

USO DE RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO PARA EVALUAR LA  
DISPONIBILIDAD DE FOSFORO EN SUELOS

Tesis de Grado de *Magister Scientiae*

*Gonzalo Palma Vargas*

INSTITUTO INTERAMERICANO DE CIENCIAS AGRICOLAS DE LA OEA  
Centro de Enseñanza e Investigación  
Departamento de Fitotecnia y Suelos  
Turrialba, Costa Rica  
Abril, 1970

USO DE RESINAS DE INTERCAMBIO IONICO PARA EVALUAR LA  
DISPONIBILIDAD DE P EN SUELOS

Tesis

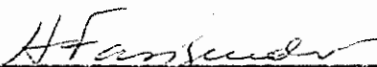
Presentada al Consejo de la Escuela para Graduados  
como requisito parcial para optar al grado de

Magister Scientiae

en el


Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA

APROBADA:



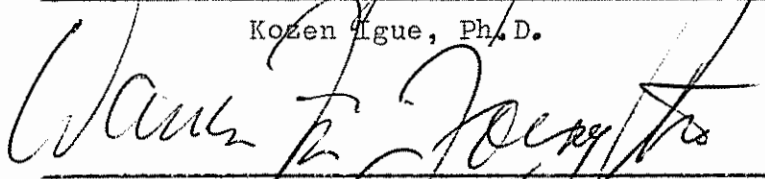
Consejero

Hans W. Fassbender, Dr.Cien.Agrí.



Comité

Koen Igue, Ph.D.



Comité

Warren Forsythe, Ph.D.



Comité

Adalberto Gorbitz, Ing.Agr.

Abril, 1970

A mi esposa Hilda

A mis hijas Ana, María y Amelia

AGRADECIMIENTOS

El autor desea expresar su agradecimiento al Dr. Hans W. Fassbender, Consejero Principal por su orientación acertada.

Al Dr. Kozen Igue por su desinteresada colaboración que prestó en todo momento.

Al Dr. Waren Forsythe por sus rigurosos juicios críticos que le dieron más solidez al trabajo.

Al Ing. Adalberto Gorbitz cuyas oportunas palabras de estímulo ayudaron a alcanzar la meta prefijada.

A todos sus profesores, colegas y amigos, que en una u otra forma contribuyeron a la realización de este trabajo.

## BIOGRAFIA

El autor es de nacionalidad venezolana.

Sus estudios universitarios los realizó en la Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, graduándose de Ingeniero Químico en marzo de 1962.

De noviembre de 1962 hasta 1966 trabajó con el Instituto Nacional de Obras Sanitarias, como ingeniero de tratamiento de aguas de la Zona 3.

De 1966 hasta 1968 trabajó en la Universidad Centro Occidental (Barquisimeto) como profesor de Química Analítica en el Departamento de Química y Suelos.

Ingresó a la Escuela de Graduados del Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA en septiembre de 1968, finalizando sus estudios en abril de 1970.

## CONTENIDO

	<u>Página</u>
1. INTRODUCCION .....	1
2. REVISION DE LITERATURA .....	3
2.1. El sistema suelo-planta .....	3
2.1.1. Componentes del sistema .....	6
2.1.1.1. Fosfatos orgánicos .....	6
2.1.1.2. Fosfatos de hierro y aluminio .....	7
2.1.1.3. Fosfatos cálcicos .....	9
2.1.2. Reacciones .....	11
2.1.2.1. Fase líquida .....	11
2.1.2.2. Fase sólida .....	12
2.1.3. Mediciones .....	13
2.1.4. Método resinas de intercambio .....	20
3. MATERIALES Y METODOS .....	36
3.1. Suelos .....	36
3.2. Métodos de extracción de fósforo .....	36
3.2.1. Métodos anteriormente estudiados .....	36
3.2.1.1. Bray y Kurtz (Bray 1) .....	36
3.2.1.2. Mehlich (Carolina del Norte) .....	37
3.2.1.3. Olsen .....	37
3.2.1.4. Saunder modificado .....	37
3.2.1.5. Egner-Riehm .....	37
3.2.1.6. Potenciales químicos .....	38
3.3. Método de resinas de intercambio .....	38
3.3.1. Tiempo de equilibración .....	39
3.3.2. Fósforo inicialmente disponible .....	39
3.3.3. Fósforo de equilibración .....	39
3.3.4. Fósforo de reserva .....	40
3.4. Experimento vegetativo .....	40
3.5. Evaluación estadística .....	41

	<u>Página</u>
4. RESULTADOS Y DISCUSION .....	42
4.1. Rango óptimo de adsorción de la resina .....	42
4.2. Tiempo de equilibración .....	43
4.3. Fósforo inicialmente disponible .....	45
4.4. Fósforo de equilibración .....	52
4.5. Fósforo de reserva .....	58
5. CONCLUSIONES .....	66
6. RESUMEN .....	67
6a. SUMMARY .....	69
7. LITERATURA CITADA .....	71
APENDICES .....	78

## LISTA DE CUADROS

Cuadro N <sup>o</sup>		<u>Página</u>
1	Rango mínimo de adsorción de la resina aniónica utilizada .....	42
2	Fósforo adsorbido por la resina a diferente tiempo de reacción, expresados como mgP/Kg suelo .....	44
3	Valores obtenidos para los diferentes parámetros utilizando resinas de intercambio .....	46
4	Coefficientes de correlación y ecuaciones de regresión del P inicialmente disponible (x) con otras variables en estudio (y) .....	49
5	Coefficientes de correlación y ecuaciones de regresión del P equilibración (x) con otras variables en estudio .....	53
6	Coefficiente de correlación y ecuaciones de regresión entre el P reserva (x) con otras variables en estudio (y) .....	61
7	Niveles de disponibilidad de P de acuerdo a la absorción de P por la planta .....	65



## LISTA DE FIGURAS

Figura N <sup>o</sup>		<u>Página</u>
1	Esquema de la absorción de un elemento nutritivo (EN) por las plantas según Fried y Broeshart (29) .....	3
2	Esquema del sistema suelo-planta para los fosfatos según Fassbender (21) .....	5
3	Estructura de una resina de intercambio según Helfferich (34) .....	22
4	Comparación entre la tasa inicial de liberación de fósforo y el P absorbido por la planta .....	51
5	Comparación entre el fosfato absorbido por la planta de tomate y el absorbido por la resina	55
6	Comparación entre el P absorbido por la planta de tomate y el P extraído por la resina en cinco desorciones sucesivas .....	60
7	Comparación entre los parámetros P equilibración y P reserva en los suelos estudiados ...	64

## 1. INTRODUCCION

En el análisis del estado nutricional del suelo se usan métodos físicos, químicos, biológicos y microbiológicos. El uso de métodos químicos para evaluar la disponibilidad de nutrimentos vegetales ha sufrido en el tiempo una serie de modificaciones. Como consecuencia de esto han surgido una serie de técnicas, cuyo fundamento está basado en el uso de sustancias extractoras para determinar una parte de la reserva total de un nutrimento, esperando que aquellas tengan el mismo poder de extracción que las raíces de una planta sana. Para que los resultados sean aceptables las técnicas han tenido que ser estandarizadas; así se debe mantener una proporción adecuada suelo-solución extractora, tiempo de extracción, etc. Dentro de estos métodos se encuentran Egner-Riehm, Olsen, Mehlich, Bray 1 y 2 y Saunder modificado para determinar el P disponible; sin embargo, estos métodos no permiten describir en forma global las relaciones suelo-planta.

El avance en los conocimientos en la química de los fosfatos, del complejo de cambio, los iones cambiables que lo rodean, del mecanismo de absorción de iones, han permitido desarrollar a la luz de criterios físico-químicos ideas que hacen posible la interpretación de estas relaciones. En trabajos realizados en el Centro de Enseñanza e Investigación del IICA se han utilizado diferentes métodos de análisis del P disponible.

El uso de resinas de intercambio ha abierto nuevas posibilidades para describir la disponibilidad de P y las relaciones suelo-planta en forma más adecuada.

Este método de análisis ha sido introducido en la última década

y utilizado exitosamente en suelos de Europa, Norteamérica, Sud-Africa y Nueva Zelandia.

En este trabajo se tratará de evaluar el uso de resinas de intercambio en suelos ya estudiados de América Central en su dinámica de fosfatos y comparar los resultados con aquellos obtenidos con otras técnicas de análisis por Balerdi et al. (3) y Fassbender (22).

Los objetivos de este trabajo fueron los siguientes:

- a) Determinar el rango óptimo en el cual la adsorción por la resina de intercambio Dowex 21K es cuantitativa para determinaciones de P.
- b) Determinar los siguientes valores y evaluar su validez para interpretar las formas de P y las relaciones suelo-planta:
  - 1) P inicialmente disponible, liberado en los minutos iniciales del contacto entre suelo y resina.
  - 2) P de equilibración, determinado en el equilibrio químico entre el suelo y la resina.
  - 3) P de reserva, determinado como la suma de cinco equilibraciones sucesivas entre el suelo y la resina.
- c) Comparar los valores obtenidos con estos métodos de análisis con los de otros métodos químicos de análisis en la predicción de la fertilidad del suelo.

## 2. REVISION DE LITERATURA

### 2.1. El sistema suelo-planta

Para visualizar el sistema suelo-planta, se le considera como un sistema continuo, ya que el crecimiento de las plantas exige el paso constante de iones del sistema suelo a las raíces. Por consiguiente los iones de la fase sólida, bien sea de las partículas cristalizadas o a partir de los coloides, pasan a la solución del suelo donde se ponen en contacto con la superficie radical, penetran al espacio libre, son absorbidos por la planta y posteriormente transportados a los tejidos donde se los necesita.

Hasta el momento, no se conocen en forma completa los detalles de este sistema y el asunto es objeto de numerosas investigaciones. La absorción de un elemento nutritivo (EN) por la planta a partir del suelo está representada esquemáticamente de acuerdo a Fried y Broeshart (29) en la Figura 1.

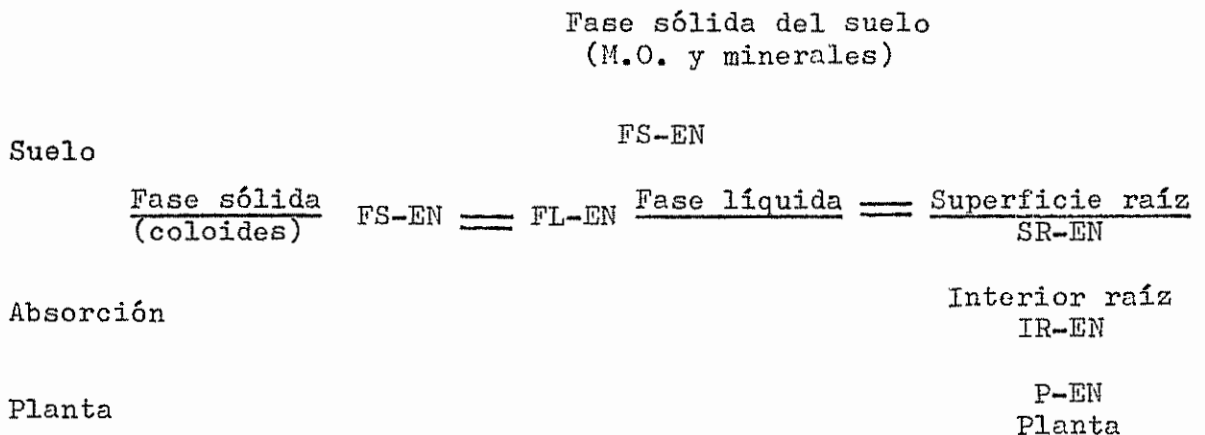


Figura 1. Esquema de la absorción de un elemento nutritivo (EN) por las plantas, según Fried y Broeshart (29).

En base a este esquema, se deduce que desde el punto de vista de la disponibilidad de nutrimentos para la planta, interesan tres parámetros:

- 1) la actividad iónica de los diferentes elementos presentes en un momento dado en la solución del suelo;
- 2) la reserva total de un elemento determinado en la fase sólida del suelo y
- 3) la capacidad de reposición de iones a la solución del suelo, cuando estos son extraídos por las plantas o eluviados.

Fassbender (21) presenta un esquema para la absorción de fosfatos, del que se deduce que el sistema se puede describir si se atiende a los siguientes parámetros:

- 1) cantidad o reserva total
- 2) solubilidad o nivel energético
- 3) velocidad de disolución o valor cinético.

En la Figura 2 las válvulas simbolizan por un lado que es posible la precipitación de fosfatos insolubles a partir de los iones de la solución del suelo y por otro que por acción microbiana pueden ser disueltos los fosfatos insolubles sin obedecer a las leyes fisicoquímicas. El factor planta complica el sistema. Se puede comparar con una bomba que agota los fosfatos del suelo (21). Su capacidad está fijada genéticamente y depende del tipo de planta, tipo y extensión del sistema radical y tiempo requerido por la misma para alcanzar la madurez. Su capacidad de extracción de fosfatos es afectada por otros factores como textura, humedad y temperatura del

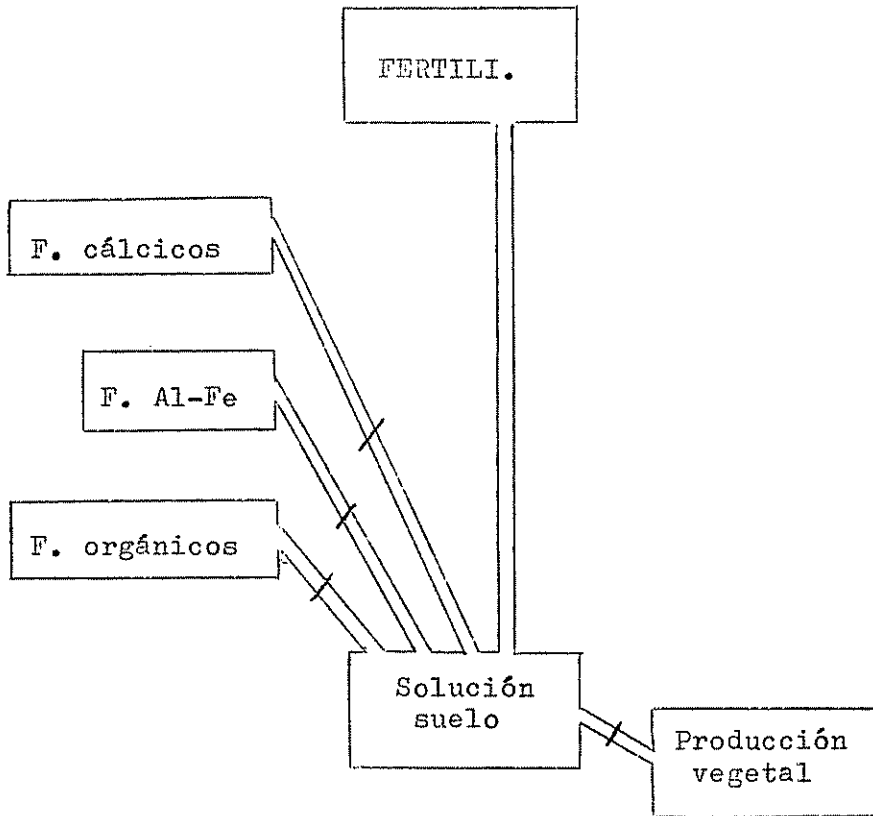


Figura 2. Esquema del sistema suelo-planta para los fosfatos según Fassbender (21).

suelo; pH, contenido de carbonatos, hidróxidos de Fe y Al, contenido y disponibilidad de otros nutrimentos (21).

La planta absorbe los iones de ácido fosfórico disueltos en la solución de equilibrio del suelo, pero también puede absorber moléculas de fosfatos orgánicos por contacto directo con la fase sólida del suelo. En la Figura 2 están simbolizadas por una válvula a pesar de que estas formas de absorción no tienen un significado importante.

#### 2.1.1. Componentes del sistema

El contenido total de fósforo en la mayoría de los suelos minerales varía entre 0,02 y 0,50 por ciento, con un promedio de 0,05 por ciento (38). Este se puede subdividir en dos fracciones principales, una inorgánica que incluye principalmente fosfatos complejos de aluminio, hierro y calcio, y la otra, orgánica.

##### 2.1.1.1. Fosfatos orgánicos

El porcentaje de la fracción orgánica en el fósforo total del suelo es variable. Black y Goring indican que esta fracción varía entre el 2,6 y 75 por ciento del fósforo total (9).

Otros autores (54) aumentan el límite superior a 80 por ciento y en algunos trabajos, especialmente en suelos tropicales como el de Friend y Birch (28) informan sobre una contribución que llega hasta el 86 por ciento del total.

Esta proporción elevada no se debe tanto a cantidades grandes

de fósforo presentes, sino a la pequeñez de las reservas totales de fósforo en muchos suelos tropicales (10). Sin embargo, el elevado porcentaje indica la gran importancia de la fracción orgánica.

Ya que estudios recientes indican que parte de este fósforo orgánico, especialmente sus fracciones más importantes, es hasta cierto grado, directamente disponible a las plantas, aumenta así la importancia del conocimiento detallado de esta forma del fósforo (10).

De acuerdo a la estructura hay cinco tipos principales de compuestos fosforados en la fracción orgánica de suelos; ellos son: 1) fosfolípidos; 2) ácidos nucleicos; 3) fosfatos metabólicos; 4) fosfoproteínas y 5) fosfatos de inositol (54). Se cree que los tres primeros aparecen en cantidades y de relativa baja estabilidad en el suelo. La importancia de las fosfoproteínas no se puede evaluar todavía por falta de información.

