

CARACTERIZACIÓN DE PROCESOS ACOPLADOS DE ADSORCIÓN, TRANSFORMACIÓN Y VOLATILIZACIÓN DE NITRÓGENO EN SUELOS FERTILIZADOS CON UREA

S. Bolado Rodríguez¹, A. Alonso Gaite² y J. Álvarez-Benedí²

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Valladolid. Prado de la Magdalena s/n, 47005 Valladolid. silvia@iq.uva.es

² Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León, Ctra. De Burgos Km. 119, Valladolid.

RESUMEN. Las formas y transformaciones del nitrógeno en suelos fertilizados con urea han sido históricamente objeto de gran interés. En la actualidad existen varios modelos que permiten reproducir, con mayor o menor grado de detalle, las transformaciones entre formas nitrogenadas en campo. Sin embargo, el uso de estos modelos requiere estimaciones de los coeficientes que cuantifican dichas transformaciones. En este trabajo se abordó la caracterización de los procesos acoplados de hidrólisis de urea, adsorción y volatilización de amonio y nitrificación en dos suelos de cultivo. Se realizó el seguimiento de la evolución temporal de la volatilización de amonio en suelos fertilizados con urea en condiciones controladas en laboratorio, evaluando el efecto del contenido de humedad, la temperatura y la concentración inicial de urea en las transformaciones de nitrógeno. Para reproducir, mediante un modelo, los resultados experimentales fue necesario evaluar diferentes alternativas tanto de la cinética de hidrólisis como de los procesos de adsorción y desorción. Mediante ajuste de los resultados experimentales se estimaron los valores de los coeficientes cinéticos útiles en modelos de propósito general.

ABSTRACT. Nitrogen forms and transformations in urea fertilized soils have been the focus of great interest. Today, several models exist which reproduce using different levels of detail the transformations between nitrogen chemical species at the field scale. The main constrain to the application of these models lies in the assignment of numerical values to the coefficients included in the model. The purpose of this work was the characterization of the processes related to urea hydrolysis, ammonia sorption, volatilization and nitrification in soils under aerated conditions. The final goal was to obtain an experimental evidence of the relative importance of each separate process in a system in which they are coupled. Experiments using two different agricultural soils were carried out under laboratory controlled conditions at three different soil water contents. Also, the effect of temperature and initial amount of applied Urea was evaluated. In order to improve the interpretation of experiments, a conceptual model based on the classical description of the above mentioned processes was used. Several modeling alternatives were analyzed to

describe urea hydrolysis and sorption – desorption processes. Finally, based on the use of this strategy, the values of kinetics coefficients accounting for nitrogen transformations were obtained to be used in models.

1. Introducción

La dinámica del nitrógeno en sistemas suelo – aire- agua ha sido objeto de gran interés en la literatura científica debido al relevante papel que el nitrógeno juega en la producción agrícola y a la importancia de un uso racional y efectivo del mismo. En lo que se refiere a la utilización de urea como fuente nitrogenada, el principal problema que históricamente se ha intentado resolver es el control de las pérdidas de amonio volatilizado a través de la inhibición de su hidrólisis, dado que hidrólisis de urea y volatilización de amonio son dos procesos acoplados en el suelo (ej. Sturnpe et al., 1984; Al-Kanani et al., 1991).

En general, existe una extensa lista de modelos orientados a racionalizar el aprovechamiento de nitrógeno por los cultivos y minimizar las pérdidas en el medio ambiente, que difieren en la representación de procesos, así como en los algoritmos numéricos y la escala de trabajo empleados. Inicialmente, la mayoría de los modelos tenían un objetivo concreto y estaban orientados a procesos como la evaluación de la volatilización de amonio (ej. Parton et al., 1981), o lixiviación de nitratos (ej. Addiscot, 1981). Progresivamente, los enfoques se fueron ampliando, desarrollando modelos con un propósito más general, incluyendo algoritmos de simulación más complejos que acoplan la dinámica del nitrógeno a los balances de energía y humedad, como es el caso de CERES-N (Godwin y Jones, 1991), SWATNIT (Vereecken et al., 1990, 1991) incluido en WAVE (Vanclouster et al., 1996), LEACHN en LEACHM (Hutson y Wagenet, 1992) o CropSyst (Campbell y Stockle, 1995).

Lógicamente, cuanto más sofisticado es un modelo, más posibilidades tiene de representar con fidelidad el proceso real de transformación de nitrógeno en un escenario. Sin embargo, su utilización requiere conocer los valores

apropiados de los parámetros utilizados por los algoritmos de cálculo. Cuanto más complejo sea el modelo, más parámetros necesitará, de manera que la incertidumbre asociada a los mismos, dificultará el éxito en su aplicación. De hecho, las principales limitaciones a la utilización de este tipo de herramientas son la representación inadecuada de procesos acoplados (Diekrüger et al., 1995) y la dificultad de obtener valores para los parámetros de entrada del modelo (De Willingen, 1991; Schmied et al., 2000). Estos parámetros pueden obtenerse mediante la estimación independiente a partir de correlaciones o ensayos previos, o bien, mediante la experimentación en campo y optimización de los valores mediante técnicas de simulación inversa.

Cuando el objetivo es la utilización de un modelo de predicción, la utilización de técnicas de simulación inversa con datos de campo es probablemente la mejor alternativa (Ritter, 2002). Sin embargo, existen pocos datos publicados, los procesos pueden variar significativamente de un escenario a otro y la experimentación resulta costosa en términos de tiempo y dinero. Como alternativa, los estudios en laboratorio permiten analizar los procesos de interés bajo condiciones controladas próximas a las del escenario natural, ofreciendo estimaciones previas de algunos parámetros cinéticos del modelo. Por otro lado, la experimentación bajo condiciones controladas permite establecer con claridad la dependencia de la dinámica del nitrógeno con variables difícilmente controlables a escala de campo, como son humedad, temperatura o velocidad de viento. El estudio del efecto de estas variables permite, además, establecer el intervalo de validez de los parámetros obtenidos y su representatividad en condiciones de campo.

