

## EXTRACCION DE FOSFORO DEL SUELO CON RESINAS DE INTERCAMBIO ANIONICO \*

Lidia Giuffré de López Camelo, Zulema M. Massani de Sesé y L. A. Barberis (1)

*Recibido 26/9/83*

*Aceptado: 2/3/84*

### RESUMEN

Se estudian dos condiciones experimentales que tienen influencia en la extracción de fósforo con resinas de intercambio aniónico: la forma iónica de la resina y el tiempo de extracción.

La resina en forma iónica bicarbonato extrae mayor cantidad de fósforo que la forma cloruro y, dado que se considera que en su comportamiento es muy semejante a la raíz de la planta, es la que se adopta en la metodología.

Se observa en los suelos estudiados (Argiudoles típicos y vérticos de la Pampa ondulada) que existe una desorción rápida de fósforo entre 6 y 16 horas, que se continúa con otra lenta hasta 48 horas de agitación.

Para evaluar el fósforo inmediatamente disponible es suficiente una extracción de 6 horas, que resulta prácticamente equivalente a la realizada con el método de Bray-Kurtz N° 1 ( $r = 0,992$  xx); y para tener un índice del factor capacidad un tiempo de agitación de 48 horas.

En tres pares de suelos fertilizados y no fertilizados, se estudia la utilidad de la técnica para evaluar fósforo residual. La resina extrae las formas lábiles de este nutrimento, observándose una mayor tasa de liberación de fósforo en suelos fertilizados con respecto a los no fertilizados.

### PHOSPHORUS EXTRACTION WITH ANION EXCHANGE RESINS

#### SUMMARY

Two extraction conditions: anionic form of the resin and shaking time are studied on Typic and Vertic Argiudols from pampa ondulada.

Bicarbonate resin extracts more phosphorus than chloride one, and the former is adopted in the methodology as its behaviour is more similar to the root of the plant.

In the nineteen soils studied there is a rapid desorption of phosphorus between 6 and 16 hours, and a slower one that continues until 48 hours of agitation time.

An equilibration period of 6 hours is enough to determine available phosphorus, as it is similar to phosphorus extracted with Bray-Kurtz ( $r = 0,992$  xx). Characterization of phosphorus capacity could be obtained with 48 hours of agitation time.

Rate of phosphorus release is analyzed, showing fertilized soils greater rates than non fertilized ones.

---

\* Trabajo presentado en el X Congreso Argentino y VIII Latinoamericano de la Ciencia del Suelo, Mar del Plata, octubre de 1983.

1) Cátedras de Edafología y Fertilidad y Fertilizantes, Departamento de Suelos, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires, Av. San Martín 4453, (1417) Buenos Aires, Argentina.

## INTRODUCCION

El uso de resinas de intercambio iónico para la extracción de fósforo del suelo ha dado resultados satisfactorios.

A diferencia de los demás métodos, parece movilizar fósforo del "pool" lábil sin ejercer efectos destructivos sobre el suelo, seme j ndose en su comportamiento a las raíces de las plantas.

Es por ello que se lo emplea como uno de los criterios físico-químicos de evaluación del nutrimento mencionado pues sería un índice del factor capacidad y de la tasa de liberación de fósforo del suelo (Olsen *et al.*, 1980).

En un trabajo anterior (López Camelo *et al.*, 1982) se estudi  su correlación con el método de Bray y Kurtz N  1, de gran utilización en nuestro país, siendo ésta muy alta y positiva.

Las condiciones experimentales en que se realiza la determinación de fósforo utilizan-

do resinas de intercambio iónico parecen influir en los resultados (Hernando y Diez, 1972; Sibbesen, 1978) por lo tanto, se creyó conveniente el estudio de la forma aniónica de la resina y del tiempo de extracción.

En el ensayo se utilizan 3 pares de suelos no fertilizados y fertilizados con fósforo, para estudiar la utilidad del método en la evaluación de fósforo residual.

## MATERIALES Y METODOS

Se utilizaron 19 muestras superficiales de suelos fertilizados y no fertilizados con fósforo pertenecientes a cuatro establecimientos del norte de la provincia de Buenos Aires: Argiudoles t picos y v rticos de la Pampa ondulada.

Sus características figuran en el Cuadro 1.