La fracción principal está constituida por derivados de la fitina; así en un grupo de suelos de U.S.A. Barrow (4) encuentra que del 3 al 52 por ciento del fósforo orgánico pertenecía a este grupo. No todo el fósforo orgánico al parecer está unido firmemente al resto de la materia orgánica, como lo afirma la extracción relativamente fácil de parte de éste y su disponibilidad biológica parcial (4).

#### 2.1.1.2. Fosfatos de hierro y aluminio

En los suelos bien drenados, los principales compuestos cristalinos de fosfatos férricos y aluminico son probablemente el grupo



de la variscita - barrandita - strengita; teniendo la variscita la fórmula  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ , la strengita  $FePO_4 \cdot 2H_2O$ , y siendo la barrandita una mezcla de los dos en casi cualesquiera proporción (64). El único fosfato mineral de hierro que se ha encontrado en cristales reconocibles con el microscopio petrológico es la vivianita,  $FePO_4 \cdot 8H_2O$ , un fosfato ferroso que se encuentra con frecuencia en suelos con mal drenaje. Existen también en la naturaleza otros tantos que pueden aparecer en los suelos como cristales demasiado pequeños para que hayan podido detectarse, como la sturrettita,  $3Al(OH)_2PO_4 \cdot 3H_2O$  (64).

Salmon citado por Russell (64) reporta la preparación en el laboratorio de varios fosfatos cristalinos de hierro y aluminio; Lindsay y Stephenson (47, 48) han demostrado que cuando se agrega a un suelo superfosfato granulado, se suelen formar cristales de dos de estos, una taranakita con la fórmula  $H_6K_3Al_5(PO_4)_8 \cdot 18H_2O$  y una con la composición  $H_8K(Al \cdot Fe)_3 \cdot (PO_4)_6 \cdot 6H_2O$ .

Los mismos autores (47, 48) señalan que estos fosfatos de hierro y aluminio aparecen en muchos suelos en forma de capas delgadas, de un grosor de unas pocas moléculas a lo sumo. Estas capas delgadas están retenidas en la superficie de los óxidos hidratados de hierro y aluminio o sobre los iones férricos y aluminicos que forman parte de la capa superficial de los cristales de arcilla. Las propiedades de estas capas de óxidos hidratados-fosfatos de suma importancia en lo que respecta al estado del fosfato del suelo, afectan la facilidad con que otros aniones del suelo pueden desplazar este fosfato; y esto, a su vez, depende frecuentemente de su interac

ción específica con los iones férricos y aluminicos de las capas (47).

### 2.1.1.3. Fosfatos cálcicos

Los fosfatos de calcio existen en varias formas, de las cuales las más importantes son:

1.  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$       fosfato monocálcico
2.  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$       fosfato dicálcico hidratado
3.  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$       octofosfato cálcico
4.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$       fosfato tricálcico
5.  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$       apatita hidroxidada
6.  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$       apatita fluorada

Después que Aslyng (2) postuló la presencia de fosfato octocálcico en ciertos suelos, los demás fosfatos cálcicos fueron identificados por Lehr et al. (43, 44).

Los fosfatos mono y dicálcicos no se disuelven en forma análoga en soluciones debilmente ácidas, neutras o alcalinas, es decir, la razón de fósforo a calcio disueltos difiere de la de la fase sólida: relativamente pasa más fosfato que calcio a la solución; de este modo, la fase sólida se enriquece en calcio (64).

Brown y Lehr (43) establecen que, si se coloca un fosfato monocálcico granulado en agua o en una solución diluida, solamente se disuelve una proporción del gránulo; el residuo es un gránulo poroso

de aproximadamente el mismo tamaño, del que se ha ido un 60 a 80 por ciento del fosfato, dejando una trama abierta de fosfato dicálcico, hidratado si el agua es fría y su reacción debilmente ácida, y anhida si caliente o alcalina.

Lindsay y Stephenson (47) demuestran que, como consecuencia de que el gránulo pierde más fosfato que calcio, la solución saturada que se difunde de él es ácida, con un pH entre 1 y 1,5; que tiene una composición de entre 4 y 4,5 M de fósforo y aproximadamente 1,3 M de calcio, y está en equilibrio con el fosfato dicálcico residual, siendo más ácido si el fosfato dicálcico es anhido que hidratado. También afirman que si se agita un gránulo de fosfato dicálcico en agua, o con una solución diluida de calcio, la razón de fosfato disuelto a calcio es mayor para la forma anhida que para la hidratada, y el residuo es probablemente apatita hidroxidada si la solución es debilmente ácida y octafosfato si neutra o alcalina.

Fassbender (23) establece que, analizando los fosfatos inorgánicos del suelo se ha podido establecer criterios sobre la distribución de los mismos. Ella depende en primer lugar del grado de meteorización y desarrollo de los suelos. En suelos recientes predominan los fosfatos cálcicos; en suelos medianamente desarrollados se presentan en proporciones balanceadas de los diferentes fosfatos inorgánicos; en suelos maduros más bien predominan los fosfatos ocluidos en los hidróxidos de Al, Fe y Mn.

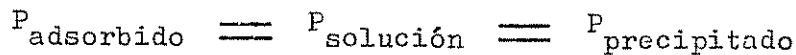
## 2.1.2. Reacciones

### 2.1.2.1. Fase líquida

El fósforo inorgánico en la solución del suelo participa en muchos equilibrios; algunos de estos conciernen únicamente a la fase líquida - equilibrios homogéneos - y otros ocurren entre la fase sólida y la líquida - equilibrios heterogéneos.

La concentración de fósforo en la solución del suelo puede ser determinada basándose en el principio del producto de solubilidad.

Este principio se ilustra de acuerdo a la siguiente reacción de equilibrio:



Según Larsen (41) si todas las tres fracciones de fósforo son difusibles, la reacción continúa hasta que la energía libre es uniforme a través del proceso. La energía libre del fósforo adsorbido-afirma Larsen- aumenta cuando la adsorción se aproxima al máximo, y disminuye si el fósforo adsorbido se agota. La energía libre de Gibbs del fósforo precipitado permanece constante, ya que está presente como una sal de fósforo de composición uniforme y no se disuelve uniformemente. Si el fósforo adsorbido es removido, la energía libre promedio disminuye y la reacción se desplaza hacia la izquierda hasta que el equilibrio de nuevo es alcanzado. Al contrario, si el fósforo adsorbido aumenta, la reacción se desplaza a la derecha. Por consiguiente la cantidad de fósforo adsorbido en un suelo dado en su estado de equilibrio permanece constante (41).

#### 2.1.2.2. Fase sólida

Considerados ya, los componentes del sistema; cabe preguntarse qué fenómenos rigen los procesos de equilibraciones y transformaciones sucesivas que se presentan en el suelo. El fósforo en la fase sólida se encuentra en varias formas: 1) adsorbido a las superficies de las partículas del suelo; 2) en minerales solubles y 3) en compuestos orgánicos (41).

Según Hutchinson (37) la concentración de un líquido o un gas sobre la superficie de un sólido se conoce como adsorción, mientras que la incorporación de estos mismos elementos dentro de un sólido es la absorción. Según Hemwall (35) la remoción del fósforo de la solución del suelo se debe a ambos mecanismos. El proceso inverso de movimiento de la fase sólida a la solución se llama desorción. Debido a la complejidad del sistema, los estudios sobre el mecanismo de adsorción del fósforo, han sido conducidos con unidades individuales como arcillas puras y compuestos de hierro y aluminio como se observa en los trabajos de Low y Black (49).

En estudios recientes Muljadi et al (52) usaron una arcilla -caolinita- y dos óxidos de aluminio- gibbsita y boehmita-. Investigaron la adsorción de fósforo en un rango de pH de 3 a 10 y concentraciones iniciales de diez a la menos cinco a diez a la menos uno molar, y encontraron tres regiones distintas de adsorción 1) a bajas concentraciones de fósforo diez a la menos cuatro; 2) a concentraciones intermedias de diez a la menos cuatro a diez a la menos tres; y 3) de medias a altas concentraciones de diez a la menos

tres a diez a la menos uno. Sugieren que los sitios de reacción responsables de la adsorción en las regiones 1 y 2 son los átomos de aluminio localizados en los bordes de la cara de la red cristalina, y que en la región 3; donde la isoterma de adsorción es lineal, el fósforo penetra en alguna región amorfa del cristal.

### 2.1.3. Mediciones

El análisis del suelo está orientado a la búsqueda de información sobre el estado de los elementos nutritivos para servir en última instancia como guía en las recomendaciones de fertilización y uso de enmiendas.

Estudios de solubilidad muestran, que solamente en algunos suelos la forma más soluble de fosfato corresponde a un compuesto definido. En los suelos neutros el fosfato no aparece como un compuesto definido, aunque es ordinariamente menos soluble que el fosfato dicálcico y más soluble que la apatita hidroxidada; mientras que en los suelos ácidos, el fosfato puede estar como variscita o como un compuesto menos soluble (2, 14, 16, 44).

Olsen y Watenabe (58) midieron la cantidad de fosfato retenida por un suelo de soluciones de concentraciones diversas, y demostraron que si aquel retiene solo cantidades relativamente pequeñas de fosfato, la retención sigue la ecuación que rige la isoterma de Langmuir. Demuestran además que, un suelo puede retener más fosfato que el necesario.

Fried y Dean (30) estimaron la energía relativa de absorción

del fosfato por las capas de hierro y aluminio preparando resinas de Fe y Al, que absorben fosfato enérgicamente en condiciones subácidas y neutras. Mezclando la resina Al en forma de gránulos pequeños y la resina Fe en forma de gránulos grandes, y viceversa, y agitando la mezcla con una solución de fosfatos, encuentran que a la pequeña concentración de fosfato la resina Fe retienen tres a cuatro veces más fosfato que la resina Al. Sin embargo, solamente un 75% de este fosfato retenido era isotópicamente cambiabile, y este disminuye a solo 20% cuando se retienen cantidades muy grandes de fosfato.

Muchos investigadores han fraccionado los fosfatos inorgánicos de los principales suelos del mundo. Pese a que los resultados varían muy ampliamente según el lugar, están conformes en esencia con la generalización de Chang y Jackson (15) de que en los suelos calizos, o en los suelos no muy meteorizados, la mayor parte de los fosfatos inorgánicos se presenta como fosfato de calcio; en los suelos moderadamente meteorizados, la forma principal es la del retenido sobre las películas de óxidos de hierro y aluminio; y a medida que la meteorización avanza, aparece una proporción creciente de fosfato dentro de los precipitados de óxidos de hierro. En los suelos que no están fuertemente meteorizados tiene validez lo establecido por Williams y Saunders (77) de que: las apatitas tienden a concentrarse en las fracciones de arena fina y limo, y los diferentes fosfatos adsorbidos, así como los fosfatos orgánicos, en la fracción arcilla. En los suelos fuertemente meteorizados, como ocurre en las superfi-

cies de terrazas antiguas en los trópicos, la mayor parte del fosfato suele estar bloqueado en concreciones, aunque la forma útil agrícola está en la fracción orgánica (57). Desde que se introdujo el uso de la solución de ácido cítrico, se ha tratado de extraer una fracción de los fosfatos que pueda ser considerada como disponible para las plantas. La técnica en general está basada en la medida de la cantidad de fosfato disuelto cuando un suelo es tratado con un reactivo extractor - habiéndose utilizado muchos - la mayoría de carácter ácido.

La desventaja de estos métodos se ve centrada en el hecho de que el reactivo adicionado, cambia la naturaleza del suelo por cuanto reacciona con otros componentes del suelo diferentes del fosfato. Los métodos químicos ideados para determinar las propiedades de los principales fosfatos inorgánicos del suelo, se fundamentan según Dean (19) en los supuestos siguientes:

- 1) Los ácidos diluidos disuelven todos los fosfatos existentes, excepto las apatitas.
- 2) Las soluciones concentradas de ácidos disuelven las apatitas.
- 3) Los fluoruros desplazan el fosfato de la superficie de los óxidos de aluminio hidratados, y subsiguiente tratamiento con álcali lo desplaza de la superficie de los óxidos férricos hidratados (71).
- 4) Las soluciones reductoras que contienen un agente complejante del hierro separan el fosfato que se encuentra debajo de las capas de óxido férrico (7), y en particular el fosfato de los



nódulos de óxido hidratado. Las soluciones típicas se basan en el uso de hidrógeno nascente como agente reductor, y tartratos, citratos u oxalatos como agente complejante.

En estudios comparativos sobre diferentes métodos de análisis químicos para evaluar el P disponible en 110 suelos de América Central Balerdi et al. (3) encontraron que la producción de materia se ca y la absorción de P por plantas indicadoras de tomate correlacio nan con los métodos estudiados con los coeficientes de correlación lineal en el orden siguiente.

Egner-Riehm 0,947 > Olsen 0,870 > Bray 1 0,856 >

Mehlich (Carolina del Norte) 0,848 >> Saunder 0,340.

Williams (76) demuestra que para un mismo suelo, las plantas son capaces de tomar más fofato después de remover éste del suelo con ácido acético o sulfúrico, evidenciando el efecto del reactivo.

Es obvio que cualquier método que pretenda utilizarse en la evaluación de la disponibilidad de fosfatos del suelo, debe evitar en lo posible la destrucción de éste.

Los métodos principales que no causan destrucción pertenecen a tres grupos, basados en medidas de:

- 1) concentraciones equilibradas de fofato;
- 2) cambio isotópico del fofato y
- 3) la cantidad de fofato removida por una resina de intercam bio iónico.

Los trabajos sobre los productos de solubilidad de los fosfatos cálcicos del suelo de Aslyng y Schofield (2, 69) marcaron el inicio

de una nueva orientación en las ciencias del suelo. Estos autores han derivado los parámetros del potencial del fosfato monocálcico  $\text{pH}_2\text{PO}_4 + 0,5\text{pCa}$  y del potencial cálcico  $\text{pH} - 0,5\text{pCa}$ ; además han establecido relaciones para los diferentes fosfatos cálcicos que se presentan en el suelo. Basado en criterios de solubilidad Ulrich (72) calcula el potencial químico de fosfato de calcio de la apatita hidroxidada. Ulrich y Khanna (73) han propuesto un diagrama único de la solubilidad de los fosfatos del suelo. Expresan la solubilidad de los fosfatos de aluminio en función del potencial del ácido fosfórico y han recalculado este parámetro para los fosfatos cálcicos presentes en el suelo. Lindsay y Moreno (46) presentan también un diagrama único de la solubilidad de los fosfatos presentes en el suelo en función de  $\text{pH}_2\text{PO}_4$  y el pH.

Para los fosfatos de aluminio, cristalinos o amorfos, que se presentan preferentemente en suelos ácidos, se han establecido relaciones entre el potencial del ácido fosfórico ( $\text{pH} + \text{pH}_2\text{PO}_4$ ) y el potencial aluminico ( $\text{pH} - 0,33 \text{pAl}$ ) que permiten su identificación.

Además de permitir la identificación de los fosfatos del suelo, el potencial de fosfatos describe a los iones fosfatos en la solución del suelo. Se ha llegado a buenas correlaciones entre el parámetro de intensidad del potencial químico del fosfato monocálcico y la nutrición fosfatada de las plantas en suelos de climas templadas, como en condiciones de climas tropicales (45, 62, 66, 22).

El potencial de fosfatos describe una situación momentánea en el estado cambiante, dinámico del P en el suelo, según afirma Fass-

bender (23). Las diferentes reacciones y transformaciones de los fosfatos nativos y los aplicados como fertilizantes afectan constantemente el nivel de P en la solución equilibrada del suelo (23).

Este autor (23) indicó que el valor  $\text{pH}_2\text{PO}_4 + 0,5\text{pCa}$  es un buen índice de la disponibilidad de P al analizar 93 suelos de América Central.

Por otra parte Beckett (8) y Barrow (5) han trabajado sobre la determinación fisicoquímica de la capacidad de los fosfatos; el principio utilizado es el mismo que para los cationes del suelo.

Barrow (6) interpreta la relación suelo-planta a base de la consideración de los parámetros intensidad y capacidad y al tiempo de desarrollo de las plantas. Los estudios se están orientando hoy en día, de tal manera de analizar estos parámetros en el transcurso del período vegetativo de plantas experimentales e incluyendo esta variable en la interpretación de los resultados (23).

La técnica isotópica puede ser dividida en dos grupos: una con valores "L" que involucra el uso de plantas (41, 50) y otras con valores "E" y "A" que utilizan técnicas fisicoquímicas muy útiles para estudios fundamentales de los fosfatos del suelo, sin embargo, son tediosas y no siempre conducen al establecimiento de reacciones simples para el fosfato tomado por las plantas.

El valor E de un suelo se define como la cantidad de fósforo sobre la superficie del suelo y en solución que es cambiante con iones ortofosfatos adicionales a la solución; se mide en el laboratorio. Así, este valor E solo puede ser determinado con iones

liberados. Ha sido utilizado el valor  $E$  como una aproximación para predecir el suplemento de un nutrimento a una planta en un suelo dado.

Larsen (42) fue el primero en sugerir que cuando fertilizantes fosfatados solubles se agregan en diferentes proporciones al suelo, donde crecen plantas; realizando un análisis de la actividad específica de la planta se obtienen valores constantes, si se asume que toma lugar una dilución isotópica en el sistema suelo. La razón fundamental dada por Larsen para el valor  $L$  constante obtenido, es de que se ha alcanzado un equilibrio entre la sal de fósforo adicionada y el fósforo cambiante del suelo.