La similitud final entre los parámetros obtenidos en condiciones de laboratorio y aquellos de campo dependerá de la capacidad del dispositivo y del procedimiento experimental para reproducir las condiciones del escenario natural. En cualquier caso, si no se dispone de datos experimentales en campo, dichas estimaciones previas de los principales parámetros del modelo poseen un significado físico, resultando más deseables que el uso de correlaciones. Los resultados siempre podrían someterse a un refinamiento posterior cuando fuera posible utilizar simulación inversa.

El objetivo de este trabajo es la caracterización de los principales procesos de transformación de nitrógeno en suelos fertilizados con urea, analizando la incidencia de temperatura, humedad y concentración inicial de urea. Se pretende obtener una evidencia experimental de la importancia relativa de cada transformación en un sistema en el que se dan varios procesos acoplados. Para la interpretación de los resultados experimentales se planteó el uso de un modelo conceptual, basado en la descripción habitualmente incluida en modelos de propósito general. Empleando esta herramienta se comprobó la capacidad del grado de descripción más sencillo (cinéticas de primer orden, adsorción y reversible, etc.) para reproducir razonablemente bien los experimentos. Finalmente, con la utilización del modelo se pretende obtener unos valores de los parámetros cinéticos de los principales procesos de transformación de nitrógeno en campo, aplicables en modelos más amplios, de propósito general.

2. Modelo

El modelo utilizado en este trabajo consiste en una modificación del utilizado por Álvarez-Benedí et al. (1999) considerando procesos acoplados de adsorción y volatilización. Este planteamiento fue utilizado con éxito en la descripción de la volatilización de compuestos orgánicos como pesticidas (Tabernerero et al., 2000). En este caso, se han incorporado los procesos de hidrólisis de urea (generación de amonio) y nitrificación (transformación de amonio en nitrato). El modelo considera un suelo isotrópico (no tiene en cuenta gradientes de concentración y por lo tanto no considera transporte) en concordancia con las condiciones de operación en el dispositivo experimental utilizado. Las transformaciones de nitrógeno están simplificadas de acuerdo con la Figura 1, considerando cinéticas de primer orden para los procesos de hidrólisis, nitrificación y volatilización (Wagenet et al., 1977). Se trata, pues, de la situación más sencilla desde el punto de vista conceptual, que considera despreciable tanto la mineralización del

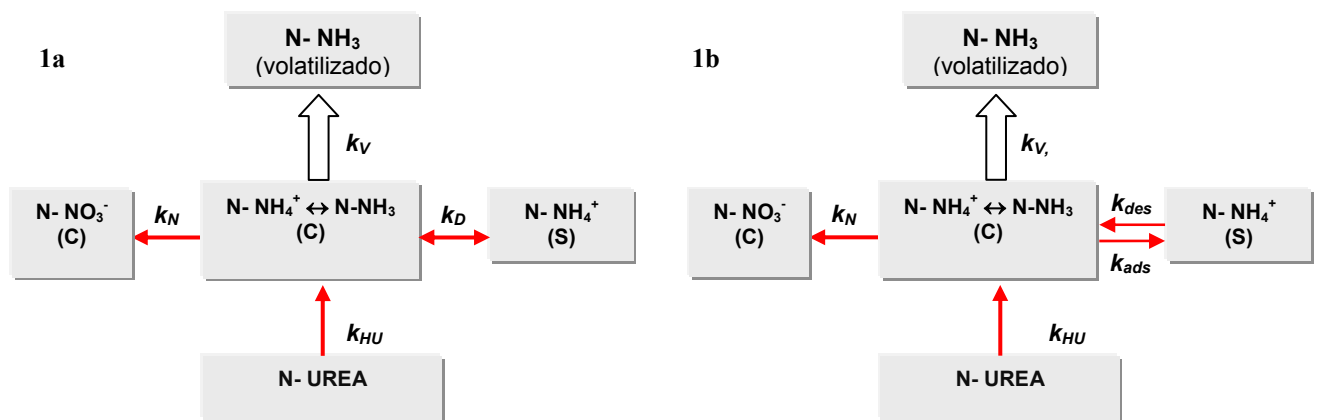


Fig. 1. Esquema de las dos principales versiones del modelo conceptual utilizado. 1a: considera equilibrio lineal y reversible de adsorción y cinética de primer orden para hidrólisis de urea. 1b: considera adsorción y desorción como procesos cinéticos diferentes y una cinética de primer orden.

nitrógeno orgánico del suelo (escasa duración de los experimentos), como la desnitrificación (condiciones de elevada aireación de nuestro dispositivo experimental).

Así, en primer término se considera la hidrólisis de Urea según la reacción: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- + \text{CO}_2$

Esta hidrólisis ha sido descrita habitualmente como una cinética de primer orden (Godwin y Jones, 1991; Vanclouster et al., 1996).

$$\frac{\partial \theta U}{\partial t} = -k_{HU} \theta U \quad (1)$$

Donde U es la concentración de nitrógeno uréico (N-Urea) expresado en mg N/cm^3 suelo, θ es el contenido volumétrico de humedad (cm^3/cm^3), t es el tiempo y k_{HU} es la constante de la cinética de hidrólisis. Los factores que afectan a la constante de hidrólisis como son el pH, el contenido de humedad y la temperatura se mantienen constantes durante cada experimento, por lo que no es necesario introducir dependencia de otras variables experimentales en la ecuación 1.

El proceso de volatilización es considerado como una cinética de primer orden por diversos autores. Hengnirun et al. (1999) presentaron el desarrollo y validación de un modelo para la simulación de amonio del suelo (VOLAT) con las pérdidas por volatilización gobernadas por una cinética de primer orden. El modelo WAVE (Vanclouster et al., 1996) también representa la volatilización empleando una cinética de primer orden. Este mismo planteamiento ha sido utilizado en la volatilización de pesticidas en dispositivos experimentales y condiciones de trabajo similares a las utilizadas aquí (Álvarez-Benedí et al., 1999; Taberner et al., 2000).

