el perfil del suelo.

La aparición de este aluminio es temporal ya que a partir del punto dos, el aluminio soluble desaparece prácticamente de la solución del suelo sin embargo, durante el período intercultivo, la cantidad de aluminio se incrementa, pero sin llegar a niveles tóxicos. La mayor cantidad de este aluminio se concentra principalmente a nivel de las dos primeras capas manteniendo niveles de concentración más o menos estables durante gran parte de este segundo ciclo, donde la concentración promedio tanto para la capa superficial como para la intermedia es de unos  $0,95 \mu\text{g g}_{\text{ss}}^{-1}$ , mientras que para la capa profunda, la cantidad promedio de este aluminio es de unos  $0,52 \mu\text{g g}_{\text{ss}}^{-1}$  a lo largo de todo el ciclo, lo que es significativamente menor que en el caso de las dos primeras capas. A pesar de no mostrar cambios importantes durante el segundo ciclo, en promedio la cantidad de aluminio es significativamente superior durante el segundo ciclo a nivel de las tres capas analizadas.

Para el caso de los tratamientos NPKM y NPKM+cal, la aparición del aluminio soluble en superficie se ve retrasada por un período de 30 días más o menos con respecto al tratamiento 00NM, debido a la acción insolubilizadora que ejerce el fosfato del fertilizante sobre el aluminio. Sin embargo, el máximo de aluminio soluble en ambos tratamientos representan respectivamente un 33 y 43% del máximo reportado al punto uno en el tratamiento 00NM.

Igualmente, para este momento, la cantidad de aluminio soluble disminuye sensiblemente a medida que descendemos en el perfil del suelo, lo que puede que este aluminio está relacionado más que todo a la materia orgánica soluble del suelo (Berggen y Mulder, 1995; Smith et al, 1995), debido a que esta también disminuye a medida que profundizamos en el suelo.

Durante el resto del ciclo, el aluminio soluble desaparece prácticamente de la superficie en el caso del tratamiento NPKM+cal, mientras que para el tratamiento NPKM, la concentración promedio durante los dos últimos meses es de unos  $0,80 \mu\text{g g}_{\text{ss}}^{-1}$ .

A nivel de la capa intermedia, se observa que el máximo de aluminio soluble en estos mismos tratamientos se registra al punto tres del ciclo, lo que hace pensar en un efecto de lavado desde la capa superficial debido a la lluvia.

En el caso del tratamiento 00NM+cal, la aparición del aluminio soluble tanto en superficie como a nivel de la capa intermedia, se ve retrasada aún más que en los casos anteriores y se registran máximos de aluminio en la solución al punto tres. En general, la mayor cantidad de aluminio soluble se moviliza a nivel de la capa intermedia, donde el máximo reportado alcanza el valor de  $1,49 \mu\text{g g}_{\text{ss}}^{-1}$ , mientras que en superficie, el máximo reportado es 2 veces menor.

De manera general, las cantidades de aluminio solubles encontradas durante el segundo ciclo en la capa superficial, pueden ser hasta 5 veces mas grandes que las encontradas en el primer ciclo sin embargo, no se logra alcanzar el nivel de toxicidad.

Durante el segundo ciclo, la concentración del aluminio soluble permanece bastante estable durante todo el ciclo, especialmente en superficie, lo que muestra que la dinámica del aluminio soluble podría estar en equilibrio.

Considerando de manera global los dos periodos de cultivo, la cantidad de aluminio soluble movilizado durante el segundo ciclo se incrementa de manera sistemática en todos los tratamientos y a nivel de todas las capas estudiadas. Sin embargo, las variaciones del mismo durante el período no son tan importantes como en el caso del primer ciclo. Por lo tanto, la fertilización y el mismo cultivo han causado desequilibrios importantes en la dinámica del aluminio soluble durante el primer ciclo.

En el caso del suelo bajo cultivo de pasto, al comienzo del experimento, la mayor cantidad de aluminio soluble está concentrada en las dos primeras capas, especialmente en superficie, mientras que en la capa profunda, sólo es detectable durante el segundo período. La concentración en superficie al punto 0 del primer ciclo puede ser hasta 200 veces mayor que en el caso del suelo bajo cultivo de maíz y hasta 10 veces mayor a nivel de la capa intermedia, lo que puede indicar un mayor contenido de materia orgánica en el suelo bajo pasto a nivel de los 20 primeros cm.