Fried (27) establece una comparación entre las condiciones ideales bajo las cuales, tanto los valores  $E$ ,  $L$  y  $A$  pueden ser medidos, definiendo el valor  $A$  como la cantidad disponible de cualquier nutrimento en una fuente en particular medido en términos de un estándar de un fertilizante. Presenta el cuadro así:

Objetivo	"E"	"L"	"A"
Nutrimento	P	P	Cualquier nutrimento
Tipo de medida	Laboratorio	Invernadero	Invernadero
Solubilidad de la sal adicionada	Alta	Alta	Arbitraria
Medio medido	Nutrimento del suelo	Nutrimento del suelo	Cualquier fuente de nutrimento
Muestreo	Pipeta	Planta	Planta

Extensión de interacción con el suelo	Equilibrio completo con el P de la superficie	Completo equilibrio con el P superficie	Ninguna
Entidad química medida	P isotópico cambiante	P isotópico cambiante	No definido
Duración experimento	Suficiente para alcanzar el equilibrio	Suficiente para alcanzar equilibrio	Tan corto como realizar medida exacta

Moser et al. (55) y Thompson (70) han extendido estos criterios para evaluar el fosfato tomado por las plantas.

#### 2.1.4. Método de resinas de intercambio

Antes de hacer mención del método que utiliza resinas de intercambio para evaluar la disponibilidad del fósforo, conviene discutir algunas características de la resina.

Las resinas de intercambio consisten de celdas estructurales hidrocarbonadas que constituyen una matriz donde van unidos tanto los grupos ácidos como los básicos. La matriz puede ser formada por policondensación o por polimerización aditiva. Los grupos fijados son introducidos o bien en los monómeros o después de la polimerización en las celdas estructurales.

La mayoría de las resinas de intercambio aniónico son productos de condensación de aminas aromáticas ó alifáticas y aldehidos, dihaloparafinas, etc. Una partícula de la resina es prácticamente una macromolécula de sus componentes básicos.

Sin embargo, la matriz es elástica y puede expanderse. De aquí que la resina puede ejercer presión de expansión cuando toma un solvente.

La armazón de la resina, es una malla flexible se puede ver la Figura 3.

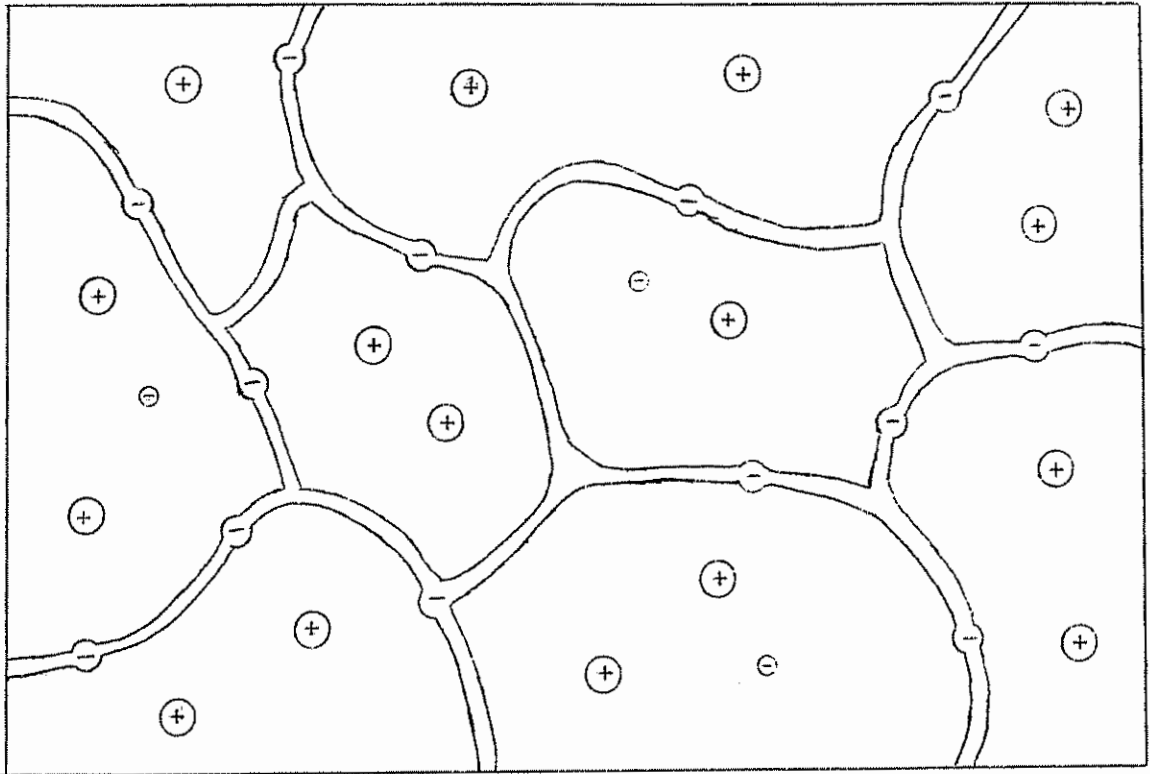
La estabilidad térmica, mecánica y química de la resina de intercambio depende principalmente de la estructura y el grado de enrejillamiento de la matriz y de la naturaleza y número de grupos iónicos fijos.

La resina de intercambio aniónico, deriva sus propiedades de grupos aminos y grupos amino substituidos que posee en su estructura. La basicidad de la resina depende en parte de la naturaleza de los grupos activos presentes en la molécula así como también de la posición que ocupan; por ejemplo un grupo amínico nuclear confiere carácter menos básico que un grupo similar en una cadena lateral. Los cambiadores debilmente básicos tienen grupos amínicos y grupos amínicos mono - y disubstituidos, mientras que los cambiadores alcalinos presentan grupos amínicos cuaternarios.

La secuencia de cambio de los aniones es menos conocida que la de los cationes; la valencia parece ejercer influencia, así la resina debilmente básica tiene una gran afinidad por los grupos hidroxílicos. La resina debilmente básica es utilizada en soluciones neutras o ácidas solamente, ya que posee muy poca capacidad de cambio, o no tiene en medio alcalino.

Kunin y Myers (40) han obtenido la serie de cambio que sigue para algunos aniones comunes:

sulfato > cromato > citrato > tartrato > nitrato > arseniato >  
fosfato > molibdato > acetato > yoduro > bromuro > cloruro > fluoruro.



En esta representación gráfica se consideran:


- 1)  matriz con cargas fijas
- 2)  $\oplus$  iones contrarios
- 3)  $\ominus$  CO - ion

Figura 3. Estructura de una resina de intercambio.

El espesor de la malla no es uniforme, hecho que es denominado heteroporosidad.

En todo proceso de intercambio iónico la velocidad de cambio es de capital importancia y por lo general se desea que esta sea alta.

Algunos factores influyen en la tasa de cambio, entre ellos la naturaleza de la resina, el tamaño y concentración de los iones que van a ser intercambiados. Una reducción en el tamaño de la partícula de la resina se traduce en un aumento en la tasa de cambio, característica que hace suponer que el factor controlante es algún proceso de difusión.

Boyd et al (11) han puesto de manifiesto que dos procesos de difusión son los factores controlantes de la tasa de cambio:

- 1) la difusión de los iones a través de una membrana líquida que rodea la partícula de la resina, y
- 2) la difusión de los iones dentro de las partículas de la resina.

El primer tipo de difusión opera con iones pequeños en soluciones diluidas, mientras que con iones grandes y concentraciones altas la difusión por las partículas es probablemente el proceso controlante.

Esa teoría concuerda con las observaciones, de que la tasa de cambio disminuye como el tamaño del ion aumenta y crece con el aumento de la porosidad de la resina, particularmente para iones grandes (12).

La porosidad de una resina de poliestireno depende del tipo de malla formada en la estructura de la resina, y esto a su vez, es



determinada por la proporción de divinilbenceno utilizada en la manufactura.

Sin embargo, el poder de selectividad de una resina con alta porosidad es inferior a la de menor porosidad (65) por eso en la manufactura se tienen en cuenta el carácter selectivo que debe tener la resina; así como la tasa de intercambio.

La mayoría de los estudios sobre el equilibrio de intercambio, se han llevado a cabo con sistemas simples, es por ello que los principios básicos son fácilmente entendidos.

Según Salmon (65) si efectos que complican el sistema, tales como formación de complejos, están ausentes, la distribución de los iones cambiables entre la resina y la solución es determinada por la concentración en la resina y en la solución, y por la afinidad relativa por la resina. La afinidad de un ion simple para un grupo de cambio en una resina no puede ser determinada, pero la afinidad relativa por la resina de dos iones que están compitiendo por el mismo sitio de cambio, si puede ser medida.

Si se consideran dos iones monovalentes A y B entre una resina de cambio catiónico fuertemente ácida R y su solución, se puede escribir (65).



entonces la afinidad relativa de los dos iones por la resina, se expresa en general por:

$$\frac{(B_R)}{(A_R)} = K_A^B \frac{(B_S) I_B}{(A_S) I_A} \quad (1)$$

donde:

$B_R$  y  $A_R$  son concentraciones de los dos cationes en la resina.

$B_S$  y  $A_S$  son las concentraciones en la solución.

$I_B$  y  $I_A$  son los correspondientes coeficientes de actividad.

$K_A^B$  es el coeficiente de afinidad de los dos iones

Si las correcciones de actividades no son aplicadas, se tiene la relación simple:

$$\frac{(B_R)}{(A_R)} = K_{CA}^B \frac{(B_S)}{(A_S)} \quad (2)$$

donde  $K_{CA}^B$  representa el coeficiente estequiométrico de afinidad relativa.

Este valor se interpreta según Salmon (65) de la manera siguiente: Si  $K_{CA}^B$  es mayor que la unidad y si no hay efectos complicantes en la solución, la resina tiene una mayor afinidad por el ion B que por el A. Si es menor que la unidad, la afinidad por el ion A es mayor que por el ion B. Esta simple relación se admite, si las leyes clásicas de acción de masas se aplican al equilibrio de intercambio; un tratamiento cuantitativo más específico debe tener en cuenta el coeficiente de actividad iónica, así como el efecto energético de expansión en la fase de la resina.

La relación anterior se puede escribir en la forma

$$\frac{x_R^B}{1-x_R^B} = K_{CA}^B \frac{x_S^B}{1-x_S^B} \quad (3)$$

donde:

$X_R^B$  y  $X_S^B$  son fracciones equivalentes del ion B en la resina y en la solución, definidas así:

$$X_R^B = \frac{(B_R)}{(A_R) + (B_R)} \quad (4)$$

$$X_S^B = \frac{(B_S)}{(A_S) + (B_S)} \quad (5)$$

Si  $K_{CA}^B$  es la unidad entonces

$X_R^B$  es siempre igual a  $X_S^B$ ; si  $K_{CA}^B$  es mayor que la unidad entonces

$X_R^B$  es siempre mayor que  $X_S^B$ ; y si  $K_{CA}^B$  es menor que la unidad entonces

$X_R^B$  es siempre menor que  $X_S^B$ .

De la ecuación 2 se sigue que: si la razón de las concentraciones (o fracción equivalente) de dos iones en la resina es representada gráficamente contra la razón de sus concentraciones en la solución, se obtiene una línea recta, cuya gradiente es igual al coeficiente de afinidad relativa.

Según Helfferich (34) la selectividad de las resinas de intercambio está en función de que ellas adsorben preferentemente:

- 1) los iones de carga electrostática contraria de valencia más alta;
- 2) aquellos iones de volumen equivalente más pequeño;
- 3) los iones con la mayor polaridad;
- 4) los iones que interaccionan más fuertemente con los grupos iónicos fijos o con la matriz estructural de la resina; y

- 5) aquellos iones que participan menos en la formación de complejos con el co-ion.

Como una regla general afirmó también el mismo Helfferich (34), que la selectividad de un cambiador iónico es favorecida por el grado de aumento de las celdas estructurales, la disminución de la concentración y temperatura de la solución.

La expansión de la resina se ve favorecida por:

- 1) solventes polares;
- 2) bajo número de celdas estructurales;
- 3) alta capacidad de la resina;
- 4) fuerte tendencia a la solubilidad de los grupos iónicos fijos;
- 5) altas proporciones de iones contrarios y de solubilidad elevada;
- 6) iones contrarios de valencia baja;
- 7) baja concentración en la solución externa.

La capacidad de cambio, esto es, la posibilidad de que un ion reemplace otro ion de un cambiador iónico, varía de acuerdo al radio de los iones hidratados (34).

Nachod y Wood (56) han comparado la capacidad de cambio en el equilibrio con el valor " $a_0$ " de la ecuación de Debye-Hückel para el coeficiente de actividad el cual ha sido relacionado con el radio del ion hidratado. Boyd et al (12) han demostrado que cambios iónicos constantes están relacionados con la energía libre de hidratación de los iones involucrados, habiendo sugerido que la energía

libre de hidratación y así el cambio, debe estar gobernado por interacciones eléctricas de acuerdo a las leyes de Coulomb.

Ellos han encontrado estrechas correlaciones entre las energías libres de hidratación y cambios iónicos constante en los sistemas investigados (61).

Gregor (32) ha examinado las consecuencias de combinar las ecuaciones de Donnan concernientes al equilibrio en membranas, asumiendo una relación simple entre la presión de expansión y el cambio de volumen de la resina, considera además que la tensión causada por la expansión obedece a la ley de Hooke. Las relaciones desarrolladas en la mayoría de los casos describen las propiedades del cambiador iónico en la mejor forma.

Pauley (61) hizo énfasis sobre el hecho de que un tratamiento riguroso de las energías libres o de las constantes de equilibrio de las reacciones de intercambio, debe tener en cuenta la variación en la expansión con la forma iónica de la resina de intercambio. Señala este mismo autor que, este último factor llega a ser importante cuando aumenta el número de celdas estructurales y la presión de expansión de la resina.

El intercambio iónico así como la adsorción en el punto de equilibrio son afectados por el solvente. El equilibrio depende del grado de disociación en la resina y en la solución, la presión de expansión, la formación de complejos y otras interacciones específicas (34).

Según Katzin (39) la adsorción de electrolitos es mayor por lo general a partir de solventes orgánicos y solventes mezclados que

con agua. Con solventes orgánicos puros, la presencia de un solvente de baja constante dieléctrica en la resina favorece la formación de pares iónicos y se reduce el potencial de Donnan.

Debido a sus propiedades las resinas de intercambio han sido utilizadas en la última década para hacer estudios sobre la liberación y absorción de aniones, especialmente fosfatos así como para interpretar la disponibilidad de ellos para las plantas.

Amer et al (1) haciendo uso de las características físico-químicas mostradas por la resina la utilizaron para efectuar la extracción del fosfato del suelo. Demostraron que bajo condiciones apropiadas, la velocidad con que la resina adsorbe el fosfato depende solamente de la velocidad de liberación del fosfato del suelo, y no de las propiedades inherentes a la resina.

La relación encontrada entre el tiempo y la cantidad adsorbida por la resina, puede ser descrita por tres reacciones simultáneas, que obedecen a la cinética de primer orden (1).

Amer et al (1) establecieron que la reacción más rápida que se completa a los pocos minutos de contacto, refleja la adsorción del fósforo que ya está en la solución del suelo. Las otras dos reacciones lentas las explicaron, asumiendo que el total del fósforo adsorbido por la resina proviene de los fosfatos de calcio del suelo.

Cooke (17) utilizó un factor cinético para describir el estado del fósforo del suelo. Este criterio suplementa a los de intensidad y capacidad que son factores estáticos, y describen el P en la solución del suelo y el P de reserva.

Considerando que el fosfato absorbido por la planta incluye

una dimensión en el tiempo, Cooke (17) propone consideraciones de naturaleza cinética. La tasa de liberación de los iones fosfato de la fase sólida del suelo, la midió, haciendo uso de una resina de intercambio iónico y de un parámetro numérico asignado a la tasa de liberación.

El mismo autor encontró una correlación altamente significativa ( $r = 0,82$ ) entre el parámetro mencionado anteriormente y el fosfato de una amplia gama de suelos de Inglaterra absorbido por el ryegrass.

Los resultados expuestos por Cooke (17) sustentan la hipótesis de que la tasa de reposición a la solución del suelo con los iones fosfatos es importante para determinar el fosfato absorbido por un cultivo, y que la concentración de los fosfatos en equilibrio es de menor importancia. Este autor (17) enfatizó que es necesario considerar el complejo raíz-suelo como un sistema dinámico, en el cual la debida consideración a los factores cinéticos deben tenerse presentes.

Por otra parte lo inadecuado de usar un parámetro simple para describir el estado del fosfato en el suelo ha sido evidente por mucho tiempo.

Wiklander (75) discute el estado del fosfato en términos de capacidad, intensidad y "facilidad de fijación" pero sus conceptos no son fáciles de traducir directamente en términos de medidas cuantitativas experimentales. Schofield (69) enfatiza la importancia de adicionar un factor de intensidad al término más frecuentemente usado

de capacidad, y su concepto de potencial fosfato como lo desarrollo Aslyng (2) provee una base práctica para su medida. La mayoría de las extracciones convencionales dan medidas de capacidad, aunque algunas que toman en cuenta períodos cortos de tiempo de extracción o extracciones sucesivas dependen también de la tasa de liberación del fosfato del suelo bajo la influencia del agente extractor.

El parámetro  $b$  de la ecuación  $*P = R \sqrt{t} + b$  utilizada por Cooke (17) en la evaluación del comportamiento cinético del fósforo, es la cantidad de fosfato en la solución al momento de adicionar la resina, y es así relacionada a la concentración de equilibrio del fosfato en la solución; es por lo tanto un factor de intensidad. Court - citado por Cooke (17) - midió la concentración equilibrada de fosfato en los suelos de la serie A señalada por Cooke, y encontró coeficientes de correlación entre este valor y el valor  $b$  de 0,67 ( $n = 67$ ,  $P < 0,001$ ). Como la concentración equilibrada de fosfato se sabe varía con la razón suelo/solución, este grado de correlación es considerado suficiente para soportar la sugerencia de que  $b$  es un factor de intensidad. Cuando se representa gráficamente  $b$  con el  $P$  absorbido por ryegrass, la absorción mayor ocurre para valores bajos de  $b$ .