El proceso de nitrificación puede ser importante en este trabajo debido a las relativamente altas concentraciones de amonio generadas por la hidrólisis de urea en nuestras muestras y a las condiciones de aireación a que son sometidas. Los factores con influencia en esta transformación como el tipo de suelo, humedad, aireación o temperatura han sido controlados en nuestro dispositivo experimental, de forma que, como en el caso de la hidrólisis

o la volatilización, puede describirse con constantes cinéticas para cada experimento. Aunque los procesos de nitrificación-amonificación han sido descritos como cinéticas de tipo Michaelis-Menten, puede utilizarse un coeficiente cinético aparente de primer orden (Starr, 1983), especialmente en presencia de concentraciones elevadas de amonio.

La desnitrificación, o conversión de los nitratos en NO , N_2O y N_2 es un proceso importante bajo condiciones anaerobias, siendo de interés en la simulación del ciclo de nitrógeno en suelos a partir de ciertas profundidades. Sin embargo, en las capas superficiales más aireadas su relevancia disminuye, sobretodo si se compara con el proceso de volatilización del amonio generado en la hidrólisis de la urea. Por este motivo, su contribución es considerada despreciable en este trabajo, en el que se ha perseguido aislar el mínimo número de procesos acoplados posible. Por la misma razón, ni mineralización ni inmovilización fueron consideradas en el modelo.

Por tanto, siguiendo el diagrama de flujo representado en cualquiera de los esquemas de la Figura 1, la evolución de la concentración de N-NH_4^+ en las muestras de suelo viene representado por la ecuación:

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} + \rho \frac{\partial S}{\partial t} = -k_V \theta C - k_N \theta C + k_{HU} \theta U \quad (2)$$

En donde C es la concentración de N-NH_4^+ en la solución del suelo (expresado en mg de N por cm^3 de disolución), S es la concentración de N-NH_4^+ adsorbido a la fase sólida del suelo (mg N/g suelo), ρ es la densidad aparente (g/cm^3), k_V es la constante de volatilización (incluye la constante de equilibrio $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3(\text{aq})$ y la constante de Henry de transformación $\text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$), k_N es la constante de nitrificación y k_{HU} ha sido definida anteriormente. La ecuación (2) representa por este orden, la variación de la concentración de N-NH_4^+ en la fase acuosa, la variación de NH_4^+ adsorbido al suelo, las pérdidas por volatilización, las pérdidas por nitrificación y la generación a partir de la hidrólisis de Urea.

El amonio está sujeto a procesos de intercambio

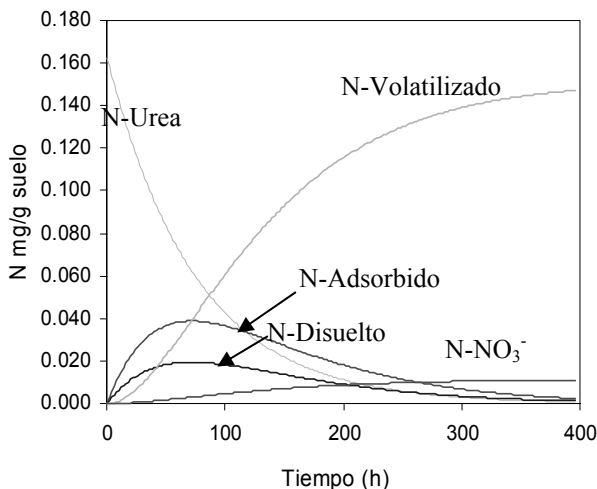


Fig. 2. Evolución de las cantidades de Nitrógeno en las diferentes formas recogidas por el modelo asumiendo equilibrio local de adsorción de amonio.

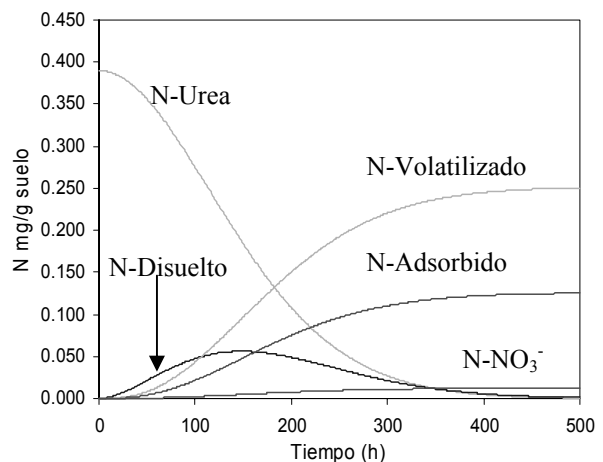


Fig. 3. Evolución de las cantidades de Nitrógeno en las diferentes formas recogidas por el modelo asumiendo cinéticas de adsorción-desorción de amonio y tiempo de activación en la hidrólisis de Urea.

catiónico que se traducen en una fuerte retención de este ión por el suelo. En la Figura 1a aparece esta transformación como un equilibrio de adsorción reversible representado por una isoterma lineal.

$$S = K_D \cdot C \quad (3)$$

Además de este planteamiento, se ensayó una representación con constantes cinéticas diferentes (k_{ads} y k_{des}) para los procesos de adsorción y desorción (Figura 1b, derecha). Esta variación permitía asumir procesos de no equilibrio y situaciones de práctica irreversibilidad en la adsorción del ión amonio. Su expresión matemática es similar a los términos cinéticos representados en la ecuación (2), teniendo en cuenta que generación y consumo de amonio tienen signos opuestos.

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\theta}{\rho} \cdot k_{ads} \cdot C - k_{des} \cdot S \quad (4)$$

La cantidad total de nitrógeno en el sistema (por unidad de masa de suelo) viene dada por la expresión:

$$N_{total} = \theta \cdot U(t) + \theta \cdot C(t) + \rho S(t) + \theta \cdot N_{NO_3^-}(t) \quad (5)$$

La Figura 2 muestra la evolución de las principales formas de Nitrógeno en una simulación considerando equilibrio de adsorción. La Figura 3 representa la misma situación considerando el modelo cinético con $k_{ads} > k_{des}$, de manera que la concentración de amonio adsorbida permanece por encima de cero.

3. Material y métodos

3.1 Experimentación

Se utilizaron muestras de dos suelos de cultivo diferentes, provenientes de los primeros 15 cm. del horizonte Ap. de parcelas experimentales del Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León en Valladolid. El primero de ellos era un suelo franco - arenoso (FA) y el segundo un suelo franco-arcillo-arenoso (FaA). Ambos fueron secados al aire y tamizados a 2 mm. La Tabla 1 resume las principales características físico - químicas de estos suelos.