En general, durante los dos períodos, vemos que la evolución del aluminio soluble varía de un ciclo al otro. Durante el primer ciclo, la concentración del mismo disminuye progresivamente en las dos primeras capas, hasta que a partir del punto 3, la concentración ha reducido en más de

un 90 % en relación al comienzo del ciclo, para ambos tratamientos bajo pasto. Sin embargo, durante el segundo ciclo, las cantidades de aluminio soluble movilizadas en las dos primeras capas son, en promedio, un 40 % mayores que las movilizadas durante el primer ciclo y en el caso del tratamiento fertilizado, los niveles de aluminio soluble son bastantes estables a lo largo del período, no sólo en superficie sino también a nivel de las capas inferiores

#### VI.1.2.- Aluminio intercambiable.

En las Figuras VI.2a y VI.2b se muestran las variaciones del aluminio intercambiable para los diferentes tratamientos del suelo bajo cultivo de maíz y pasto respectivamente. Estos datos están sujetos a una desviación estándar y un coeficiente de variación de  $20,98 \mu\text{g g}_{\text{ss}}^{-1}$  y 30 % para la capa superficial,  $28,78 \mu\text{g g}_{\text{ss}}^{-1}$  y 27 % para la capa entre los 10 y 20 cm y de  $8,53 \mu\text{g g}_{\text{ss}}^{-1}$  y 11 % para la capa profunda respectivamente.

La aplicación de urea incrementa las cantidades de aluminio intercambiable en superficie mientras que la aplicación del superfosfato produce su insolubilización debido a la formación de fosfatos insolubles. Igualmente, de manera general, las cantidades de aluminio intercambiable aumentan a medida que descendemos en el perfil del suelo. Esto puede indicar que a nivel de las capas más profundas predomina más que todo la forma de hidróxido, el cual es solubilizado por el KCl *M*.