Cooke (17) comparando el fosfato absorbido por el cultivo, llega a la conclusión que la absorción depende menos del factor  $b$  (intensidad) que de  $R$  (tasa inicial de liberación de fósforo).

---

\* Términos explicados en apéndice.



Por otra parte, el hecho de que el fosfato absorbido por la planta fue medido en un volumen restringido de suelo es probablemente favorable para encontrar una correlación entre el fósforo absorbido y un factor de capacidad. Bajo condiciones de campo menos restringidas, el fosfato absorbido por una raíz en desarrollo, es gobernado más significativamente por la cantidad de fosfato que se pone en contacto con una zona determinada de la raíz y por otros factores. Sin embargo, como afirma Cooke (17) existe una relación entre la cantidad de fosfatos lábil en un suelo y la tasa inicial a la cual puede ser liberado en la solución del suelo y utilizado por la planta.

Gunary y Sutton (33) estudiando la absorción de fosfato en suelos calcáreos ingleses por ryegrass creciendo en potes encontraron buenas correlaciones ( $r = 0,751$ ) con combinaciones del logaritmo de la concentración de fosfato en la solución ( $\log [P]$ ), con un factor de capacidad (valor "L").

Sugieren los mismos autores, que  $\log [P]$  mide un complejo intensidad/cinética, que toma en cuenta factores de intensidad, tasa de liberación y difusión del fosfato. La mejor correlación ( $r = 0,836$ ) la encuentra con el fosfato adsorbido por una resina de intercambio aniónico, la cual da una buena medida del factor capacidad y también alguna medida del complejo intensidad/cinética.

En suelos en los cuales el estado del fosfato es normal, el factor capacidad tiende a ser muy importante, sugiriendo agotamiento local del fosfato lábil. Con suelos enriquecidos, la medida del

complejo intensidad/cinética por  $\log [P]$  fue dominante tanto en períodos cortos de tiempo, como en largos en cuanto a la absorción del fosfato.

Existen algunos trabajos sobre el uso de las resinas de intercambio para evaluar la disponibilidad de P en suelos de áreas tropicales. Así González Martín (31) estudiando seis suelos derivados de cenizas volcánicas (trumaos) del sur de Chile determinó los factores de intensidad de entrega de fósforo utilizando el método de Bray y Kurtz y uno basado en la extracción con resina de intercambio aniónico. Encontró una correlación significativa a nivel 0,05 entre los resultados obtenidos con el método de Bray y Kurtz y el fósforo unido al calcio.

El fósforo extraído con resina no correlaciona con ninguna fracción. Comprueba además que hay correlación significativa a nivel 0,1, entre el fósforo unido al hierro y el fósforo encontrado en la planta, lo que comprobaría que el fósforo absorbido por parte de la planta varía de acuerdo con las variaciones de la fracción de fósforo unido al hierro.

Du Plessis y Burger (20) realizando estudios con suelos de Africa del Sur determinaron la selectividad de los diferentes métodos de extracción para disolver la fracción inorgánica del fósforo, esto lo alcanzan correlacionando las cantidades extraídas de fósforo por diferentes extractores y las cantidades de cada fracción de fósforo presente en cada suelo. Los 34 suelos estudiados fueron divididos de acuerdo a la predominancia de P-Ca, Fe y Al-P, calculando

las correlaciones separadamente para cada grupo.

Los datos encontrados por estos autores señalan que para suelos con predominancia en Fe y Al-P todos los métodos excepto el de la resina correlaciona significativamente con todas las fracciones (con valores de r entre 0,68 y 0,94).

El método de la resina correlaciona al nivel del 1% con la fracción Al-P y solamente al nivel del 5% con las otras dos fracciones.

El P absorbido por la planta de trigo correlaciona significativamente ( $r = 0,696$  y  $0,535$ ) con las fracciones Al y Ca-P y se sigue que el extractor que disuelva más fácilmente Al-P y Ca-P debe ser el más adecuado para la determinación de la disponibilidad del fósforo en este grupo de suelo. De todos los métodos estudiados por Du Plessis (20) el método de la resina tiende a ser superior a los otros métodos considerados.

Saunders y Metelkamp (68) trabajando con suelos de Rodesia obtienen muy buenos resultados y sugieren el uso del método de resina de intercambio para trabajos rutinarios.

Las resinas de intercambio han sido probadas así con éxito en estudios realizados en suelos de casi todo el mundo.

Tan útil han encontrado el método de resina de intercambio iónico para evaluar la disponibilidad del P en suelos que Hislop y Cooke (18) han automatizado prácticamente el método de extracción.

Sin embargo, los mismos autores señalan que existen varios factores que influyen sobre la cantidad de fosfato extraído del suelo

por la resina y que se deben tomar precauciones para estandarizarlos, ellas son:

- a) Volúmenes relativos de suelo, resina y agua.
- b) Superficie efectiva de suelo y resina (gobernada por el tamaño de partícula).
- c) Temperatura de la suspensión.
- d) Duración y vigor de la agitación.

El método es aplicable a trabajos en gran escala y está teóricamente bien fundado. Los resultados reflejan la capacidad y la intensidad/ cinética del estado del fósforo en el suelo.

En trabajos anteriores realizados en el IICA-CEI se han utilizado diferentes métodos químicos de análisis para evaluar la disponibilidad de P en el suelo.

Ahora se trata de estimar el uso de resinas de intercambio en la medición de la disponibilidad de P.

### 3. MATERIALES Y METODOS

#### 3.1. Suelos

Este trabajo se llevó a cabo en los laboratorios del Departamento de Fitotecnia y Suelos del Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas, Turrialba, Costa Rica.

La base de este estudio la forman 40 muestras de suelos superficiales de América Central, cuya ubicación y características físicas y químicas han sido descritas por Müller et al (53). Estos suelos son una selección de 110 de América Central que fueron estudiados anteriormente (3, 24, 25, 53) en sus formas de P y sus relaciones con las plantas así como en una comparación de diferentes métodos químicos para interpretar la disponibilidad de este elemento.

#### 3.2. Métodos de extracción de fósforo

##### 3.2.1. Métodos anteriormente estudiados

Los métodos químicos de extracción de P que han sido incluidos en este estudio son los descritos por Fassbender et al (24), los valores aquí presentados fueron encontrados por esos autores.

##### 3.2.1.1. Método de Bray y Kurtz (Bray 1)

Se agitan 2 g de suelo secado al aire con 20 ml de una solución 0,025N HCl y 0,03N  $\text{NH}_4\text{F}$  por un minuto, se filtra y en el extracto se determina P por el método del azul cloromolibdico (12a).

### 3.2.1.2. Método de Mehlich (Carolina del Norte)

Se agitan 5 g de suelo secado al aire con 20 ml de una solución 0,05 N y 0,025 N  $H_2SO_4$  por 5 minutos y se filtra. El P se determina en una alícuota adecuada por el método del azul sulfomolibdico (51).

### 3.2.1.3. Método de Olsen

A 5 g de suelo secado al aire se le agregan 100 ml de una solución 0,5 N  $NaHCO_3$  (con el pH ajustado a un valor de 8,5) y 1 g de carbón activado libre de P y en el extracto se determina P por el método del azul sulfomolibdico (59).

### 3.2.1.4. Método de Saunder modificado

Se agita 1 g de suelo secado al aire con 50 ml de una solución 1 N NaOH por 30 minutos, se centrifuga y se decanta. Se determina P por el método del azul sulfomolibdico en una alícuota adecuada del extracto después de haber precipitado la materia orgánica agregando unas gotas de ácido sulfúrico concentrado. Este método fue propuesto originalmente por Saunder (67) para los suelos tropicales, con la extracción por medio de NaOH 0,1 N hirviendo.

### 3.2.1.5. Método de Egner-Riehm

Se agitan 5 g de suelo secado al aire con 250 ml de una solución 0,02 N de lactato de calcio con el pH ajustado a un valor de 3,8; se centrifuga y se determina P en el extracto por medio del azul sulfomolibdico.

### 3.2.1.6. Potenciales químicos

Se prepara una pasta del suelo (por ejemplo, 50 gr de suelo y 50 ml H<sub>2</sub>O) y se agita por 24 horas para su equilibración. Se mide el pH, se centrifuga la suspensión, se determinan los elementos presentes en la solución equilibrada del suelo tales como K, Na, Ca, Mg, y en base a las concentraciones, se calculan las actividades y los potenciales químicos deseados, tomando en consideración las leyes de Debye-Hückel (22).

### 3.3. Método de resinas de intercambio iónico

La resina utilizada es la Dowex 21K clorurada, con un tamaño de partículas separado por tamiz mayor que 1 mm. Se lava con acetona y ésta es removida con corriente de aire.

El suelo es secado al aire y tamizado por malla de 210 micrones. Se toma un gramo de suelo y un gramo de resina, se le agregan 200 ml de agua destilada y se agitan por 18 horas a la temperatura de laboratorio con un promedio de 23°C.

Después de la agitación, la solución se filtra a través de un filtro de nylon que deja pasar el suelo mas no la resina. Se lava la resina con agua destilada para eliminar las partículas de suelo adheridas. Se extrae P con 60 ml de una solución 1 N de sulfato de sodio. En el extracto se determina el P, tomando una alicuota adecuada, por el método del azul sulfomolibdico.

Esta es la forma de operar para realizar las determinaciones en general.

### 3.3.1. Tiempo de equilibración

Para determinar el tiempo de equilibración, se tomaron diez suelos, se pesa un gramo de cada uno y se agitaron por tiempos de 6, 12, 18 y 24 horas con un gramo de resina; cada una de las muestras. Se determinó P al cabo de cada uno de los tiempos, por el método del azul sulfomolibdico.

### 3.3.2. Fósforo inicialmente disponible

Para evaluar el fósforo inicialmente disponible se realizan extracciones de 2, 5, 10, 20, 30 minutos de contacto entre solución suelo-resina. Al cabo de cada uno de los tiempos de extracción señalados se determina P por el método sulfomolibdico.

### 3.3.3. Fósforo de equilibración

Para evaluar el P de equilibración se toma 1 gr de suelo y 1 gr de resina, se les agrega 200 ml de agua destilada y se agitan por 18 horas a la temperatura de laboratorio promedio de 23°C. El P se determinó al cabo del período de agitación, por el método del azul sulfomolibdico.



### 3.3.4. Fósforo de reserva

Para evaluarlo se realizan cinco desorciones sucesivas a una misma muestra de suelo.

El P se determina en cada desorción por el método del azul sul<sub>2</sub>fomolibídico.

### 3.4. Experimento vegetativo

Para establecer las interacciones entre las formas de fosfatos y las plantas, se condujo un experimento de invernadero en macetas con dos tratamientos: con y sin adición de fertilizante fosfatado. Este trabajo fue realizado anteriormente por Fassbender et al (24). El P se aplicó en forma de una disolución de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , localizada a 5 cm de la superficie original del suelo en macetas de 1 litro que contenía 750 g de suelo. La cantidad de P aplicada equivale a 350 Kg/Ha. Como planta indicadora se utilizó el tomate (Lycopersicum esculentum Mill. var. 'J. Moran') teniéndose 6 plantas por maceta. Para obtener un buen desarrollo de las plantas se aplicó una fertilización básica de N, S, K, Ca, Mg y microelementos. El riego se efectuó diariamente llevando los suelos a una humedad equivalente a la capacidad de campo.

Las plantas se cosecharon a los 45 días de sembradas y se seca ron por 48 horas a 70°C en una estufa de ventilación forzada. El rendimiento se determinó como materia seca. Se calculó la absorción de P por las macetas a base de un análisis cuantitativo del contenido en P de la materia seca después de su digestión con una

mezcla de ácido nítrico y perclórico en proporción 5:1.

### 3.5. Evaluación estadística

Los cálculos estadísticos fueron realizados en el Centro de Cálculo Electrónico en la Escuela de Ingeniería de la Universidad de Costa Rica, utilizando una computadora IBM modelo 1620.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSION

##### 4.1. Rango óptimo de adsorción de la resina

Los resultados del trabajo preliminar para determinar el rango en el cual la adsorción por la resina es cuantitativa están presentados en el Cuadro 1. Se observa que cuando 0,1, 0,2, 0,5 y 1 mg de P como  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  disueltos en 200 ml de agua destilada fueron agitados por una noche con 1 gramo de resina, las cantidades adsorbidas fueron 0,0975, 0,192, 0,480 y 0,950 mg; así los porcentajes de recuperación fueron de 97,5, 96, 96 y 95 respectivamente tal como son presentados en el Cuadro 1.

Cuadro 1. Rango mínimo de adsorción de la resina aniónica utilizada.

mg $\text{KH}_2\text{PO}_4$ adicionado en 200 ml de agua	mg $\text{KH}_2\text{PO}_4$ recuperado	%
0,100	0,0975	97,5
0,200	0,192	96
0,500	0,480	96
1,000	0,950	95

Lo anterior dio fundamento a aceptar el rango de adsorción de la resina entre 0,1 y 1 mg de P, ya que aquel esperado en los suelos en estudio es de ese orden. Así como se presentará más adelante

el rango para todos los suelos en estudio está entre 0,4 y 127 mg de P, siendo evidente por tanto que los valores del contenido de fósforo en los suelos considerados se encuentran dentro de la capacidad mostrada por la resina para realizar una adsorción cuantitativa.

Los valores obtenidos, están en concordancia con los obtenidos por Amer et al (1) usando resina Dowex-2 en forma clorurada con suelos de Estados Unidos.

#### 4.2. Tiempo de equilibración

Los resultados de los experimentos para determinar el tiempo de equilibración, en los cuales se tomaron diez suelos, están presentados en el Cuadro 2.

Se observa que a medida que aumenta el tiempo de agitación, la adsorción de P por la resina aumenta progresivamente, hasta alcanzar un valor máximo y luego tiende a adquirir valores estables, aunque siga aumentando el tiempo de agitación. Los valores de P adsorbidos al ser representado gráficamente con el tiempo tienden a mostrar un asíntota al eje del tiempo.

Los niveles máximos de adsorción, se han presentado a las 18 horas de agitación. En el Cuadro 2 se observa que los suelos que presentan esta adsorción máxima son los G-10, CR-8, G-2, N-23, S-2, H-15, N-17; estos suelos cubren un amplio rango de contenido de fósforo que va desde 13 a 136 mg de P por Kg de suelo.

Cuadro 2. Fósforo adsorbido por la resina a diferente tiempo de reacción, expresados como mgP/Kg de suelo.

SUELOS	H O R A S			
	6	12	18	24
G - 10	20	34	45	40
S - 20	3	9	6	6
H - 12	4	9	6	6
CR - 8	9	17	23	28
G - 2	3	27	26	26
CR - 55	4	9	9	6
N - 17	4	6	13	8
N - 23	3	101	136	138
S - 2	32	50	52	51
H - 15	7	14	28	26

El tiempo de equilibración obtenido está de acuerdo con aquel encontrado por Moser et al (55), Cooke y Hislop (18) en sus trabajos respectivos.

El tiempo de equilibración determinado es conveniente, por dos razones fundamentales: a) los datos muestran que entre las doce y veinticuatro horas de agitación se observa una liberación muy lenta de los fosfatos, si se compara con la que se presenta en las horas iniciales de agitación, de tal forma que un tiempo de extracción de

18 horas introduce errores muy pequeños en la determinación y b) 18 horas es un tiempo muy conveniente de operación, ya que supone prácticamente una noche de agitación, con lo cual la planificación del trabajo se simplifica.

#### 4.3. Fósforo inicialmente disponible

La liberación de fosfato de la fase sólida es una reacción compleja, a la cual es difícil aplicar la teoría cinética básica con precisión.

Los resultados obtenidos para evaluar el fósforo inicialmente disponible en extracciones a 2, 5, 10, 20, 30 minutos de contacto entre solución suelo-resina, están presentados en el Cuadro 1 (apéndice).

La razón principal para determinar el fósforo extraído por la resina aniónica, durante intervalos de tiempo tan pequeños es para obtener datos que permitan establecer conclusiones sobre el mecanismo cinético que rige la liberación en los primeros minutos de contacto, así como la influencia que la tasa inicial de liberación de fosfatos tiene sobre la absorción de P por las plantas.

Haciendo uso de una ecuación análoga a la utilizada por Cooke (17) se calculó los valores de A y b de la ecuación

$$P = A \sqrt{t} + b$$

en donde:

P = la cantidad de fosfato liberado en el tiempo t

A = tasa inicial de liberación de fósforo.

b = concentración inicial de fosfatos en la solución equilibrada.

A y b fueron computados por regresión lineal de P (como mgP/Kg suelo) sobre t en (min)<sup>1/2</sup>.

Estos valores para A aparecen en el Cuadro 3, se observa que en general, son bastante uniformes; presentando máximo en el suelo CR-8 y mínimo en el suelo H-12, con cifras de 0,043 y 0,018 mgP/Kg suelo x (min)<sup>1/2</sup> respectivamente, y cifras promedios de 0,027 mgP/Kg suelo x (min)<sup>1/2</sup>.

Cuadro 3. Valores obtenidos para los diferentes parámetros utilizando resinas de intercambio.