Los experimentos se llevaron a cabo en frascos de 500 mL en los que se emplazaron 400 g de suelo seco sobre el que

se había realizado una aplicación de urea comercial del 98,5% (Panreac, España). Se ha estudiado el efecto de esta

Tabla 1. Principales propiedades físico-químicas de los suelos utilizados

	Suelo FA	Suelo FaA
pH(saturación extracto)	8,33	6,43
Humedad a saturación (m ³ /m ³)	0,41	0,36
Humedad a -1,5 Mpa	0,10	0,06
N total(%)	0,124	0,042
N- Orgánico (%)	79,0	45,0
N-amonio(mg/kg)	9,075	<L.D. [†]
N-nitrato(mg/kg)	32,2	<L.D. [†]
Arcilla (%)	31,7	11,5
Arena (%)	49,1	81,4
Densidad aparente g/cc	1,3	1,5

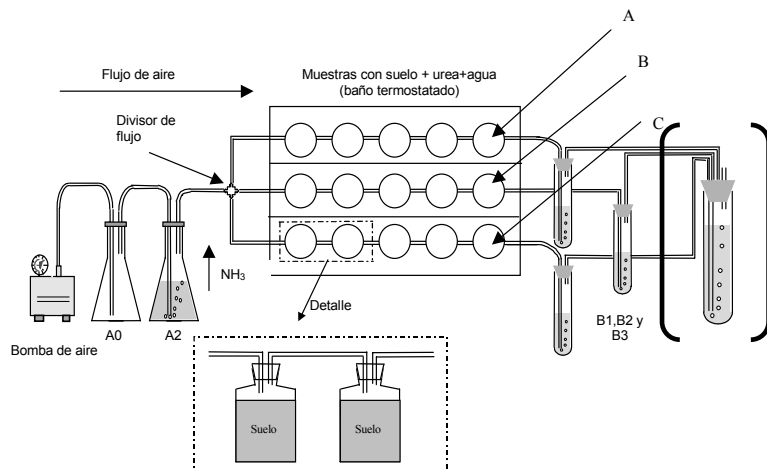
[†] L.D.: Límite de detección (Amonio: 5 mg/kg, Nitrato: 20 mg/kg).

Tabla 2. Condiciones experimentales utilizadas

Suelo	T (°C)	θ (cm ³ /cm ³)	U (mg N/cm ³)
FaA	28	0,33	3,73
		0,26	4,66
		0,20	6,21
		0,33	3,73
		0,26	4,66
FA	28	0,20	6,21
		0,30	4,50
		0,45	0,45
		0,22	6,20
		0,15	9,30
			0,93

θ : Contenido volumétrico de humedad, T: Temperatura, U: Concentración de N-Urea en disolución.

variable experimentando con dos series de concentraciones 0,2 y 0,02 g urea/kg de suelo. Las experiencias realizadas con suelo FaA y 0,02 g urea/kg suelo, sin embargo, no proporcionaron cantidades de amoniaco volatilizado cuantificables con el metodo experimental empleado. Por este motivo todas las experiencias con suelo FaA presentadas en este trabajo parten de una única concentración inicial de urea en el suelo de 0,2 g urea/kg de suelo. Las muestras alteradas de suelo se homogeneizaron con volúmenes conocidos de agua destilada con el objetivo de estudiar el efecto de la humedad del medio sobre la volatilización del amonio y se introdujeron en recipientes de vidrio. Una vez preparados, los recipientes eran sellados utilizando septums con



A0: Trampa de seguridad.

A2: Depósito con disolución acuosa de ácido bórico (previene la presencia de amonio en el aire de entrada al sistema).

S1, S2, S3: Conjunto de frascos que componen tres experimentos simultáneos.

B1, B2 y B3: Sistemas de recogida de amonio en ácido bórico (20g/L).

C: Segundo sistema (opcional) de ácido bórico utilizado en experimentos preliminares

Fig. 4. Esquema del Dispositivo experimental

Tabla 3. Valores de los parámetros del modelo ajustados en las distintas experiencias realizadas

Suelo	T (°C)	θ (cm ³ /cm ³)	U_0 (mg N/cm ³)	k_V (h ⁻¹)	k_{ads} (h ⁻¹)	k_{des} (h ⁻¹)	t_{act} (h)	k_{HU} (h ⁻¹)	k_N (mg N/cm ³)
FaA	28	0,33	3,73	0,0018	0,0155	10 ⁻⁶	200	0,05	2,0·10 ⁻³
		0,26	4,66	0,0021	0,0100	10 ⁻⁶	200	0,05	1,2·10 ⁻³
		0,20	6,21	0,0023	0,0117	10 ⁻⁶	200	0,05	1,5·10 ⁻³
	18	0,33	3,73	0,0004	0,0084	10 ⁻⁶	250	0,03	1,0·10 ⁻⁴
		0,26	4,66	0,0010	0,0103	10 ⁻⁶	250	0,03	1,0·10 ⁻⁴
		0,20	6,21	0,0017	0,0180	10 ⁻⁶	250	0,03	1,0·10 ⁻⁴
FA	28	0,30	4,50	0,0040	0,0050	10 ⁻⁶	200	0,03	0
			0,45	0,0013	0,0150	0,0058	10 ⁻⁶	20	0,03
		0,22	6,20	0,0044	0,0050	10 ⁻⁶	200	0,03	0
			0,62	0,0033	0,0234	0,0029	10 ⁻⁶	20	0,03
		0,15	9,30	0,0095	0,0055	10 ⁻⁶	200	0,03	0
			0,93	0,0062	0,0265	0,0016	10 ⁻⁶	20	0,03

conexiones para la entrada y salida del aire e introducidos en un baño termostático encargado de mantener constante la temperatura de cada serie de experiencias. Para aumentar la cantidad de amoníaco volatilizado y, así, la sensibilidad del método, se utilizó un conjunto de frascos en paralelo, sometidos a idénticas condiciones de trabajo. Se comprobó periódicamente que no existieran pérdidas de aire en los recipientes y conexiones del dispositivo experimental.