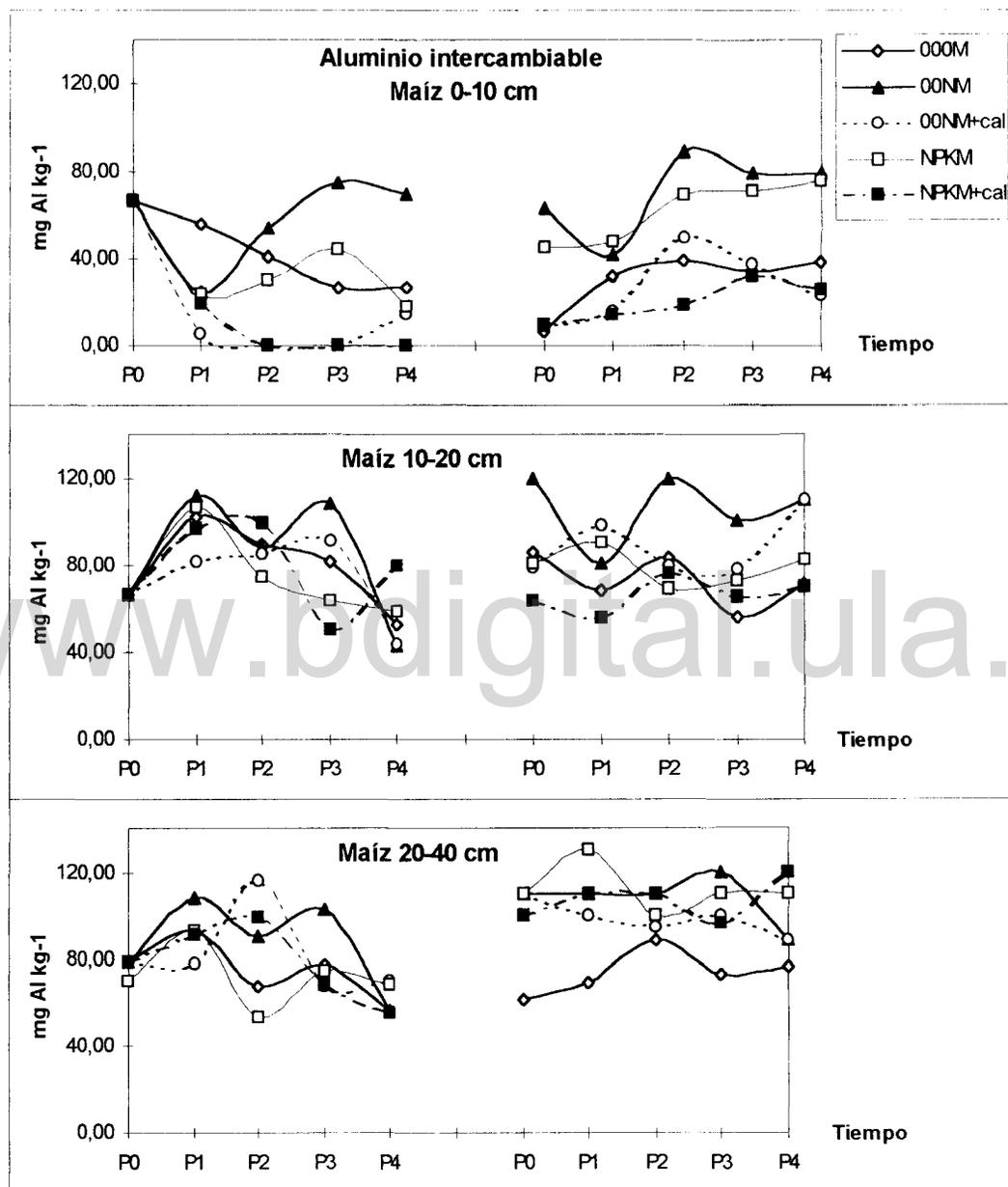


Figura VI.2a.- Variaciones del aluminio intercambiable, para el caso del suelo bajo cultivo de maíz.