Suelos	Tasa inicial de liberación mgP/Kg/t <sup>1/2</sup>	P equilibrio mg/Kg	P reserva mg/Kg
N - 5	0,025	11,0	39,0
N - 6	0,029	14,0	41,0
N - 7	0,031	51,0	170,0
N - 8	0,032	81,0	215,0
N - 9	0,035	91,0	306,0
N - 17	0,034	7,5	27,5
N - 18	0,023	12,5	39,8
N - 21	0,025	72,0	220,5
N - 22	0,031	12,5	44,9
N - 23	0,042	84,0	295,5
G - 1	0,032	15,0	46,5
G - 2	0,030	17,0	58,5

Cuadro 3 (continuación)

Suelos	Tasa inicial de liberación mgP/Kg/t <sup>1/2</sup>	P equilibrio mg P/Kg suelo	P reserva mg P/Kg suelo
G - 3	0,035	17,0	50,0
G - 4	0,030	13,5	50,0
G - 5	0,040	20,0	51,5
G - 6	0,035	22,5	68,0
G - 7	0,031	52,0	164,0
G - 8	0,031	12,5	47,0
G - 10	0,028	71,0	197,5
G - 11	0,024	51,0	145,0
G - 21	0,025	21,0	63,0
G - 17	0,030	11,0	36,0
G - 28	0,023	17,0	64,5
G - 31	0,023	22,5	78,5
CR - 7	0,028	32,5	88,0
CR - 8	0,043	30,0	93,8
CR - 33	0,033	27,5	89,5
CR - 42	0,026	25,0	84,5
CR - 44	0,043	66,0	175,5
CR - 47	0,024	80,0	244,5
CR - 55	0,028	17,0	61,0
CR - 66	0,029	27,5	81,5
CR - 68	0,026	25,0	75,0
S - 2	0,032	51,5	145,0
S - 7	0,032	18,5	68,7
S - 20	0,024	7,5	31,1
S - 25	0,034	11,0	35,0
H - 8	0,025	12,5	46,8
H - 12	0,018	8,5	28,5
H - 15	0,028	18,5	68,5



Se espera que los valores de A tasa inicial de liberación de fósforo, estén gobernados al menos parcialmente por el fosfato intercambiable del suelo y que mientras mayor sean los valores de A mayor será por lo tanto la disponibilidad de fosfatos en la solución del suelo. Cooke (17) trabajando con suelos de Inglaterra y Escocia encontró valores de este parámetro que oscilan entre 0,5 y 7 mgP/Kg suelo  $\times (\text{min})^{1/2}$  valores que son comparativamente elevados con los obtenidos en el presente trabajo, esto hace pensar sobre la facilidad de liberación de los fosfatos mostrados por los suelos ingleses estudiados y la retención de fosfatos mostrada por nuestros suelos en estudio.

Los valores del parámetro b se pueden ver en el Cuadro 4 del Apéndice. Todas las cifras son negativas y con rangos entre 0 y -0,1. Esto podría considerarse como concentraciones iniciales, es decir al tiempo de contacto nulo, o sea al momento de ponerse en contacto la resina con la solución; éstas deberían ser igual a cero. Cooke (17) en los suelos ingleses encuentra valores de b entre 0,2 y 4,0 mgP/Kg suelo, valores que superan enormemente los encontrados en este estudio.

A pesar de que los valores obtenidas muestran cierta uniformidad en cuanto a magnitud, existen diferencias, que permiten interpretar que sea la naturaleza del suelo la que rige la tasa de liberación de los iones fosfatos y no el ion en cuestión.

En el Cuadro 4 se muestran los coeficientes de correlación y ecuaciones de regresión del P inicialmente disponible (x) con otras

variables en estudio (y), se observa que no existe correlación significativa entre la tasa de liberación de fósforo y las demás variables en estudio.

Cuadro 4. Coeficientes de correlación y ecuaciones de regresión del P inicialmente disponible (x) con otras variables en estudio (y).

Variab <u>l</u> es	Ecuaciones regresión	r
P equilibración	Y = 1086,31X - 1,14	0,247
P reserva	Y = 3258,07X - 0,66	0,245
<u>Formas de P</u>		
NH <sub>4</sub> Cl	Y = 214,56X - 1,82	0,130
P-Al	Y = 5641,22X - 86,80	0,284
P-Fe	Y = 1629,47X - 1,16	0,175
P-Ca	Y = 8970,58X +185,49	0,256
Orgánico	Y = 8691,91X +153,72	0,166
<u>Otros métodos análisis P</u>		
Bray-1	Y = 910,56X + 2,74	0,097
Mehlich	Y = 1455,84X + 0,15	0,136
Olsen	Y = 1449,44X - 22,38	0,296
Saunder modificado	Y = 12834,64X -303,79	0,397
Egner-Riehm	Y = 3375,04X - 36,28	0,200
pH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + 0,5pCa	Y = 9,00 - 68,34X	-0,444
<u>Experimento invernadero</u>		
Absorción de P	Y = 1542,28X - 22,59	0,287
Materia seca	Y = 237,16X - 0,81	0,175
Rendimiento relativo	Y = 1160,65X + 7,12	0,166

Un valor para el coeficiente de correlación de 0,130 para los fosfatos solubles en cloruro de amonio sorprende por cuanto se esperaría significancia, ya que este tipo de fosfato está debilmente unido al complejo (15), pero por otra parte se puede suponer que tanto los óxidos de hierro como los de aluminio pueden inhibir la liberación de este tipo de fosfato, captándolo en las capas que ellos suelen formar (64). Asi mismo la baja correlación mostrada por las otras formas de P, como la Al-P, P-Ca, P-Fe y orgánico se puede explicar considerando fenómenos de retención de fosfatos observados anteriormente por Fassbender (25) en estos suelos.

Por otra parte, los bajos coeficientes de correlación entre el P inicialmente disponible y el P de equilibración y el P de reserva, sugieren que no es la cinética la que gobierna la disponibilidad de P, con un coeficiente de correlación bajo ( $r = 0,287$ ) el P inicialmente liberado y el absorbido por las plantas no presentan ninguna asociación (ver Figura 4); ellos indica que el P liberado en los primeros minutos de contacto no es el factor que rige la absorción de los iones fosfatos por la planta.

La dispersión de los puntos del diagrama induce a pensar que hay o existen otros factores del suelo que pueden influir en los valores del P inicialmente disponible y que en este estudio no han sido considerados.

Cooke (17) trabajando con suelos de Inglaterra, encontró por su parte alta significancia entre P absorbido por la planta y la tasa inicial de liberación de fosfatos ( $r = 0,82$ ). González (31) en

X10<sup>13</sup>

$$\hat{y}_{1,16} = 1542,28X - 22,59$$

$$r = 0,287$$

P absorbido por planta mg/mac

0

10

20

30

40

50

A (mgP/Kg suelo seco aire x min 1/2) x 10<sup>-3</sup>

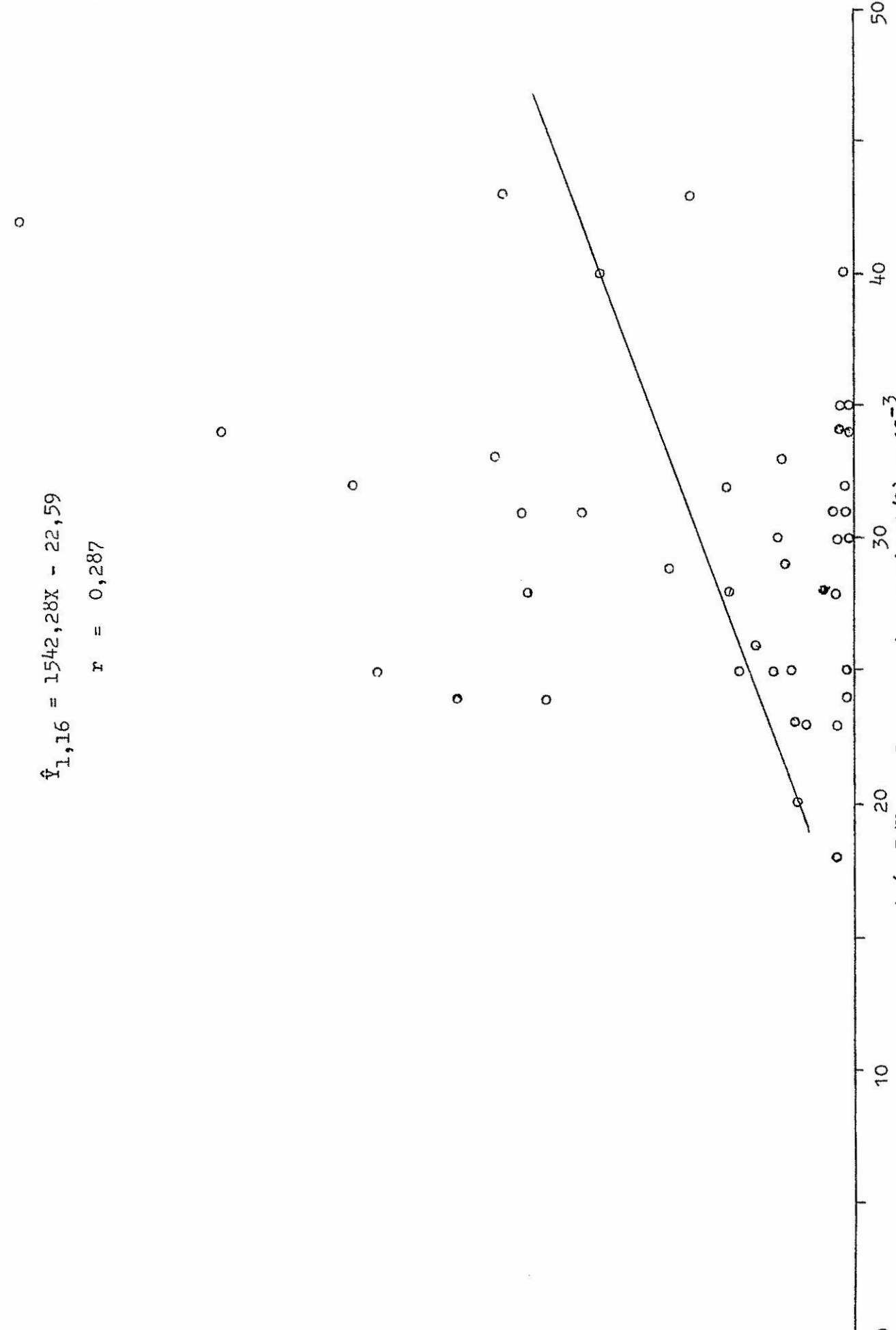


Figura 4. Comparación entre la tasa inicial de liberación de fósforo y el P absorbido por la planta.

suelos derivados de cenizas volcánicas en Chile, usando cebada como planta indicadora para evaluar la capacidad de entrega de fósforo de estos suelos, señala que el fósforo encontrado en las plantas cultivadas en los suelos sin encubar, fueron en general menores que las plantas cultivadas en cuarzo solo, dando un balance de fósforo negativo. Al contrario establece el mismo autor, se observó que los balances de fósforo en las plantas cultivadas en suelos incubados por 30 días, tendieron a hacerse positivos a medida que aumentó la dosis de fósforo agregada, volviéndose negativos nuevamente a los 60 días de incubación, esto indicaría que el estado del fósforo en los suelos está en constante cambio debido a mecanismos complejos y poco estudiados.

Con los métodos de análisis químicos de disponibilidad de P, se obtuvieron igualmente correlaciones muy bajas; parece que en los primeros minutos estos suelos no manifiestan una elevada velocidad en la liberación del P de la fase sólida hacia la fase líquida.

#### 4.1.4. Fósforo de equilibración

Los valores obtenidos para el P equilibración están mostrados en el Cuadro 3.

Se observan valores máximo en el suelo N-9 y mínimos en los suelos N-17 y S-20, con cifras de 91 y 7,5 mgP/Kg suelo respectivamente, y valores promedios de 31,45 mgP/Kg suelo.

Amer et al (1) reportan valores obtenidos con suelos de Estados Unidos que están entre 4,7 y 46,5 ppm; cifras un poco más bajas que las obtenidas en este estudio.

Los coeficientes de correlación de las regresiones lineales calculadas entre el P equilibración (x) y otras variables en estudio se presentan en el Cuadro 5.

Cuadro 5. Coeficientes de correlación y ecuaciones de regresión del P equilibración (x) con otras variables en estudio (y).

Variables	Ecuaciones regresión	r
P reserva	$\hat{Y} = 2,992X + 4,30$	0,986
<u>Formas P</u>		
NH <sub>4</sub> Cl soluble	$\hat{Y} = 0,241X + 0,68$	0,643
P-Al	$\hat{Y} = 2,814X - 6,06$	0,621
P-Fe	$\hat{Y} = 1,025X + 15,49$	0,482
P-Ca	$\hat{Y} = 5,417X + 42,04$	0,678
Orgánico	$\hat{Y} = 2,280X + 342,77$	0,191
<u>Otros Métodos análisis P</u>		
Bray 1	$\hat{Y} = 1,049X - 2,93$	0,493
Mehlich	$\hat{Y} = 1,699X - 9,61$	0,697
Olsen	$\hat{Y} = 0,742X - 2,23$	0,666
Saunders modificado	$\hat{Y} = 3,172X - 18,52$	0,430
Egner-Riehm	$\hat{Y} = 3,270X - 37,87$	0,852
pH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + 0,5pCa	$\hat{Y} = 7,48 - 0,017X$	-0,499
<u>Exp. Invernadero</u>		
Absorción de P	$\hat{Y} = 1,138X - 12,12$	0,930
Materia seca	$\hat{Y} = 0,255X - 0,092$	0,831
Rendimiento relativo	$\hat{Y} = 1,380X - 1,46$	0,868

Considerando a todos los cuarenta suelos estudiados, la fracción P equilibración muestra un valor del coeficiente de correlación altamente significativo ( $r = 0,930$ ) con la absorción de P por la planta (ver Fig. 5).

La recta de regresión calculada está representada por la ecuación

$$Y = 1,138X - 12,12$$

Este valor del coeficiente de correlación obtenido, refuerza el criterio de que el P equilibración es un buen índice para medir el fósforo absorbido por un cultivo.

Lo anteriormente expuesto está de acuerdo con lo obtenido por Gunary y Sutton (33) estudiando suelos de Inglaterra. Estos autores (33) utilizando  $\log [P]$  como medida de intensidad, encuentran alta correlación entre este parámetro y el fosfato absorbido por ryegrass y la capacidad de mostrada por suelos de Inglaterra, lo cual está de acuerdo con lo obtenido en el presente estudio.

La materia seca y el rendimiento relativo muestran igualmente valores de coeficientes de correlación altos  $r = 0,831$  y  $0,868$  respectivamente.

Estos valores encontrados para las variables arriba señaladas, dejan en claro que, el P equilibración rige en gran medida la disponibilidad de los fosfatos en la solución edáfica, evaluando también en alta proporción el método de extracción utilizado.

Las altas correlaciones encontradas demuestran que la cantidad de fosfato del suelo extraída por una resina de intercambio aniónico,

$$\hat{y}_{3,16} = 1,138x - 12,12$$

$$r = 0,930$$

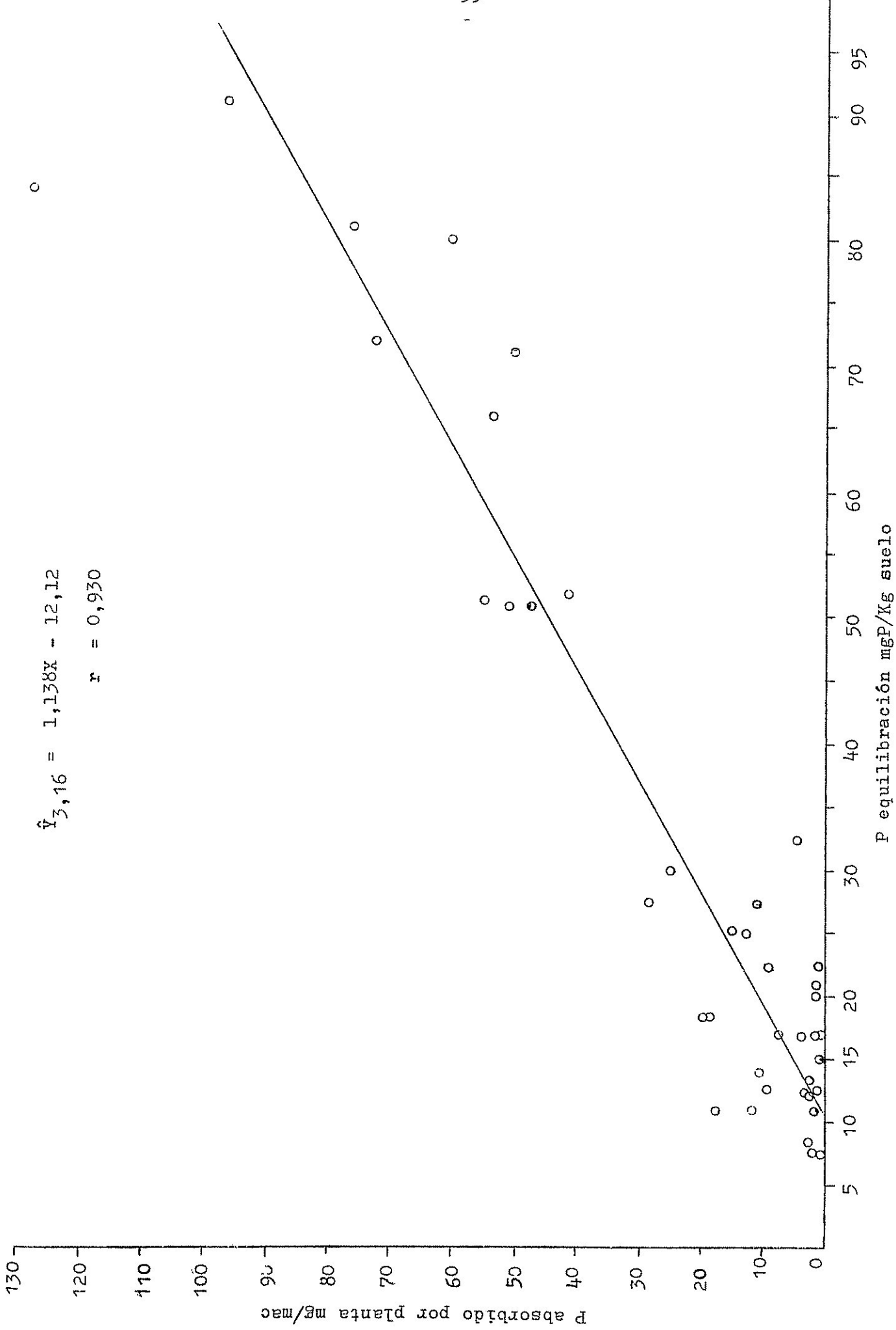


Figura 5. Comparación entre el fósforo absorbido por la planta de tomate y el absorbido por la resina.



se puede tomar como un índice para la medida del fosfato tomado por la planta.