Cada serie de experimentos se realizó para tres niveles de humedad diferentes (0,15 g/g, 0,20 g/g y 0,25 g/g). La influencia de la temperatura sobre la volatilización de amonio se estudió en el suelo FaA trabajando en dos series de experiencias de 28 y 18°C. Estos valores de temperaturas pueden considerarse situaciones límites del suelo en un período de verano en nuestra región. Todas las experiencias con el suelo arenoso se realizaron a 28°C. La Tabla 2 resume las condiciones de operación de las distintas experiencias realizadas, en ella se recogen los valores de humedad y concentración de urea en el suelo expresados en las unidades que se emplearán en el ajuste de los resultados.

La Figura 4 muestra un esquema del dispositivo experimental, que fue diseñado para obtener un flujo de aire constante en la superficie de los suelos fertilizados con urea. El aire fue introducido en los frascos mediante una bomba de membrana y previo paso por un frasco de seguridad que evitaba cualquier reflujo de fluido hacia la bomba en caso de fallo del sistema. A continuación se dispuso una trampa de ácido bórico que prevenía de la entrada de amonio al sistema, y un sistema de humidificación de aire calibrado previamente para mantener el nivel de humedad en los suelos durante el experimento. Todo el aire que abandonaba los frascos fue pasado a través de 200 mL de una solución acuosa de ácido bórico (20 g/L) con el fin de recoger el amonio volatilizado. La evolución temporal de la cantidad de amonio volatilizado se determinó mediante titración periódica de la solución de ácido bórico a su pH original con HCl 0,1 N (O'Halloran, 1993). Se instalaron inicialmente dos trampas de ácido bórico en serie, con el fin de evaluar si el rendimiento de la primera disolución era inferior al 100% y se podrían generar errores en la estimación del amonio total volatilizado. Sin embargo, en unos experimentos previos con sulfato amónico se comprobó que el 100% del amonio volatilizado era recogido por la primera disolución y en ningún caso se detectó presencia de amonio en la disolución adicional. Una vez finalizados los experimentos, se analizaron las

concentraciones finales de nitrato y amonio en el suelo. Las técnicas empleadas fueron cromatografía iónica de líquidos de alta resolución con detección ultravioleta, para nitrato y colorimetría para amonio (Sparks et al., 1996)

3.2 Ajuste de resultados experimentales

El modelo fue codificado en VBasic y acoplado con un algoritmo Levenberg-Marquardt, de mínimos cuadrados no lineal, para la estimación de los coeficientes cinéticos. La cantidad de amonio generada por la hidrólisis de Urea era primero calculada a diferentes tiempos (ecuación 9). A partir de estos valores, las ecuaciones 2 y 3 en el caso de equilibrio local y las ecuaciones 2 y 4 en el caso de adsorción cinética, proporcionaban la estimación de las cantidades de nitrógeno amónico adsorbido, volatilizado y transformado en nitrato para cada tiempo. Se utilizó un esquema de discretización numérica basado en diferencias finitas comprobando el balance de materia (ecuación 5) en cada intervalo de tiempo (Álvarez-Benedí et al., 1999).

En algunos experimentos se observó cómo la curva de volatilización sufría un cierto retraso en el tiempo que el modelo propuesto era incapaz de reproducir con precisión. Para abordar este problema se postularon dos alternativas: adsorción irreversible de Urea y adaptación de la población microbiana a la degradación de Urea. La primera alternativa, adsorción irreversible de Urea, produciría una menor disponibilidad para la degradación (que tiene lugar en la fase disuelta). Los resultados obtenidos con este modelo no presentaban un retraso en la curva de degradación sino, únicamente, una disminución de la velocidad efectiva debido a la menor cantidad de urea disponible. Se abordó, entonces, una cinética de tipo Michaelis-Menten para la degradación de Urea, (Paulson y Kurtz, 1970; Godwin y Jones, 1991) de acuerdo a una expresión del tipo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{k \cdot m \cdot C}{(V_{max} + C)} \quad (6)$$

En donde k es la constante cinética y m es un coeficiente referido a la biomasa microbiana, que puede ser a su vez una función $m=f(t)$, de forma que inicialmente la actividad sea prácticamente nula y aumente tras un período de adaptación. Este planteamiento obtiene retrasos efectivos en la disponibilidad de amonio proveniente de Urea hidrolizada. Sin embargo, existe otra posible

representación equivalente y mucho más sencilla que consiste en considerar, como se planteó inicialmente, una cinética de orden uno e incluir un coeficiente efectivo de activación α

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -k_{HU} \alpha U \quad (7)$$

donde

$$\alpha = 1 - \exp\left(\frac{-t}{t_{act}}\right) \quad (8)$$

siendo t_{act} un tiempo efectivo de activación/adaptación de la población microbiana. La expresión integrada de la cinética presentada por las ecuaciones 7 y 8 viene dada por la ecuación siguiente:

$$U = U_0 \exp\left(-k_{HU} \left[t - t_{act} (1 - \exp^{-t/t_{act}}) \right]\right) \quad (9)$$

Donde U_0 es la concentración inicial de Urea y U representa la concentración de Urea con el tiempo para unas condiciones experimentales determinadas.

Para llevar a cabo el ajuste en todos los casos, una vez fijados los valores del contenido volumétrico de humedad (θ) y concentración inicial de Urea (U_0), se estimaba el valor de la constante de nitrificación, haciendo coincidir la concentración final de nitrato con el valor experimental.

Los valores iniciales de las constantes de hidrólisis de Urea se tomaron de la bibliografía (Godwin y Jones, 1991; Ma et al. 1999). A continuación, se llevó a cabo un ajuste de los parámetros k_V , k_{ads} y k_{des} . El tiempo de activación fue asignado teniendo en cuenta la forma de la sigmoide de volatilización obtenida en los experimentos.