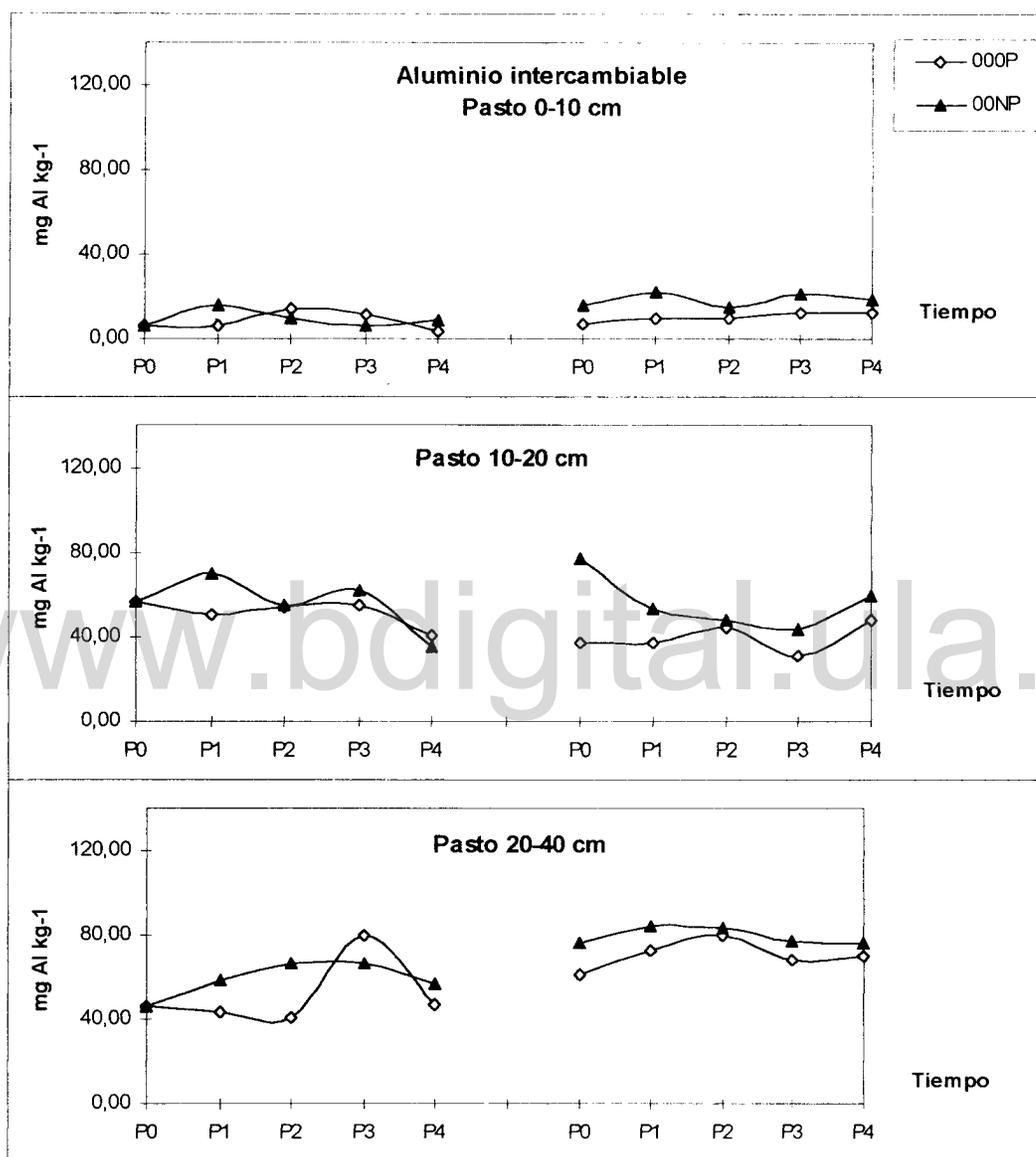


Figura VI.2b.- Variaciones del aluminio intercambiable, para le caso del suelo bajo cultivo de pasto.

En el caso de los tratamientos encalados, el aluminio intercambiable disminuye severamente en superficie, debido justamente al incremento brusco de pH que produce la aplicación de cal. Estos resultados confirman que el encalamiento puede corregir la acidez de superficie, mientras que su acción en las capas inferiores es muy pequeña por no decir nula. Ya otros autores han evidenciado el efecto superficial del proceso del encalado, aún cuando se aplican altas dosis de cal al suelo (Reeve y Summer 1972; Black y Cameron 1984), por lo que la corrección de la acidez en profundidad no es un problema fácil de resolver.

Durante el segundo ciclo, la concentración del aluminio intercambiable se incrementa significativamente en ambos tratamientos durante la primera mitad del ciclo, especialmente en el caso del tratamiento 00NM+cal, lo que también concuerda bastante bien con las variaciones respectivas del  $\text{pH}_{\text{agua}}$ . Sin embargo, la concentración de aluminio intercambiable al final del segundo ciclo sigue estando muy por debajo del valor correspondiente al comienzo el experimento.

En el caso del suelo bajo cultivo de pasto, inicialmente en superficie, la concentración de aluminio intercambiable es diez veces menor que para el caso del suelo bajo cultivo de maíz. Por otro lado, la concentración del mismo permanece durante los dos ciclos de cultivo entre los 6 y 22  $\mu\text{g g}_{\text{ss}}^{-1}$ , para ambos tratamientos, lo que está dentro del rango de variabilidad calculado para la capa superficial. Por tal motivo, podemos considerar el contenido de aluminio intercambiable superficial no solo como muy bajo sino también como bastante constante a lo largo de todo el experimento, por lo que el efecto de la

fertilización nitrogenada sobre la dinámica del aluminio intercambiable es prácticamente nula.

A nivel de las capas inferiores, la cantidad de aluminio intercambiable se incrementa de manera significativa, alcanzando niveles de concentración similares al caso del suelo bajo cultivo de maíz, de manera que hay un cambio importante en la cantidad de aluminio intercambiable en una distancia de unos pocos cm sin embargo, de manera general no hay variaciones importantes a lo largo de los dos ciclos de cultivo. Esto puede estar en concordancia con los valores del pH del suelo ya que estos son superiores en la superficie y descienden a medida que bajamos en el perfil del suelo.

#### VI.1.3.- Balance del Al intercambiable.

La Tabla VI.1 muestra el balance del Al intercambiable, expresado en  $\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1}$ , en relación al estado inicial del experimento. Si esta diferencia es superior a los 3  $\text{kmol}_c$  comienza a ser significativa para el caso de las dos primeras capas analizadas, mientras que para el caso de la capa profunda, la diferencia es significativa sobre los 1.2  $\text{kmol}_c$ .

En el caso de los tratamientos no encalados (00NM y NPKM), los balances al final del segundo ciclo muestran que la aplicación de la urea a producido incrementos discretos pero significativos de aluminio intercambiable, mientras que en el caso de los tratamientos encalados, el balance muestra claramente la acción del encalado sobre la superficie del suelo, donde la disminución del aluminio es evidente. sobre todo, en el caso del tratamiento NPKM+cal.