Estos resultados fueron obtenidos en experimentos de macetas, bajo condiciones más controladas que en el campo. En particular, es posible decir de un experimento en macetas, que la cantidad medida de fosfato que absorbe el cultivo, es extraída de una cantidad conocida de suelo. En el campo la situación es más compleja, ya que la cantidad de suelo explorada por una raíz es desconocida.

Correlaciones muy semejantes han encontrado con suelos de Inglaterra ( $r = 0,82$ ) Cooke y Hislop (17); Gunary y Sutton informan de un coeficiente de  $r = 0,703$  (33). Moser et al. (55) en Estados Unidos, Du Plessis y Burger (20) en Africa del Sur también encontraron coeficientes de correlación muy elevados.

Balardi et al. (3) realizan estudios sobre los mismos suelos y llegan a la conclusión de que el método que mejores resultados da es el de Egner-Riehm y establece una escala de importancia así: Egner-Riehm > Olsen > Bray > Mehlich > Saunder.

El P equilibración muestra un coeficiente altamente significativo ( $r = 0,930$ ) con el P absorbido por las plantas, comparable al valor del método de Egner-Riehm (0,933); pero superior a Mehlich ( $r = 0,818$ ), Olsen ( $r = 0,792$ ), Bray 1 ( $r = 0,534$ ), Saunder modificado ( $r = 0,396$ ) y potenciales químicos (0,067). Esto nos indica que la medida del P equilibración es útil para medir el P disponible en el suelo.

Van Diest et al. (74) estudiando setenta suelos de Estados Uni-

dos, tanto ácidos como alcalinos, llega a una conclusión similar cuando compara el método de la resina con el de Bray y Kurtz. Señala el mismo autor que el método de la resina abre una gran posibilidad de ser utilizada prácticamente, para extraer tanto la forma  $H_2PO_4^-$  como la  $HPO_4^{=}$  y establecer una ecuación adecuada de predicción que reduzca o elimine la necesidad de calibraciones separadas para suelos que difieran en cuanto al valor de pH.

Asimismo las formas de fósforo que presentan altos coeficientes de correlación son los de fosfatos de calcio, fosfato soluble en cloruro de amonio y los fosfatos de aluminio con valores de r de 0,678, 0,643, 0,621 respectivamente.

De aquí se deriva que la fracción que mayor contribución da a la solución del suelo, está constituida por fosfatos cálcicos, seguida por fosfatos solubles en cloruro de amonio.

Los fosfatos de aluminio contribuyen en menor grado. Estos valores son comparables a los obtenidos por Du Plessis y Burger (20) en Sur Africa con suelos tropicales, ellos encontraron que las fracciones que mejor correlacionan con el método de la resina son  $Fe-P > Al-P > Ca-P$ .

González (31) encontró en suelos derivados de cenizas volcánicas de Chile una correlación significativa al nivel de 0,1 entre el fósforo unido al hierro y el P equilibración.

Con relación a los métodos de análisis se observa que se puede establecer una escala de significancia en sentido descendente así: Egner-Riehm > Mehlich > Olsen con valores de r de 0,852, 0,697 y 0,666 respectivamente

Resultados similares estudiando otros métodos y el de la resina han sido reportados por Du Plessis y Burger (20) estudiando suelos de Africa del Sur.

El P equilibración muestra una correlación negativa con el potencial químico del fosfato cálcico con un valor de  $r = -0,499$ . Esto se explica por la definición misma de la variable (potencial) en consideración.

#### 4.1.5. Fósforo de reserva

Los valores obtenidos para el P de reserva están mostrados en el Cuadro 3.

Se observa un valor máximo en el suelo N-9 y un mínimo en el suelo N-17 con cifras de 306 y 27,5 mgP/Kg y valores promedios de 98,40 mg P/Kg suelo.

Este parámetro es evaluado realizando cinco desorciones de equilibración (18 horas) sucesivas a una misma muestra de suelo. Su valor numérico es el resultado de la suma de los valores de P obtenidos a lo largo de las desorciones sucesivas y es expresado como mgP/Kg suelo (ver Cuadro 3).

Este P de reserva representaría la cantidad de P que el suelo puede reponer a la solución edáfica cuando la concentración disminuye debido a la absorción por la planta.

Van Diest et al (74) estudiando suelos alcalinos y ácidos de Estados Unidos encuentra valores entre 2,1 y 80,1 ppm en los ácidos y 1,5 a 133,4 ppm en los alcalinos.

Como se ve los valores difieren bastante, siendo las cifras obtenidas en el presente estudio superiores a las establecidas por Van Diest en su trabajo; indicaría esto una mayor reserva de fosfato en los suelos en estudio.

Los valores de P reserva contra P absorbido por la planta, teniendo en cuenta los cuarenta suelos en estudio, se han representado gráficamente en la Figura 6. Existe como se observa una correlación altamente significativa entre estas variables con  $r = 0,951$ ; la recta de regresión lineal está representada por la ecuación.

$$\hat{Y} = 0,384X - 14,11$$

De aquí se deduce que el P reserva se puede tomar también como un buen índice de medida del fosfato que es liberado a la solución y es absorbido por la planta. Se hace evidente la eficiencia de extracción de la resina.

El P equilibración ( $r = 0,930$ ) y el P reserva ( $r = 0,951$ ), señalan alta significancia con el P absorbido por las plantas; ambos entonces se pueden tomar como buenos índices de medida del P disponible en el suelo, sin embargo, a pesar de suponer más trabajos realizar desorciones sucesivas para medir el parámetro capacidad se gana en cuanto a la posibilidad de predicción, ya que como se observa supera al valor de ( $r = 0,933$ ) de Egner-Riehm.

En el Cuadro 6 se presentan los valores de los coeficientes de correlación y ecuaciones de regresión lineal calculadas entre el P de reserva (x) con otras variables (y) en estudio.

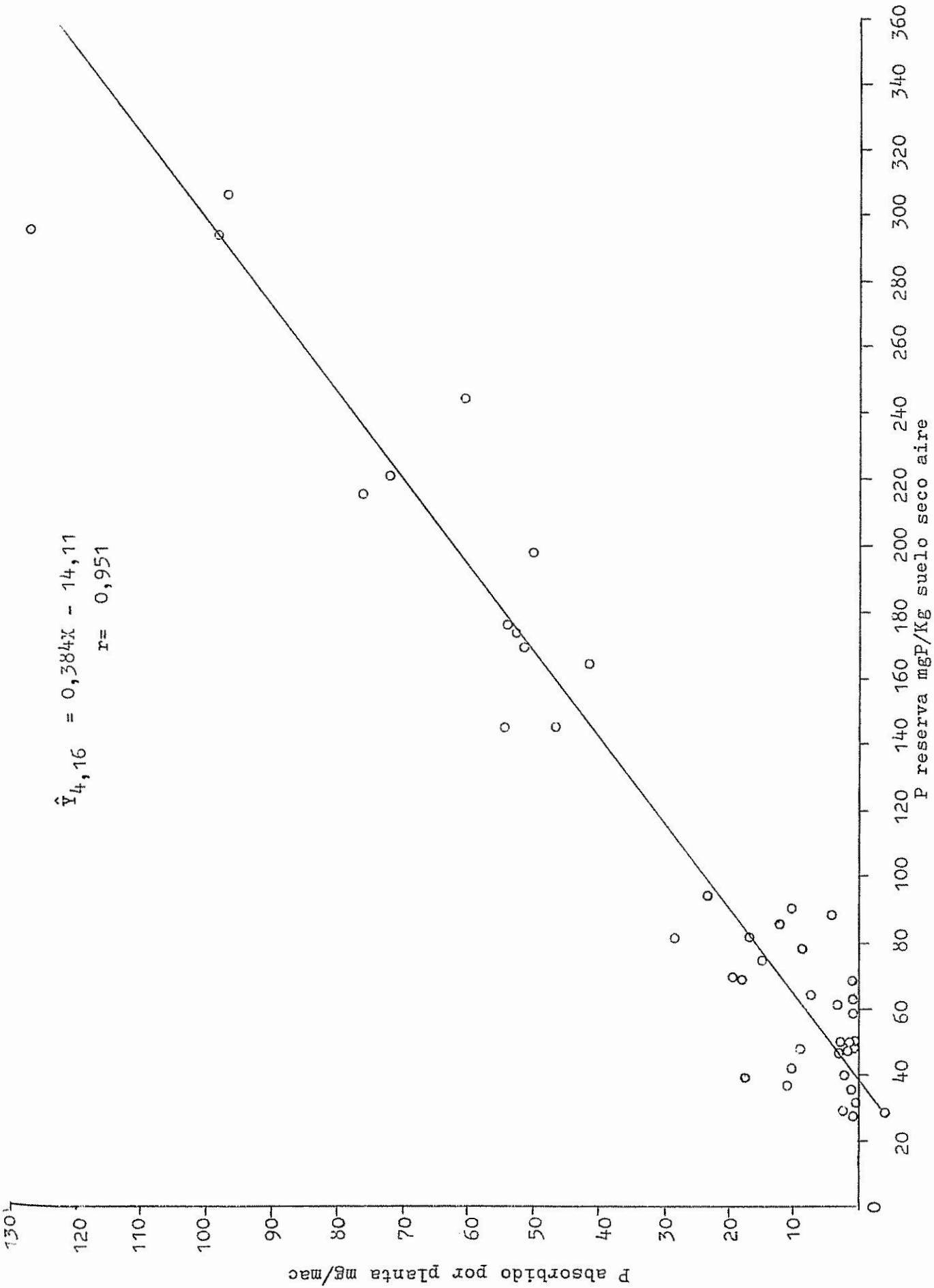


Figura 6. Comparación entre el P absorbido por la planta de tomate y el P extraído por la resina en cinco desorciones sucesivas.

Cuadro 6. Coeficientes de correlación y ecuaciones de regresión entre el P reserva (x) con otras variables en estudio (y).

VARIABLES	Ecuaciones regresión	r
<u>Formas de P</u>		
NH <sub>4</sub> Cl soluble	$\hat{Y} = 0,080X + 0,383$	0,649
P-Al	$\hat{Y} = 0,932X - 927$	0,624
P-Fe	$\hat{Y} = 0,345X + 13,78$	0,492
P-Ca	$\hat{Y} = 1,781X + 37,15$	0,676
Orgánico	$\hat{Y} = 0,803X + 335,46$	0,204
<u>Otros métodos análisis P</u>		
Bray 1	$\hat{Y} = 0,366X - 5,96$	0,522
Mehlich	$\hat{Y} = 0,596X - 14,82$	0,741
Olsen	$\hat{Y} = 0,258X - 4,28$	0,704
Saunders modificado	$\hat{Y} = 0,949X - 11,14$	0,391
Egner-Riehm	$\hat{Y} = 1,123X - 45,53$	0,887
pH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + 0,5pCa	$\hat{Y} = 7,51 - 0,005X$	-0,491
<u>Exp. Invernadero</u>		
Absorción de P	$\hat{Y} = 0,384X - 14,11$	0,951
Materia seca	$\hat{Y} = 0,084X - 0,34$	0,825
Rendimiento relativo	$\hat{Y} = 0,453X - 2,64$	0,863

Las formas de P que mejor correlacionan son: los fosfatos de calcio, los solubles en cloruro de amonio, los de aluminio y los de hierro con valores de r de 0,676, 0,649, 0,624 y 0,492 respectivamente.

El potencial fosfato cálcico correlaciona negativamente con P reserva, mostrando un valor de ( $r = -0,491$ ). El signo negativo se explica por la naturaleza de la definición de potencial.

Esto está directamente relacionado con lo establecido por Fassbender (24) estudiando los mismos suelos, en relación al contenido de fosfato de calcio presente en ellos.

Fassbender (24) discrimina los suelos estudiados en su trabajo de acuerdo a la predominancia tanto de fosfato de calcio como de fosfato de hierro.

Consideraciones similares establecen Du Plessis y Burger (20) con suelos tropicales de Africa del Sur.

En los suelos en estudio en base a las correlaciones encontradas se deduce que una gran cantidad de fosfatos de cálcicos debe existir en la fase sólida del complejo.

Estudiando el Cuadro 6 se observa que los métodos de análisis que correlacionan mejor con el P de reserva son en orden de importancia Egner-Riehm > Mehlich > Olsen > Bray > Saunder modificado.

Es conveniente señalar aquí algunas ventajas presentadas por el método de las resinas de intercambio iónico, ellas son: la ausencia de un solvente químico excluye el deterioro del suelo, la posibilidad de analizar una amplia gama de tipos de suelos, una

reproducción más exacta del mecanismo de extracción del fósforo por la raíz y la eliminación de adsorción secundaria por los iones fosfatos durante la extracción.

El P equilibración y el P reserva como se observa en la Figura 7, muestran una gran asociación ( $r = 0,986$ ). Se ve que por cada unidad de aumento en P equilibración se produce un aumento de un tercio aproximadamente en el P reserva, indicando el descenso en la liberación de P en los suelos. Por otro lado el alto coeficiente indica que no existe gran variabilidad en los suelos estudiados.

Según Fassbender et al ( ) en los suelos más deficientes en P el fósforo absorbido por la planta no pasó de 5 mg/maceta y las plantas indicadoras de tomate mostraron un crecimiento muy incipiente, síntomas extremas, calificándose el nivel de disponibilidad como muy bajo. Como se observa en el Cuadro 7 esto equivale a un valor de P de equilibración de  $< 15$  mg/Kg y de P de reserva de  $< 44$  mg/Kg. Suelos con un nivel adecuado de disponibilidad de P presentaron valores de P equilibración  $> 37$  mg/Kg y de P de reserva  $> 116$ . Estos datos preliminares de disponibilidad de P utilizando valores obtenidos con resinas deben ser comprobados en condiciones de campo.

Las consideraciones establecidas en los párrafos precedentes permiten señalar la conveniencia del uso del método de la resina de intercambio para evaluar la disponibilidad de fosfatos; cabe indicar aquí que es el P de reserva el parámetro que mejor mide la disponibilidad de P en los suelos estudiados.



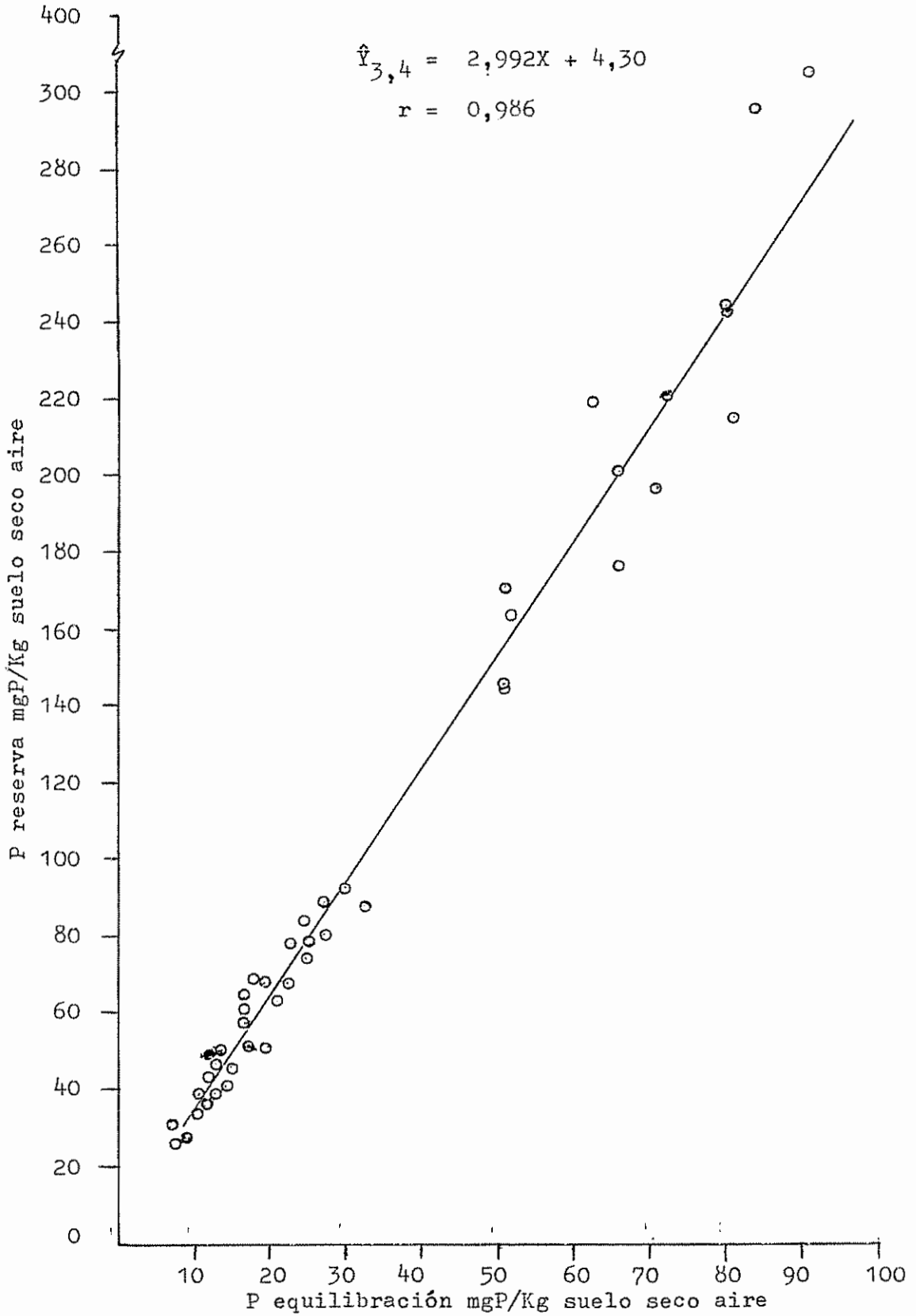


Figura 7. Comparación entre los parámetros P equilibración y P reserva en los suelos estudiados.