4. Resultados

El modelo de equilibrio de adsorción, esquematizado en la Figura 1a, no fue capaz de reproducir en ningún caso los resultados experimentales, debido a la imposibilidad de

presentar los procesos de adsorción prácticamente irreversible en el suelo (curva de amonio adsorbido en Figura 2). El modelo de adsorción – desorción cinética (Figura 1b) sí consiguió reproducir los experimentos pues permite mantener una concentración de amonio en suelo aún cuando la concentración en la disolución es prácticamente cero (curvas de N-disuelto y N-adsorbido en la Figura 3). La Tabla 3 muestra los valores de los parámetros obtenidos después del ajuste del modelo según el procedimiento descrito al final del apartado 3.

Los resultados de algunos de los experimentos con el suelo franco-arcillo-arenoso a dos temperaturas (18 °C y 28 °C) y dos contenidos volumétricos de humedad (0,33 y 0,20 cm³/cm³) aparecen representados (a modo de ejemplo) en la Figura 5 junto a sus curvas de ajuste según el modelo propuesto. Como puede apreciarse, tanto temperatura como humedad tuvieron un drástico efecto en la cantidad total de amonio volatilizado durante los experimentos. La Figura 6 muestra cuatro experimentos realizados con el suelo franco-arenoso. En ella se evidencia igualmente el efecto de la humedad. La diferencia entre los dos pares de curvas es sustancial pues se trata de experimentos realizados con una concentración inicial de urea de un orden de magnitud de diferencia.

Las constantes de volatilización obtenidas para representar el proceso cinético de primer orden siguieron una tendencia creciente con el contenido de humedad del suelo, que puede ser cuantificada a partir de los valores numéricos presentados en la Tabla 3. El coeficiente cinético aumentó sensiblemente con la temperatura, especialmente para los contenidos de humedad superiores. Por otra parte, los coeficientes de volatilización en el suelo franco-arenoso fueron superiores, aunque no lo suficiente como para justificar por sí solos la diferencia observada en la volatilización entre ambos suelos. Ha de tenerse en cuenta que, trabajando con las mismas concentraciones iniciales de Urea y misma temperatura (experimentos a 28° C), la adsorción es sensiblemente

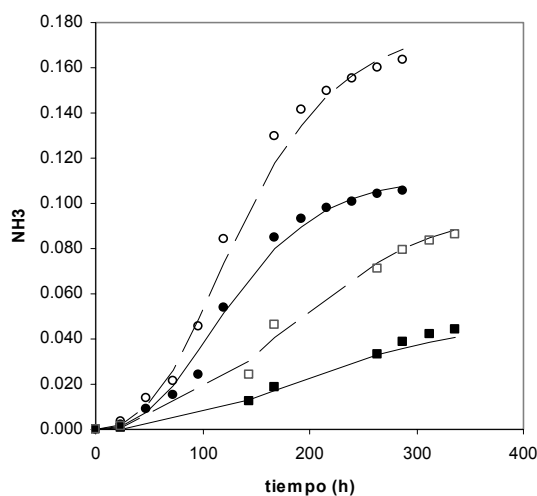


Fig. 5. Resultados de los experimentos con suelo franco-arcillo-arenoso a 18 °C (círculos) y 28°C (cuadrados). Los símbolos huecos representan $\theta = 0,33 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, los símbolos sombreados representan $\theta = 0,20 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Las líneas representan la respuesta del modelo con los parámetros recogidos en la Tabla 3.

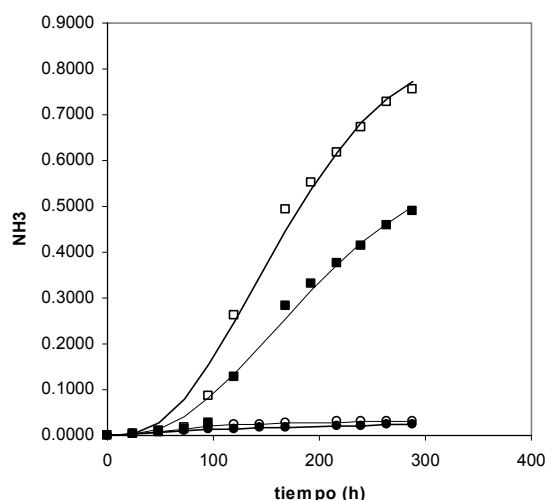


Fig. 6. Resultados de los experimentos con suelo franco-arenoso a 28 °C con dos niveles de aplicación inicial de Urea representados por cuadrados (0,2 g urea/kg suelo) y por círculos (0,02 g urea/kg suelo). Los símbolos huecos representan $\theta = 0,22 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, los símbolos sombreados representan $\theta = 0,15 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Las líneas representan la respuesta del modelo con los parámetros recogidos en la Tabla 3.

mayor en el suelo franco-arcillo-arenoso, en el que además se produce cierta nitrificación.

La aparente dependencia del coeficiente de volatilización k_v con la concentración de amonio disponible puede complicar la representación de los procesos a escala de campo. En la Tabla 3 se obtienen valores de este coeficiente sistemáticamente inferiores para los experimentos con concentraciones iniciales menores de urea en suelo franco arenoso, a igualdad de condiciones de temperatura y humedad. Según estos resultados un modelo basado en una cinética de primer orden de volatilización puede ser, en la práctica, una aproximación bastante alejada de la realidad.

Considerando el proceso de adsorción de amonio, existe en la literatura científica una larga serie de trabajos con valores de coeficientes de distribución K_D (asumiendo equilibrio reversible y lineal) que oscilan entre 0,1 y 10 $\mu\text{g-N/mgS/mg-N/L}$ (Wagenet et al., 1977). Sin embargo, el modelo de equilibrio entre fase disuelta y adsorbida (evolución en Figura 2) no representó fielmente los resultados experimentales. En su lugar se utilizó la representación de adsorción y desorción como procesos cinéticos con diferente velocidad. Los valores de la Tabla 3 muestran que prácticamente no existe desorción en nuestras experiencias (coeficientes prácticamente nulos) excepto en los experimentos con suelo arenoso y con niveles de concentración iniciales de Urea muy bajos. Los coeficientes de adsorción no muestran ninguna tendencia con la humedad en los experimentos realizados. Este resultado podría estar un poco en contra del efecto que ha mostrado tener la proporción suelo:disolución en los estudios clásicos de adsorción. Para evaluar la adsorción neta es necesario comparar la relación entre los coeficientes cinéticos de adsorción y desorción. En todos los casos se observa una mayor adsorción neta en el suelo arcilloso, como corresponde esperar de una mayor superficie específica.