Estos resultados muestran lo que ya habíamos notado anteriormente sobre el efecto superficial del encalado sin embargo, la presencia del superfosfato puede disminuir los niveles de aluminio hasta los 20 cm de profundidad de una manera más o menos aceptable, debido pues al efecto combinado de la cal y el fosfato, los cuales obligan al aluminio a precipitar.

Tabla VI.1.- Balance del Al intercambiable, en  $\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1}$ , en relación al estado inicial del experimento, para el caso del suelo bajo cultivo de maíz.

Tratamiento	Capa (cm)	$\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1}$					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
<b>000M</b>	0-10	-1.66	-5.84	-8.82	-5.02	-4.01	-4.14
	10-20	<b>+5.10</b>	-2.11	<b>+2.82</b>	<b>+0.21</b>	<b>+2.38</b>	<b>+0.64</b>
	20-40	<b>+1.96</b>	-3.43	-2.59	-1.44	<b>+1.47</b>	-0.42
<b>00NM</b>	0-10	-6.01	<b>+0.38</b>	-0.54	-3.58	<b>+3.27</b>	<b>+1.76</b>
	10-20	<b>+6.56</b>	-3.44	<b>+7.76</b>	<b>+2.10</b>	<b>+7.76</b>	<b>+6.30</b>
	20-40	<b>+4.20</b>	-3.33	<b>+4.54</b>	<b>+4.53</b>	<b>+4.53</b>	<b>+1.47</b>
<b>00NM+cal</b>	0-10	-8.82	-7.61	-8.35	-7.32	-2.38	-6.31
	10-20	<b>+2.19</b>	-3.32	<b>+1.80</b>	<b>+4.56</b>	<b>+1.97</b>	<b>+6.29</b>
	20-40	-0.08	-1.22	<b>+4.53</b>	<b>+3.08</b>	<b>+2.36</b>	<b>+1.49</b>
<b>NPKM</b>	0-10	-6.23	-7.15	-3.15	-2.71	<b>+0.35</b>	<b>+1.20</b>
	10-20	<b>+5.71</b>	-1.24	<b>+2.08</b>	<b>+3.41</b>	<b>+0.34</b>	<b>+2.22</b>
	20-40	<b>+3.35</b>	-0.20	<b>+5.80</b>	<b>+8.71</b>	<b>+4.34</b>	<b>+5.78</b>
<b>NPKM+cal</b>	0-10	-6.90	-9.68	-8.23	-7.56	-6.92	-5.91
	10-20	<b>+4.28</b>	<b>+1.89</b>	-0.40	-1.56	<b>+1.34</b>	<b>+0.46</b>
	20-40	<b>+1.77</b>	-3.48	<b>+3.05</b>	<b>+4.50</b>	<b>+4.50</b>	<b>+5.93</b>

En la Tabla VI.2 se muestra el balance del Al intercambiable, expresado en  $\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1}$ , en relación al estado inicial del experimento para el caso del suelo bajo cultivo de pasto. Al igual que en el caso del suelo bajo cultivo de maíz, si esta diferencia es superior a los 3  $\text{kmol}_c$  comienza a ser significativa

para el caso de las dos primeras capas analizadas, mientras que para el caso de la capa profunda, la diferencia es significativa sobre los 1.2 kmol<sub>c</sub>.

Tabla VI.2.- Balance del Al intercambiable, en kmol<sub>c</sub> ha<sup>-1</sup>, en relación al estado inicial del experimento, para el caso del suelo bajo cultivo de pasto.

Tratamiento	Capa (cm)	kmol <sub>c</sub> ha <sup>-1</sup>					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
<b>000P</b>	0-10	0.00	-0.50	<b>+0.06</b>	<b>+0.45</b>	<b>+0.51</b>	<b>+0.81</b>
	10-20	<b>0.00</b>	-2.23	-2.79	-2.79	-1.78	-1.20
	20-40	0.00	<b>+0.12</b>	<b>+2.18</b>	<b>+3.92</b>	<b>+4.94</b>	<b>+3.48</b>
<b>00NP</b>	0-10	<b>+1.36</b>	<b>+0.37</b>	<b>+1.39</b>	<b>+2.26</b>	<b>+1.24</b>	<b>+1.82</b>
	10-20	<b>+2.00</b>	-3.01	<b>+3.01</b>	-0.47	-1.20	<b>+0.40</b>
	20-40	<b>+1.78</b>	<b>+1.60</b>	<b>+4.35</b>	<b>+5.55</b>	<b>+5.36</b>	<b>+4.34</b>

Estos balances muestran que no hay cambios significativos en la cantidad de aluminio en las dos primeras capas analizadas, a lo largo de todo el ciclo, mientras que a nivel de la capa profunda hay una movilización significativa de aluminio, la cual es más importante en el caso del tratamiento de pasto fertilizado.