Cuadro 7. Niveles de disponibilidad de P de acuerdo a la absorción de P por la planta.

Nivel	Síntoma	P absorbido por planta mg/maceta	Rango para los valores de	
			P equilibración mg P/Kg suelo	P reserva
Muy bajo	Extrema	> 5	> 15	44
Bajo	Moderado	5 - 15	15 - 25	15 - 78
Medio	Posible	15 - 30	25 - 37	78 -116
Adecuado	Ninguna	> 30	> 37	> 116

## CONCLUSIONES

Los trabajos realizados sobre el uso de resinas de intercambio para determinar la disponibilidad de fosfatos en suelos de América Central conducen a las siguientes conclusiones:

1. Cuando se utilizan períodos de tiempos cortos en la extracción del P disponible con resina de intercambio, la tasa inicial de liberación de P obtenida no correlaciona significativamente con la absorción de fósforo por las plantas.
2. El P de equilibración determinado a 18 horas de contacto como parámetro de intensidad, presentó una correlación altamente significativa ( $r = 0,930$ ) con la absorción de P por las plantas, siendo una buena medida de la disponibilidad de P para los suelos estudiados.
3. La bondad del método para determinar el P disponible utilizando una resina de intercambio iónico es comparable al método de Egner-Riehm y ellos superan a los otros métodos químicos de análisis usados Mehlich, Olsen, Bray 1, Saunder modificado y potenciales químicos ( $pH_2PO_4 + 0,5pCa$ ).
4. El P reserva como factor de capacidad determinado como la suma de cinco equilibraciones sucesivas presentó una correlación aún mayor ( $r = 0,951$ ). Este parámetro supera la predicción de todos los utilizados.
5. Los parámetros de intensidad y capacidad correlacionan significativamente con los fosfatos solubles en  $NH_4Cl$ , cálcicos de los suelos estudiados. La asociación con los fosfatos de hierro y aluminio es menor.

## RESUMEN

Este trabajo se realizó en el IICA-CEI, Turrialba, Costa Rica con el objeto de estudiar diferentes aspectos de la adsorción de fosfatos por una resina de intercambio aniónica Dowex 21K. La resina adsorbió cuantitativamente pequeñas cantidades de P de la solución. Cuando 1 gr de suelo o de una sal de P se agita continuamente con 1 gr de resina en 200 ml de agua, la adsorción de P por la resina es mayor que el 98 por ciento y es controlada por la tasa de liberación de P de la fase sólida.

Para analizar la disponibilidad de fosfatos en cuarenta suelos de América Central se hicieron las siguientes determinaciones:

- 1) P inicialmente disponible
- 2) P de equilibración
- 3) P de reserva

El criterio cinético utilizado para evaluar la dinámica del P en los primeros treinta minutos de reacción, condujo a la conclusión que el P inicialmente disponible, no es buen índice para medir el fosfatos absorbido por la planta.

En el grupo de los cuarenta suelos estudiados, la correlación entre P absorbido por la resina en 18 horas de equilibración y el P absorbido por las plantas de tomate creciendo en el invernadero fue de 0,930<sup>++</sup>; así mismo la correlación encontrada entre P reserva medido como la suma de cinco equilibraciones sucesivas y el P absorbido por las plantas fue de 0,951<sup>++</sup>.

Se encontró que tanto el P equilibración como el P reserva son los parámetros más significativos para evaluar la disponibilidad del P en el suelo.

Las correlaciones correspondientes entre los otros métodos de análisis y el de la resina, indican que éste los supera en la evaluación del P disponible en el suelo.

## SUMMARY

This study was undertaken at IICA-CEI, Turrialba, Costa Rica. The objective was to evaluate the use of anion exchange resin (Dowex 21K) as a index of P availability.

Resin adsorbed quantitatively small amounts of P from the solution. When 1 g of soil or phosphate salt was shaken continuously with 1 g of resin with 200 ml of H<sub>2</sub>O, the recovery of P by the resin was higher than 98%.

In the soil the adsorption capacity is controlled by the rate of P release from the solid phase.

In order to analyse the P availability in 40 soils of Central America following determinations were undertaken:

- 1) initially available P (shaken 30')
- 2) equilibration P (shaken 18 hrs)
- 3) reserva P (5 successive extractions)

According to the kinetical criteria used to evaluate the dynamics of P during the first 30 minutes of contact of the soils with the resin, allowed to conclude that P initially available is not a good index to measure the P absorbed by the plant.

For a group of 40 soils considered, the correlation between P adsorbed by the resin during 18 hours equilibration and the P absorbed by the tomato plants was 0,930<sup>++</sup>, the correlation between reserve P measured by 5 successive equilibrations and absorbed P by

the plants was 0,951<sup>++</sup>.

It was concluded that equilibration P and reserve P are the most significant parameters to evaluate the availability of P in the soils. Higher correlations obtained for resin method as compared with other chemical procedures indicating that resin is better for the evaluation of P available in the soil.

LITERATURA CITADA

1. AMER, F. et al. Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and  $^{32}$ -P equilibration. *Plant and Soil* 6:391-408. 1955.
2. ASLYNG, H. C. The lime and phosphate potentials of soils; the solubility and availability of phosphates. *Royal Veterinary Agriculture College. Copenhagen, Yearbook 1959.* pp. 1-50. (Original no consultado; citado por Fassbender, H. W. *Química de Suelos. IICA. Turrialba.* 266 p.)
- 3.
3. BALERDI, F., MÜLLER, L. y FASSBENDER, H. W. Estudio del fósforo en suelos de América Central. III. Comparación de cinco métodos químicos de análisis de fósforo disponible. *Turrialba* 18(4):348-360. 1968.
4. BARROW, N. J. Phosphorus in soil organic matter. *Soils and Fertilizers* 24(3):169-173. 1961.
5. \_\_\_\_\_, OZANNE, P. G. y SHAW, T. C. Nutrient potential and capacity. I. *Australian Journal Agriculture Research* 16: 61-76. 1965.
6. \_\_\_\_\_. Relationship between uptake of phosphorus by plants and the phosphorus potential and buffering capacity of the soil - an attempt to test Schofield's hypothesis. *Soil Science* 104:99-105. 1967.
7. BAUWIN, G. R. y TYNER, E. H. The nature of reductant-soluble phosphorus in soils and soil concretions. *Soil Science Society of America Proceedings* 21(3):250-257. 1957.
8. BECKETT, P. H. T. y WHITE, R. E. Studies on the phosphate potential of soils. III. The pool of labile inorganic phosphate. *Plant and Soil* 21:253-282. 1964.
9. BLACK, C. A. y GORING, C. A. I. Organic phosphorus in soils. In Pierre W. H. y Norman, A. G., eds. *Soil and Fertilizers phosphorus.* New York. Academic Press. 1953. pp. 123-152.
10. BORNEMISZA, E. El fósforo orgánico en suelos tropicales. *Turrialba* 16(1):33-38. 1966.
11. BOYD, G. E., ADAMSON, A. W. y MYERS, J. S. JR. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic Zeolites. II. Kinetics. *Journal of the American Chemical Society* 69(11):2836-2848. 1947.



12. BOYD, G. E., SCHUBERT, J. y ADAMSON, A. W. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic Zeolites I. Ion exchange equilibria. Journal of the American Chemical Society 69(11):2818-2829. 1947.
- 12a. BRAY, R. H. y KURTZ, L. T. Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils. Soil Science 59(1):39-45. 1945.
13. BRITISH DRUG HOUSES. Ion exchange resins. 4th ed. Poole, England, Laboratory Chemical Division. s.f. 64 p.
14. CHANG, S. C. y JACKSON, M. L. Solubility product of iron phosphate. Soil Science Society of America Proceedings 21(2):265-269. 1957.
15. \_\_\_\_\_ y JACKSON, M. L. Soil phosphorus fractions in some representative soils. Journal of Soil Science 9(1): 109-119. 1958.
16. CLARK, J. S. y PEECH, M. Solubility criteria for the existence of calcium and aluminum phosphates in soils. Soil Science Society of America Proceedings 19(2):171-174. 1955.
17. COOKE, I. J. A kinetic approach to the description of soil phosphate status. Journal of Soil Science 17:56-64. 1966.
18. \_\_\_\_\_ y HISLOP, J. Use of anion exchange resin for the assessment of available soil phosphate. Soil Science 96(5):308-312. 1963.
19. DEAN, L. A. An attempted fractionation of the soil phosphorus. Journal of Agricultural Science 28(2):234-246. 1938.
20. DU PLESSIS, S. F. y DU. T. BURGER, R. The availability of different phosphate fractions. South African Journal Agriculture Science 9:331-340. 1966.
21. FASSBENDER, H. W. Descripción físico-química del sistema fertilizante fosfatado suelo-planta. Turrialba 16(3): 237-246. 1966.
22. \_\_\_\_\_. Conceptos físico-químicos en la interpretación del sistema suelo-planta. Presentado al Congreso Latinoamericano de Química 10°. San José, Costa Rica. 1960. Turrialba, IICA. 1969. 34 p. (mimeo).
23. \_\_\_\_\_. Fósforo. In Química de Suelos. Turrialba, IICA. 1968. pp. 221-252. (mimeo).

24. FASSBENDER, H. W., MÜLLER, L. y BALERDI, F. Estudio del fósforo en suelos de América Central. II. Formas y su relación con las plantas. Turrialba 18(4):333-347. 1968.
25. \_\_\_\_\_. Estudio del fósforo en suelos de América Central. IV. Capacidad de fijación de fósforo y su relación con características edáficas. Turrialba 19(4):497-505. 1969.
26. FIEDLER, H. J. et al. Die untersuchung der Böden, Dresden, Verlag T. Steinkopf, 1965. v. 2, 225 p.
27. FRIED, M. "E", "L" y "A" values. In International Congress of Soil Science, 8th, Bucarest, 1964. Transactions. Bucarest, Academy of the Socialist Republic of Romania, 1965? v. 4, pp. 29-39.
28. \_\_\_\_\_ y BIRCH, H. F. Phosphate responses in relation to soil test and organic phosphorus. Journal of Agricultural Science 54:341-347. 1960.
29. \_\_\_\_\_ y BROESHART, H. The soil plant system in relation to inorganic nutrition. London, Academic Press, 1967. 358 p.
30. \_\_\_\_\_ y DEAN, L. A. Phosphate retention by iron and aluminum in cation exchange systems. Soil Science Society of America Proceedings 19(2):143-147. 1955.
31. GONZALEZ, G. Dinámica del fósforo en suelos Trumaos. Relación entre fracciones y su disponibilidad. Tesis Quim. Farm. Santiago, Universidad de Chile, s.f. pag.var.
32. GREGOR, H. P. A general thermodynamic theory of ion exchange processes. Journal of the American Chemical Society 70(3):1293. 1948.
33. GUNARY, D. y SUTTON, C. D. Soils factors affecting plant uptake of phosphate. Journal of Soil Science 18(1): 167-173. 1967.
34. HELFFERICH, F. Ion exchange. New York, Mc Graw Hill, 1962. 624 p.
35. HENWALL, J. B. The fixation of phosphorus by soils. Advances in Agronomy 9:95-112. 1957.
36. HISLOP, J. y COOKE, I. J. Anion exchange resin as a means of assessing soil phosphate status: a laboratory technique. Soil Science 105(1):8-11. 1968.

37. HUTCHINSON, E. Química física. Trad. del Inglés por J. M. Orza Segade. México, D. F., Editorial Alhambra, 1965. 701 p.
38. JACKSON, M. L. Chemical composition of soils. In Bear, F. E. ed. Chemistry of the soil. 2nd ed. New York, Reinhold, 1964. pp. 71-144.
39. KATZIN, L. I. y GEBERT, E. Absorption of inorganic salts from organic solvents onto anion exchange resins. Journal of the American Chemical Society 75(4):801-803. 1953.
40. KUNIN, R. y MYERS, R. The anion exchange equilibria in an anion exchange resin. Journal of the American Chemical Society 69(11):2874-2878. 1947.
41. LARSEN, S. The use of  $^{32}\text{P}$  in studies on uptake of phosphorus by plants. Plant and Soil 4:1-10. 1952.
42. \_\_\_\_\_. Soil phosphorus. Advances in Agronomy 19:151-210. 1967.
43. LEHR, J. R. y BROWN, W. E. Calcium phosphate fertilizers. II. A petrographic study of their alteration in soils. Soil Science Society of America Proceedings 22(1):29-32. 1958.
44. \_\_\_\_\_, BROWN, W. E. y BROWN, E. H. Chemical behavior of monocalcium phosphate monohydrate in soils. Soil Science Society of America Proceedings 23(3):3-7. 1959.
45. LE MARE, P. H. Observations on the phosphate potential of some tropical soils. In International Congress of Soil Science 7<sup>th</sup>, Madison, 1960. Transactions. Amsterdam, Elsevier, 1961. v. 3, pp. 600-611.
46. LINDSAY, W. L. y MORENO, E. L. Phosphate equilibria in soils. Soil Science Society of America Proceedings 24:177-182. 1960.
47. \_\_\_\_\_ y STEPHENSON, H. F. Nature of the reaction of monocalcium phosphate monohydrate in soils. I. The solutions that reacts with the soil. Soil Science Society of America Proceedings 23(3):12-17. 1959.
48. \_\_\_\_\_ y STEPHENSON, H. F. Nature of the phosphate of monocalcium phosphate monohydrate in soils. IV. Repeated reactions with metastable triple point solutions. Soil Science Society of America Proceedings 23(6):440-445. 1959.

49. LOW, P. F. y BLACK, C. A. Reactions of phosphate with kaolinite. *Soil Science* 70(4):273-290. 1950.
50. MCAULIFFE, C. D. et al. Exchange reaction between phosphates and soil: hydroxylic surfaces of soil minerals. *Soil Science Society of America Proceedings* 12:119-123. 1947
51. MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na y NH<sub>4</sub> by the North Carolina soil test laboratory. Raleigh, North Carolina. s.c. 1953. s.p. (mimeo)
52. MULJADI, D., POSNER, A. M. y QUIRK, U. P. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudo-boehmite. I. The isotherms and the effect of pH on adsorption. *Journal of Soil Science* 17(2):212-247. 1966.
53. MÜLLER, L. et al. Estudio del fósforo en suelos de América Central. I. Ubicación, características físicas y químicas de los suelos estudiados. *Turrialba* 18(4):319-332. 1968.
54. MORTENSEN, J. L. y HINES, F. L. Soil organic matter. In Bear, F. E. ed. *Chemistry of the soil*. 2nd ed. New York, Reinhold. 1964. pp. 206-241.
55. MOSER, U. S., SUTHERLAND, W. H. y BLACK, C. A. Evaluation of laboratory indexes of absorption of soil phosphorus by plants. I. *Plant and Soil* 10:356-374. 1959.
56. NACHOD, F. C. y WOOD, F. The reaction velocity of ion exchange. II. *Journal of the American Chemical Society* 67(4):629-631. 1945.
57. NYE, P. H. y BERTHEUX, M. H. The distribution of phosphorus in forest and savannah soils of the Gold Coast and its agricultural significance. *Journal of Agricultural Science* 49:141-159. 1957.
58. OLSEN, S. R. y WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Science Society of America Proceedings* 21(2):14--149. 1957.
59. \_\_\_\_\_ et al. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. U. S. Department of Agriculture. Circular nº 939. 1954. 19 p.
60. \_\_\_\_\_ et al. Phosphorus. In Black, C. A., ed. *Methods of soil analysis*. Madison, Wisconsin. American Society of Agronomy, 1965. pp. 1035-1049.