Al-Kanani et al. (1991) obtuvieron coeficientes de volatilización cinéticos de primer orden de $0,013 \text{ h}^{-1}$, algo superiores a las que hemos obtenido en nuestros experimentos (aunque de una magnitud muy aproximada). Las diferencias pueden atribuirse al control de la evaporación del agua en el dispositivo experimental empleado en nuestro trabajo. Sus experimentos muestran también una disminución de la volatilización al aumentar la proporción de arcilla en los suelos, que atribuyeron a la adsorción de amonio. Nuestros resultados, apoyados en la utilización del modelo conceptual propuesto, corroboran su hipótesis, llegando a asignar valores numéricos y establecer el papel de la adsorción prácticamente irreversible en la dinámica del amonio en suelos.

El tiempo de activación o adaptación en la cinética de hidrólisis (ecuación 9) resultó un parámetro indispensable para la representación de los resultados experimentales obtenidos. Hay que tener en cuenta que el modelo empleado incluye la cinética de primer orden como un caso particular cuando $t_{\text{act}} = 0$. Esta posibilidad, sin embargo, no proporcionó resultados satisfactorios con nuestros experimentos. A partir de los resultados presentados en la Tabla 3 para t_{act} , puede defenderse cierto significado físico,

al requerirse mayor tiempo de adaptación microbiana a temperaturas bajas y disminuir éste drásticamente con la concentración inicial de Urea aplicada al suelo.

Hongprayoon et al. (1991) mostraron que la adsorción de urea era muy baja (coeficiente de distribución $K_D = 0,03$ en suelo de textura media), en coincidencia con la limitada mejora conseguida al incluir este proceso en el modelo conceptual empleado. Un posible refinamiento posterior del modelo podría considerar una adsorción poco reversible de urea, con la consiguiente disminución en la disponibilidad en la fase disuelta y por lo tanto de amonio volatilizado. No obstante, todo parece indicar que la incorporación de este proceso introduciría nuevos parámetros pero ninguna mejora en el grado de descripción del sistema. Los mismos autores observaron como las constantes de hidrólisis de urea experimentaron incremento con el tiempo de incubación, desde $0,0036$ a $0,288 \text{ h}^{-1}$ trabajando con suelo en columnas inundadas y desde $0,00072$ hasta $0,0144$ en la disolución sobrenadante. Probablemente los valores obtenidos por estos autores al aplicar cinéticas primer orden proporcionen coeficientes efectivos que incluyan un tiempo de activación o adaptación a la descripción cinética.

Para el coeficiente cinético de nitrificación se obtuvieron valores muy próximos a los presentados por Wagenet et al. (1977). En nuestro trabajo no es evidente una disminución de los coeficientes cinéticos de nitrificación al aumentar la humedad (condiciones anaerobias). Una posible explicación es que la continua aireación del sistema y el relativamente escaso volumen de suelo en cada frasco proporcionen unas condiciones aeróbicas muy similares de todos experimentos. Se aprecia, sin embargo, una disminución razonable de la nitrificación a la temperatura inferior. Finalmente, no se detectó presencia de nitrato al final de ninguno de los experimentos realizados con el suelo franco-arenoso ($k_N = 0$).

Ha de tenerse en cuenta que la extrapolación de los resultados obtenidos en este trabajo a otra escala, precisaría considerar aspectos que no han tenido relevancia en nuestros experimentos, pero que sí la tendrán en escenarios naturales y considerando tiempos de simulación muy superiores. De ellos, probablemente el más importante será la mineralización de nitrógeno. Este proceso se suele representar conjuntamente con la descomposición de materia orgánica, que se asume función de la proporción C/N. Según el planteamiento de Johnsson et al. (1987), que incorporan varios de los modelos comerciales en la actualidad, se consideran diferentes fracciones de la materia orgánica (generalmente tres) en función de la velocidad de descomposición. Esta es una manera simplificada de representar un complicado entramado de procesos con diferentes cinéticas. Schmieid et al. (2000) obtuvieron constantes de mineralización del orden de 10^{-5} d^{-1} , tres o cuatro órdenes de magnitud por debajo de los coeficientes cinéticos de nitrificación. Del mismo modo, al estudiar suelos más profundos y en condiciones anaerobias, los procesos de desnitrificación cobrarán mayor importancia que en los experimentos realizados en este trabajo.

5. Conclusiones

En este trabajo se pretendía la caracterización de los principales procesos que tienen lugar desde la aplicación de urea hasta la volatilización de amonio en suelos agrícolas. Experimentalmente, se determinó la evolución temporal del amoniaco volatilizado y la variación global de los contenidos de amonio y nitrato en dos suelos, bajo diferentes condiciones de temperatura, humedad y concentración inicial de urea. Los resultados se ajustaron aplicando un modelo conceptual sencillo basado en la descripción habitual de los procesos acoplados de degradación de urea, adsorción de amonio, reacciones de nitrificación – amonificación y la volatilización de amonio desde la fase disuelta. Se ensayaron cinéticas habitualmente empleadas en modelos de propósito general, con la finalidad de obtener coeficientes susceptibles de ser usados en modelos comerciales más complejos.

La hidrólisis de urea se ha representado por una cinética de primer orden con un tiempo de activación, cuyo significado físico es dar cuenta de procesos de adaptación de la población microbiana. En concordancia con esta hipótesis, el tiempo fue superior a concentraciones altas de Urea y a la temperatura inferior de la experimentación.

El coeficiente cinético de volatilización aumentó con la temperatura y la humedad, siendo más elevado en el suelo de textura gruesa. Se observó, además, una dependencia de este coeficiente con la concentración de urea inicial, que plantea dudas sobre la idoneidad de una cinética de orden uno para representar la volatilización a mayor escala.

En lo que se refiere a la adsorción de amonio en el suelo, no se obtuvieron resultados satisfactorios aplicando un coeficiente de distribución, siendo necesario considerar cinéticas de adsorción-desorción con velocidades prácticamente nulas para el proceso de desorción. Se trata, por tanto, de un proceso de adsorción prácticamente irreversible o con un marcado fenómeno de histéresis.