Esto muestra pues que el cultivo de pasto ayuda al suelo a mejorar su capacidad de neutralización de los ácidos pero sólo en los 20 primeros cm de profundidad, ya que a nivel de la capa profunda el balance es similar al caso de los tratamientos fertilizados de maíz.

Una aplicación práctica de este hecho podría estar en la siembra de pastos en suelos que ya comienzan a tener problemas de acidez con el objeto de disminuir los niveles de aluminio por el incremento de *pH* del suelo que produce el pasto. Esta práctica podría ser una mejor solución al problema de la

acidez que el mismo encalado, no sólo por ser más económico sino también por el alcance en profundidad que tiene su efecto amortiguador.

En las Figuras VI.3a y VI.3b se muestra la evolución relativa del Al intercambiable, expresado en  $\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1}$  para los diferentes tratamientos bajo cultivo de maíz y de pasto respectivamente.

En general, las diferencias con el tratamiento Testigo son más importantes en la capa superficial, especialmente para el caso del tratamiento 00NM, el cual muestra un crecimiento significativo del aluminio durante el primer ciclo de cultivo y se mantiene por encima de los valores del Testigo a lo largo de todo el segundo ciclo. En el caso del tratamiento NPKM, los valores del aluminio se mantienen por encima del Testigo sólo durante el segundo cultivo debido pues a que durante este ciclo no se aplicó el superfosfato y su acción supresora sobre el aluminio está limitada al primer período de aplicación.

A nivel de la capa intermedia, las diferencias relativas son más importantes en el caso del tratamiento 00NM, pero sólo durante el segundo ciclo de cultivo, donde los valores del aluminio son más altos que los del Testigo respectivo. Igualmente, a nivel de la capa profunda, las cantidades de aluminio están por encima del Testigo durante ambos períodos.

En la Tabla VI.3 se resumen los balances relativos al tratamiento Testigo para los diferentes tratamientos bajo cultivo de maíz. En el caso de los tratamientos no encalados, las diferencias relativas son en general positivas, especialmente durante el segundo ciclo donde adquiere valores importantes, no sólo a nivel de superficie sino también a nivel de las capas inferiores. Sin embargo, en el caso de los tratamientos encalados, las diferencias relativas son en general negativas.