61. PAULEY, J. L. Prediction of cation exchange equilibria. *Journal of the American Chemical Society* 76(5):1422-1425. 1954.
62. RAMAMOORTHY, B. y SUBRAMANIAN, T. R. Phosphate potential and phosphate ion activity in soils with special reference to phosphate availability. In International Congress of Soil Science 7th, Madison, 1960. Transactions. Amsterdam, Elsevier, 1961. v. 3, pp. 590-599.
63. REINCHENBERG, D. Properties of ion exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. *Journal of the American Chemical Society* 75(3):589-597. 1953.
64. RUSSELL, E. J. y RUSSELL, E. W. Las condiciones del suelo y el crecimiento de las plantas. Trad. 9a. edición inglesa por Gaspar González y González. Madrid, Aguilar, 1968. 801 p.
65. SALMON, J. E. y HALE, D. K. Ion exchange, a laboratory manual. London, Butterworths Scientific Publications, 1959. 136 p.
66. SALMON, R. C. Relations between intensity level and quantity of soil phosphate and its availability. *Soil Science* 101:450-454. 1966.
67. SAUNDER, D. H. Determination of available phosphorus in tropical soils by extraction with sodium hydroxide. *Soil Science* 82:457-463. 1956.
68. \_\_\_\_\_ y METELERKAMP, H. R. Use of an anion exchange resin for determination of available soil phosphorus. In International Society of Soil Science, Palmerston, New Zealand, 1962. Transactions. Lower Hutt, New Zealand, International Soil Conference, 1963? pp. 847-849.
69. SCHOFIELD, R. K. Can a precise meaning be given to "available" soil phosphorus? *Soil and Fertilizers* 18:373-375. 1955.
70. THOMPSON, E. J. et al. Evaluation of laboratory indexes of absorption of soil phosphorus by plants. II. Plant and Soil 13:28-38. 1960.
71. TURNER, R. C. y RICE, H. M. Role of the fluoride ion in release of phosphate adsorbed by aluminum and iron hydroxides. *Soil Science* 74(2):141-148. 1952.

72. ULRICH, B. Boden und Pflanze. Ihre wechselbeziehungen in physikalisch-chemischer Betrachtung. Stuttgart. F. Enke. 1960. 114 p.
73. \_\_\_\_\_ y KHANNA, P. K. Schofield'sche potentiale und phosphatformen in Boden. Geoderma 2:65-78. 1969.
74. VAN DIEST, A. et al. Test of two methods for measuring a labile fraction of inorganic phosphorus in soils. Soil Science Society of America Proceedings 24(6):498-502. 1960.
75. WIKLANDER, L. Kinetics of phosphate exchange in soil. Annual Royal Agriculture College Sweden 17:407-429. 1950.
76. WILLIAMS, E. G. Effects of acid treatment of soils on phosphate availability and solubility. Journal of Soil Science 2(1):110-117. 1951.
77. \_\_\_\_\_ y SAUNDERS, W. M. H. Distribution of phosphorus in profile and particle size fractions of some Scottish soils. Journal of Soil Science 7(1):90-108. 1956.

A P E N D I C E S

Explicación de los términos de la ecuación  $P = A \sqrt{t} + b$ .

P = cantidad de fosfato liberado en el tiempo t

A = tasa inicial de liberación de fósforo

b = concentración inicial de fosfatos en la solución equilibrada.

t = tiempo de reacción.



Cuadro 1. P extraído en mgP/1 gr suelo en los tiempos indicados.

SUELOS	T I E M P O MIN				
	2'	5'	10'	20'	30'
N - 5 (1)	0,0135	0,0480	0,125	0,365	0,715
N - 6 (2)	0,0155	0,0365	0,180	0,410	0,840
N - 7 (3)	0,0210	0,0620	0,210	0,490	0,880
N - 8 (4)	0,0205	0,0560	0,230	0,560	0,900
N - 9 (5)	0,0200	0,0710	0,300	0,640	0,960
N - 18 (6)	0,0125	0,0320	0,160	0,380	0,655
N - 21 (7)	0,0180	0,0540	0,190	0,430	0,695
N - 22 (8)	0,0120	0,0325	0,120	0,480	0,840
G - 7 (9)	0,0145	0,0440	0,210	0,515	0,860
G - 11 (10)	0,0160	0,0385	0,150	0,340	0,700
G - 17 (11)	0,0120	0,0325	0,225	0,500	0,820
S - 7 (12)	0,0150	0,0400	0,275	0,560	0,890
S - 25 (13)	0,0130	0,0395	0,245	0,580	0,940
H - 8 (14)	0,0130	0,0450	0,190	0,440	0,710
CR - 7 (15)	0,0130	0,0365	0,200	0,480	0,780
CR - 33 (16)	0,0140	0,0375	0,285	0,590	0,920
CR - 42 (17)	0,0140	0,0375	0,180	0,410	0,720
CR - 47 (18)	0,0090	0,0230	0,115	0,290	0,680
CR - 66 (19)	0,0095	0,0225	0,130	0,470	0,790
CR - 68 (20)	0,0115	0,0310	0,190	0,370	0,740

$\text{mgP/1 gr suelo} / \text{tiempo} = \text{Unidades}$

Los datos son valores promedios de dos repeticiones.

Cont. Cuadro 1

SUELOS	T I E M P O MIN				
	2'	5'	10'	20'	30'
N - 17 (21)	0,0200	0,0605	0,300	0,600	0,960
N - 23 (22)	0,0180	0,0580	0,360	0,760	1,160
G - 1 (23)	0,0110	0,0340	0,185	0,500	0,900
G - 2 (24)	0,0100	0,0300	0,245	0,520	0,820
G - 3 (25)	0,0140	0,0400	0,300	0,640	0,960
G - 4 (26)	0,0215	0,0680	0,260	0,535	0,840
G - 5 (27)	0,0220	0,0780	0,370	0,750	1,100
G - 6 (28)	0,0130	0,0130	0,042	0,300	0,955
G - 8 (29)	0,0180	0,0600	0,220	0,465	0,890
G - 10 (30)	0,0170	0,0580	0,235	0,480	0,780
G - 21 (31)	0,0120	0,0360	0,180	0,420	0,690
G - 28 (32)	0,0100	0,0280	0,130	0,360	0,630
G - 31 (33)	0,0130	0,0395	0,195	0,400	0,640
S - 2 (34)	0,0150	0,0480	0,200	0,460	0,930
S - 20 (35)	0,0105	0,0320	0,140	0,380	0,660
H - 12 (36)	0,0090	0,0270	0,130	0,300	0,510
H - 15 (37)	0,0140	0,0440	0,195	0,480	0,770
CR - 8 (38)	0,0235	0,0780	0,380	0,760	1,200
CR - 44 (39)	0,0260	0,0830	0,400	0,880	1,165
CR - 55 (40)	0,0150	0,0425	0,210	0,470	0,780

Unidades: mgP/1 gr suelo/tiempo.

Cuadro 2. Ecuaciones que rigen la cantidad de fosfato liberado utilizando la ecuación  $P = A \sqrt{t} + b$ .

SUELOS	E c u a c i o n e s		r = coeficiente correlación
N - 5	P = 0,025030	$\sqrt{t}$ -0,082101	0,986802
N - 6	P = 0,029282	$\sqrt{t}$ -0,095981	0,986099
N - 7	P = 0,030813	$\sqrt{t}$ -0,080293	0,994658
N - 8	P = 0,032285	$\sqrt{t}$ -0,079322	0,997962
N - 9	P = 0,034480	$\sqrt{t}$ -0,063828	0,998177
N - 18	P = 0,023392	$\sqrt{t}$ -0,065550	0,996111
N - 21	P = 0,024605	$\sqrt{t}$ -0,052308	0,998575
N - 22	P = 0,030674	$\sqrt{t}$ -0,114136	0,989137
G - 7	P = 0,030923	$\sqrt{t}$ -0,085663	0,997143
G - 11	P = 0,024187	$\sqrt{t}$ -0,075207	0,985332
G - 17	P = 0,029626	$\sqrt{t}$ -0,079085	0,997120
S - 7	P = 0,032056	$\sqrt{t}$ -0,073547	0,996696
S - 25	P = 0,034110	$\sqrt{t}$ -0,093568	0,997532
H - 8	P = 0,025448	$\sqrt{t}$ -0,061399	0,998381
CR - 7	P = 0,028203	$\sqrt{t}$ -0,076014	0,997553
CR - 33	P = 0,033363	$\sqrt{t}$ -0,077764	0,996515
CR - 42	P = 0,025549	$\sqrt{t}$ -0,070051	0,995651
CR - 47	P = 0,023560	$\sqrt{t}$ -0,092307	0,974025
CR - 66	P = 0,029135	$\sqrt{t}$ -0,106014	0,992153
CR - 68	P = 0,025769	$\sqrt{t}$ -0,076805	0,988175
N - 17	P = 0,034149	$\sqrt{t}$ -0,069493	0,997506

Cont. Cuadro 2.

SUELOS	E c u a c i o n e s			r = coeficiente correlación
N - 23	P = 0,042085	$\sqrt{t}$	-0,092740	0,997088
G - 1	P = 0,032380	$\sqrt{t}$	-0,107886	0,993603
G - 2	P = 0,029829	$\sqrt{t}$	-0,074704	0,996774
G - 3	P = 0,035099	$\sqrt{t}$	-0,079522	0,996217
G - 4	P = 0,029696	$\sqrt{t}$	-0,053031	0,998636
G - 5	P = 0,039620	$\sqrt{t}$	-0,066904	0,996628
G - 6	P = 0,034684	$\sqrt{t}$	-0,078762	0,996602
G - 8	P = 0,030847	$\sqrt{t}$	-0,082747	0,991486
G - 10	P = 0,027553	$\sqrt{t}$	-0,055206	0,998224
G - 21	P = 0,024802	$\sqrt{t}$	-0,064746	0,997666
G - 28	P = 0,022671	$\sqrt{t}$	-0,072191	0,994425
G - 31	P = 0,022818	$\sqrt{t}$	-0,048263	0,997758
S - 2	P = 0,032417	$\sqrt{t}$	-0,103785	0,987401
S - 20	P = 0,023719	$\sqrt{t}$	-0,073334	0,995041
H - 12	P = 0,018213	$\sqrt{t}$	-0,048851	0,996910
H - 15	P = 0,027782	$\sqrt{t}$	-0,071679	0,997989
CR - 8	P = 0,042773	$\sqrt{t}$	-0,084855	0,997634
CR - 44	P = 0,042909	$\sqrt{t}$	-0,064184	0,991641
CR - 55	P = 0,027877	$\sqrt{t}$	-0,070045	0,997496

Cuadro 3. Formas de fosfatos, métodos analíticos y resultados del experimento de invernadero para los suelos estudiados.

Suelos	NH <sub>4</sub> Cl sol.	Al-P	Fe-P	Ca-P	Orgánico	Bray 1	Mehlich	Olsen	Saunders Mod.	Egner-Riehm	pH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + 0,5pCa	P absorbido mg/mac	MS g/mac	Rendimiento relativo
N-5	20,8	1	5	83	176	4,2	20,4	7,1	4	35,2	6,91	17,8	8,5	51
N-6	11,3	8	9	180	399	6,5	36,4	6,4	6	10,5	7,02	10,1	4,6	31
N-7	30,0	3	29	71	626	26,9	226,0	20,7	6	235,0	6,44	51,0	15,0	96
N-8	34,0	10	32	399	156	42,5	125,0	35,0	8	147,5	6,42	76,2	20,6	101
N-9	37,0	33	18	162	290	50,4	135,0	41,0	7	270,0	5,90	96,3	23,5	99
N-17	4,9	48	14	97	61	0,8	8,8	4,6	16	3,9	7,09	1,6	0,8	8
N-18	2,7	47	15	262	41	2,3	24,8	7,2	5	9,4	7,22	2,1	1,0	7
N-21	14,7	177	241	952	838	54,6	134,0	63,9	342	265,0	6,78	72,5	14,5	108
N-22	6,1	43	15	128	166	6,8	9,6	12,0	3	17,5	7,32	3,0	1,5	10
N-23	18,3	426	182	793	777	204,5	220,0	145,0	338	365,0	5,61	127,1	18,7	110
G-1	Traz.	29	10	41	835	2,7	1,2	4,4	14	6,0	--	1,1	0,3	3
G-2	2,6	5	15	25	498	0,6	0,5	3,2	4	5,0	7,08	0,6	0,2	1
G-3	6,6	16	12	44	814	2,9	2,5	5,8	16	4,0	--	1,7	0,7	4
G-4	1,9	18	19	96	932	3,0	4,3	5,2	16	5,4	7,00	2,6	1,5	8
G-5	Traz.	102	56	135	916	2,5	0,7	3,0	48	4,0	6,73	1,2	0,3	2
G-6	Traz.	25	16	68	700	1,9	0,8	2,7	13	1,8	7,21	0,9	0,3	2
G-7	6,2	264	37	298	772	60,2	52,2	27,0	212	55,0	6,47	41,4	20,0	91
G-8	Traz.	41	36	139	655	5,7	7,8	3,6	21	7,1	7,29	1,4	1,0	6
G-10	5,0	186	83	340	716	60,8	64,6	32,0	180	85,0	6,90	50,0	20,0	98

Cont. Cuadro 3.

Suelos	NH <sub>4</sub> Cl sol.	Al-P	Fe-P	Ca-P	Orgánico	Bray 1	Mehlich	Olsen	Saun der Mod.	Egner-Riehm	pH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + 0,5pCa	P absorvido mg/mac	MS E/mac	Rendimiento relativo
G-11	13,0	95	39	210	910	109,9	128,0	33,0	116	138,0	6,28	47,3	14,0	82
G-21	2,5	12	23	94	230	2,6	1,7	5,6	16	3,5	--	1,1	0,9	5
G-17	1,2	39	44	99	240	8,2	4,6	7,4	44	5,8	7,12	11,5	5,0	24
G-28	Traz.	58	64	131	332	4,0	1,6	15,0	85	8,4	--	7,6	3,8	22
G-31	2,5	16	15	193	350	7,4	58,4	6,6	9	11,0	7,21	8,9	2,6	42
CR-7	4,4	42	113	200	64	4,1	7,8	5,2	66	3,4	7,37	4,5	1,0	7
CR-8	3,4	49	42	282	129	8,3	33,6	12,6	34	23,0	6,94	24,8	9,2	49
CR-33	2,7	76	170	296	652	2,8	6,7	22,0	178	15,5	--	10,4	4,0	36
CR-42	4,9	199	73	273	212	11,4	6,0	14,2	33	17,5	--	12,4	6,2	38
CR-44	13,8	392	98	477	299	85,0	22,0	53,0	1080	118,5	5,51	53,7	17,9	91
CR-47	6,6	403	68	422	373	23,8	70,2	11,2	24	215,0	6,45	60,5	16,8	112
CR-55	1,0	Traz.	25	122	228	2,1	8,8	2,6	4	4,1	6,81	3,7	1,6	13
CR-66	4,2	8	38	152	652	17,4	28,6	15,8	7	24,5	6,87	28,1	18,7	73
CR-68	6,1	25	63	23	-	13,0	3,3	6,6	103	14,0	--	15,0	6,5	35
S-2	19,4	145	36	393	27	58,2	82,0	79,0	26	255,0	6,66	54,7	15,0	77
S-7	5,0	94	113	410	165	31,4	45,4	32,0	128	69,2	6,83	19,4	19,0	80
S-20	Traz.	123	15	63	211	2,3	3,5	6,8	11	2,8	7,52	0,6	0,3	22
S-25	7,4	26	4	192	49	3,3	2,3	5,2	4	5,5	7,15	1,3	0,8	6
H-8	2,5	15	3	106	215	3,6	60,8	8,4	2	60,0	7,07	9,4	4,7	36
H-12	11,3	Traz	18	23	433	5,8	4,1	3,4	12	8,0	7,39	2,5	1,4	7
H-15	16,2	12	Traz	200	587	15,3	150,0	12,8	1	53,5	7,05	18,9	8,2	48

M A T R I Z D E C O R R E L A C I O N E S

	A	P	P	NH <sub>4</sub> Cl	N-Al	P-Fe	P-Ca	Orgá- nico	Bray 1	Mehlich	Olsen	Saunders Mod.	Egner- Riehm	pH <sub>1/5</sub> PO <sub>4</sub> + PCa	P absor- bido planta	Materia seca	Rendimiento relativo
A*	1,000																
-b	-0,312 *	1,000															
P equili- bración	0,247	0,017	1,000														
P reserva	0,245	0,016	0,986	1,000													
NH <sub>4</sub> Cl sol	0,130	-0,039	0,643	1,000													
P-Al	0,284	-0,074	0,622	0,076	1,000												
P-Fe	0,175	0,133	0,482	0,492	0,049	1,000											
P-Ca	0,256	-0,003	0,678	0,676	0,307	0,802	1,000										
Orgánico	0,166	0,044	0,191	0,204	-0,057	0,170	0,227	1,000									
Bray 1	0,097	0,154	0,493	0,522	0,258	0,424	0,298	0,388	1,000								
Mehlich	0,136	-0,038	0,697	0,741	0,750	0,304	0,294	0,533	0,437	1,000							
Olsen	0,296	-0,027	0,667	0,704	0,441	0,595	0,577	0,130	0,800	0,630	1,000						
Saunders Mod.	0,397	0,163	0,430	0,391	0,113	0,660	0,535	0,544	0,348	0,133	0,467	1,000					
Egner-Riehm	0,200	-0,074	0,852	0,887	0,715	0,553	0,462	0,155	0,498	0,857	0,789	0,305	1,000				
pH <sub>1/5</sub> PO <sub>4</sub> + PCa	-0,444	0,269	-0,499	-0,491	-0,425	-0,453	-0,296	-0,241	-0,246	-0,441	-0,202	-0,400	-0,507	1,000			
P absorbido planta	0,287	-0,074	0,930	0,951	0,725	0,602	0,480	0,172	0,534	0,818	0,792	0,396	0,933	1,000			
Materia seca	0,175	-0,045	0,831	0,825	0,631	0,502	0,350	0,092	0,508	0,668	0,621	0,384	0,732	0,846	1,000		
Rendimiento relativo	0,166	-0,078	0,868	0,863	0,651	0,589	0,469	0,156	0,403	0,759	0,620	0,419	0,823	0,895	0,947	1,000	

\* Significativo al nivel 5%

\*\* P inicialmente disponible