No hubo evidencia de procesos de nitrificación en los experimentos realizados con el suelo franco-arenoso, mientras que se encontraron tasas de nitrificación apreciables en el suelo franco-areno-arcilloso. Los valores del coeficiente cinético de primer orden utilizado para la descripción de la nitrificación fueron del mismo orden que los mencionados en la bibliografía y evidenciando además un ligero incremento con la temperatura.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por el Instituto Nacional de Investigación Agraria y Tecnología de los Alimentos (INIA), proyecto CAL-01-029 y por la Junta de Castilla y León, proyecto JCYL 023/03.

Referencias

Addiscott T.M. 1981. Leaching of nitrate in structured soils. En M.J. Frissel and J.A. van Veen (eds.) *Simulation of nitrogen behavior of soil-plant systems*. PUDOC, Wagenigen, Netherlands.

Al-Kanani T, A. F. MacKenzie y N. N. Barthakur. 1991. Soil Water and Ammonia Volatilization Relationships with Surface-Applied Nitrogen Fertilizer Solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55:1761-1766.

Álvarez-Benedí J., M.T. Taberero, J. Atienza y S. Bolado. 1999. A coupled model representing volatilization and sorption of soil

incorporated herbicides. *Chemosphere* 38:1583-1593.

Campbell, G. y C. Stockle. 1995. *CropSyst, Users Manual*. Washington State University Reports.

De Willigen, P. 1991. Nitrogen turnover in the soil-crop system; comparison of fourteen simulation models. *Pert. Res.* 27:141-149.

Diekkrüger, B., D. Söndgerath, K.C. Kersebaum, and C.W. McVoy. 1995. Validity of agroecosystem models: A comparison of results of different models applied to the same data set. *Ecol. Model.* 81:3-29.

Godwin D. C. y C. A. Jones. 1991. Nitrogen dynamics in soil-plant systems. En: J. Hanks y J. T. Ritchie. *Modeling Plant and Soil Systems*. Am. Soc. of Agronomy, Madison, WI. pp: 287-322.

Hengnirun S., S. Barrington, S. O. Prasher y D. Lyew. 1999. Development and verification of a model simulating ammonia volatilization from soil and manure. *J. Environ. Qual.* 28:108-114.

Hongprayoon C., C. W. Lindau, W. H. Patrick, Jr., D. R. Bouldin y K. R. Reddy. 1991. Urea Transformations in Flooded Soil Columns: I. Experimental Results. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55:1130-1134.

Hutson, J.L., y R. J. Wagenet. 1992. LEACHM: Leaching estimation and chemistry model—A process-based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone. Version 3. Dep. of Soil, Crop and Atmospheric Sciences, Cornell Univ., Ithaca, NY.

Johnsson, H., L. Bergstrom, P.-E. Jansson y K. Paustian. 1987. Simulated nitrogen dynamics and losses in a layered agricultural soil. *Agric. Ecosyst. Environ.* 18:333-356.

Ma L., C.W. Lindau, C. Hongprayoon, W. Bruhan, B.C. Jang, W.H. Patrick Jr y H.M. Selim. 1999. Modeling urea, ammonium, and nitrate transport and transformations in flooded soil columns. *Soil Science*. 164:123-132.

O' Halloran, I. P. 1993. Ammonia volatilization from liquid hog manure: influence of aeration and trapping systems. *Soil Science Society of American Journal*. 57:1300-1303.

Parton, W. J., W. D. Gould, F. J. Adamson, S. Torbit y R. G. Woodmansee. 1981. NH₃ volatilization model. En M. J. Frissel y J. A. van Veen (eds.) *Simulation of nitrogen behavior of soil-plant systems*. PUDOC, Wagenigen, Netherlands. pp: 233-244

Paulson K.N, y L.T. Kurtz. 1970. Michaelis Constant of Soil Urease. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 34:70-72.

Ritter A., 2002. Optimización de la simulación del transporte de agua y solutos en suelos volcánicos para la evaluación de la contaminación de aguas y suelos por agroquímicos. Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba.

Schmied B., K. Abbaspour y R. Schulín. 2000. Inverse Estimation of Parameters in a Nitrogen Model Using Field Data. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64:533-542.

D.L. Sparks, A.L. Page, P.A. Helmke, R.H. Loeppert, P.N. Soltanpour, M.A. Tabatabai, C.T. Johnson y M.E. Sumner, ed. 1996. *Methods of Soil Analysis. Part 3-Chemical Methods*. S.S.S.A./A.S.A. No 5 en *Soil Science Society of America Book Series*. Madison, WI.

Starr, J. L. 1983. Assessing nitrogen movement in the field. En: Nelson D. W., D. E. Elrick y K. K. Tanji (eds.). *Chemical mobility and reactivity in soil systems*. Soil Am. Soc. of Agronomy, Science Society of America, Madison WI. pp: 79-92

Sturpe J.M., P.L.G. Vlek, y W.L. Lindsay. 1984. Ammonia volatilization from urea and urea phosphates in calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48:921-927.

Taberero M., J. Álvarez-Benedí, J. Atienza, A. Herguedas. 2000. Influence of Temperature on the volatilization of triallate and terbutryn from two soils. *Pest. Management Science*. 56:175-180.

Vereecken H.M., M. Vanclooster y M. Swerts, 1990. A simulation model for the estimation of nitrogen leaching with regional applicability. En: R. Merckx y H. Vereecken (eds.). *Fertilization and the environment*. Leuven Academic Press, Belgium, pp.250-263.

Vereecken H.M., M. Vanclooster, M. Swerts y J. Diels. 1991. Simulating water and nitrogen behavior in soil cropped with winter wheat. *Fert. Res.* 27:233-243.

Vanclooster M., P. Viaene, K. Christiaens y S. Ducheyne. 1996. *WAVE. Water and Agrochemicals in Soil and Vadose Environment. Reference and user's manual, Rel. 2.1*. Institute for Land and Water Management, Katholieke Universiteit Leuven.

Wagenet, R. J., J. W. Biggar y D. R. Nielsen, 1977. Tracing the transformations of urea fertilizers during leaching. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 41:896-902.