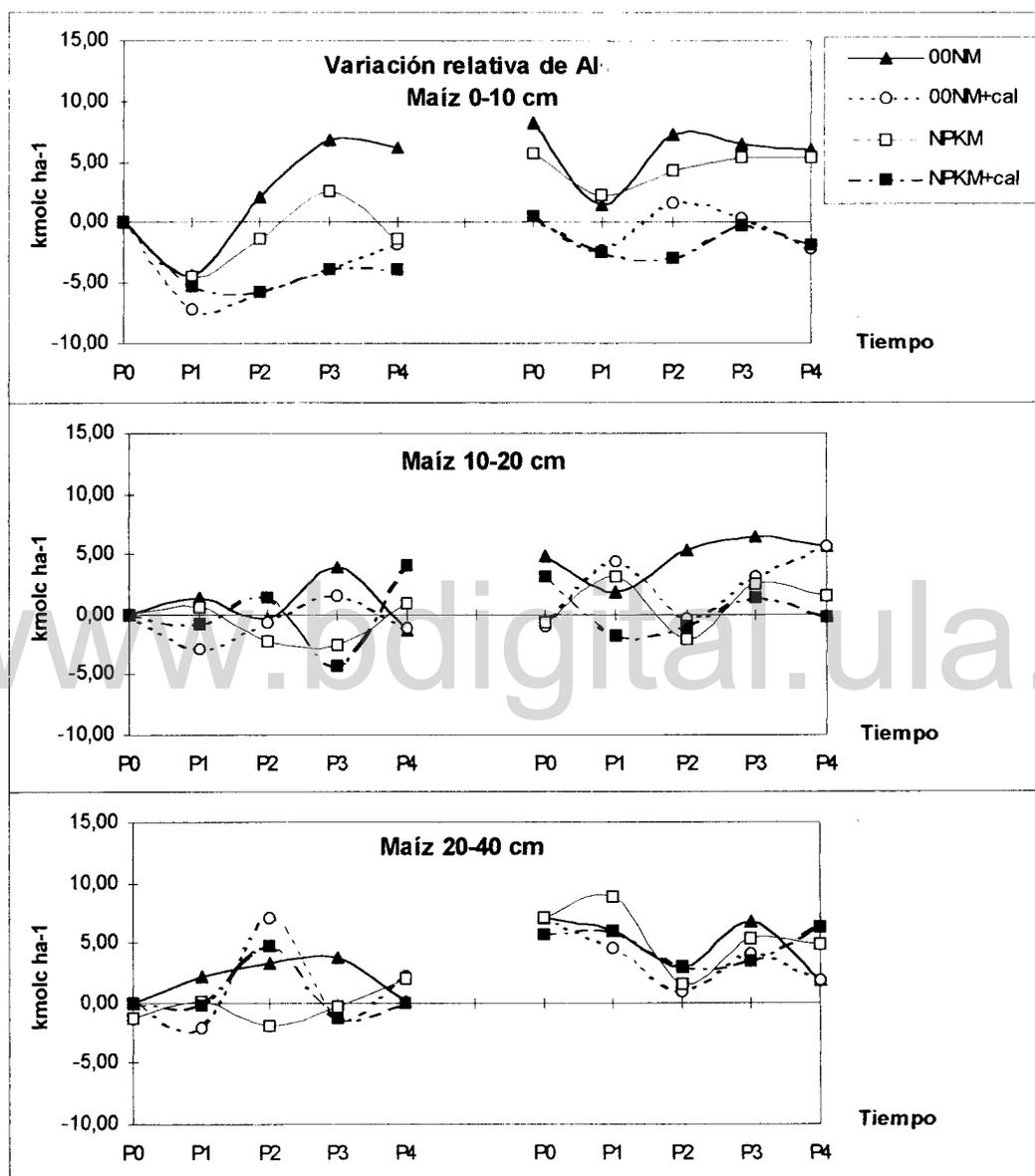


Figura VI.3a.- Variación relativa del aluminio intercambiable, para el caso del suelo bajo cultivo de maíz.

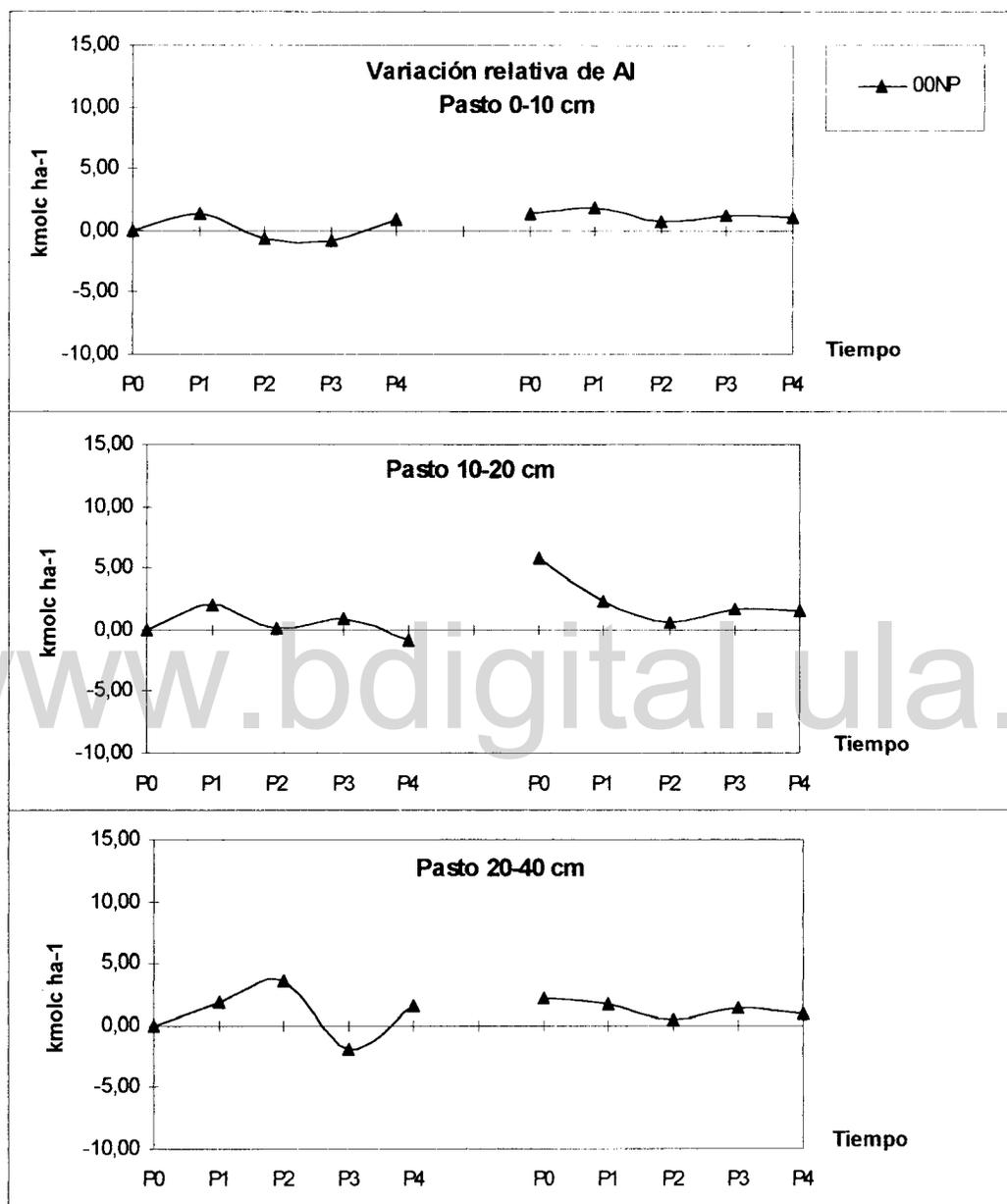


Figura VI.3b.- Variación relativa del aluminio intercambiable, para el caso del suelo bajo cultivo de pasto.

Tabla VI.3.- Balance Relativo del Al intercambiable, en  $\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1}$ , para el caso del suelo bajo cultivo de maíz.

Tratamiento	Capa (cm)	$\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1}$					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
00NM	0-10	-4.35	+6.22	+8.26	+1.44	+7.28	+5.99
	10-20	+1.46	-1.33	+4.94	+1.89	+5.38	+5.66
	20-40	+2.23	+0.09	+7.12	+5.96	+3.05	+1.88
00NM+cal	0-10	-7.17	-1.76	+0.46	-2.31	+1.62	-2.18
	10-20	-2.91	-1.21	-1.02	+4.35	-0.41	+5.65
	20-40	-2.05	+2.20	+7.11	+4.51	+0.86	+1.90
NPKM	0-10	-4.55	-1.29	+5.69	+2.33	+4.38	+5.36
	10-20	+0.63	+0.89	-0.72	+3.20	-2.02	+1.60
	20-40	+0.11	+1.95	+7.11	+8.87	+1.59	+4.92
NPKM+cal	0-10	-5.22	-3.82	+0.61	-2.52	-2.89	-1.75
	10-20	-0.79	+4.03	+3.19	-1.74	-1.01	-0.15
	20-40	-0.17	-0.03	+5.66	+5.96	+3.05	+6.37

En la Tabla VI.4 se resumen los balances relativos al tratamiento Testigo para los diferentes tratamientos bajo cultivo de pasto. En estos casos las diferencias con el tratamiento Testigo son en general poco significativas, especialmente a nivel de superficie, donde se moviliza la menor cantidad de aluminio intercambiable.

Tabla VI.4.- Balance Relativo del Al intercambiable, en  $\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1}$ , en relación al tratamiento Testigo, para el caso del suelo bajo cultivo de pasto.

Tratamiento	Capa (cm)	$\text{kmol}_c \text{ ha}^{-1}$					
		P1 Ciclo I	P4 Ciclo I	P0 Ciclo II	P1 Ciclo II	P2 Ciclo II	P4 Ciclo II
00NP	0-10	+1.36	+0.84	+1.33	+1.81	+0.73	+1.01
	10-20	+2.00	-0.78	+5.80	+2.32	+0.58	+1.60
	20-40	+1.79	+1.49	+2.18	+1.64	+0.43	+0.87