El análisis se realiza según la técnica de Sibbesen (1977) adaptada para su utilización

**CUADRO 1: Características de las muestras estudiadas.**

Muestra N�	Localidad	pH	Ct	Fertilización con P
1	Est. San José (Arrecifes)	6,0	1,90	70 kg/ha 18-46-0
2	"	5,8	1,88	nf
3	Est. La Leonor (Arrecifes)	5,8	2,20	100 kg/ha 18-46-0
4	"	5,8	1,80	"
5	"	5,8	2,05	"
6	"	6,9	1,90	"
7	"	5,8	2,00	"
8	"	5,8	1,90	"
9	"	5,9	2,20	"
10	"	5,8	0,95	"
11	"	5,6	2,20	"
12	"	6,0	2,30	"
13	"	5,9	2,10	nf
14	"	5,6	2,07	nf
15	"	6,0	2,10	nf
16	Est. Tataf (San Pedro)	5,9	1,50	130 kg/ha 18-46-0
17	"	6,2	1,60	nf
18	Est. San Eusebio (San Pedro)	5,6	1,80	nf
19	"	5,7	2,00	18-46-0

pH: en agua, relación 1 : 2,5  
 Ct: Carbono total, método de Walkley - Black  
 nf: no fertilizado

en suelos argentinos (López Camelo *et al.*, 1982).

Se suspenden 4 g de suelo en 100 ml de agua desionizada y se agitan durante un lapso predeterminado con 2,20 g de resina de intercambio aniónico Dowex 1-X 4 de partículas mayores de 0,450 mm de diámetro, contenida en una bolsa de poliéster. Al cumplirse el período de agitación se separa la bolsa, se lava con agua para eliminar las partículas de suelo, y se efectúa la elución del fósforo retenido por la resina, mediante una agitación con HCl 1N durante una hora.

La determinación de fósforo se realiza en el eluido mediante la utilización de sulfomolibdato de amonio y ácido ascórbico como reductor.

#### Forma aniónica de la resina

Se comparan dos tipos aniónicos: forma cloruro y forma bicarbonato, estudiándose la variación del pH de las suspensiones y la cantidad de fósforo extraída, que se correlaciona en ambos casos con el método clásico de Bray y Kurtz N° 1.

La conversión de resina aniónica forma cloruro a bicarbonato se realiza agitando cada bolsita conteniendo resina con 100 ml de  $\text{NaCO}_3\text{H}$  0,5 M durante 30 minutos. El líquido se descarta y se repite esta operación. Las bolsitas se retiran y se enjuagan con agua desionizada, manteniéndose sumergidas en ella hasta el momento de usarlas.

#### Tiempo de extracción

Esta variable se estudia considerando al fósforo extraído en función del tiempo de agitación, que varía entre 2 y 72 horas.

#### Utilidad como índice de evaluación de P residual en suelos fertilizados

La tasa de liberación de P en función del tiempo, calculada sobre la base de los resultados obtenidos con resinas de intercambio, se ha utilizado como un índice de disponibilidad del mismo (Elrashidi *et al.*, 1975), así como también para evaluar el diferente com-

portamiento de suelos fertilizados y no fertilizados (El Nennah, 1978).

La tasa de liberación de fósforo en ppm/hora para cada tiempo de agitación se calcula para las muestras fertilizadas y no fertilizadas de San José, Tataí y San Eusebio. Se grafica utilizando en la abscisa una escala logarítmica (Figuras 1, 2 y 3)

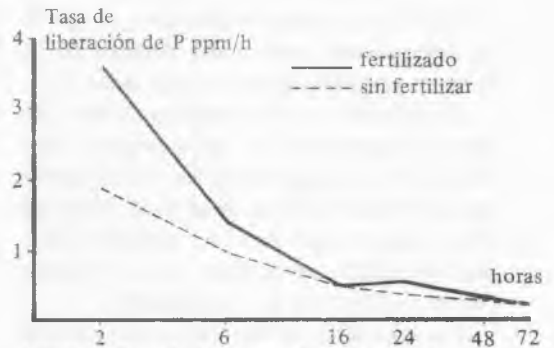


Figura 1: Tasa de liberación de fósforo en función del tiempo. San José.

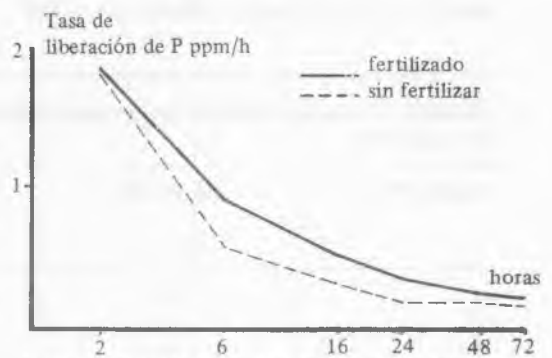


Figura 2: Tasa de liberación de fósforo en función del tiempo. Tataí.

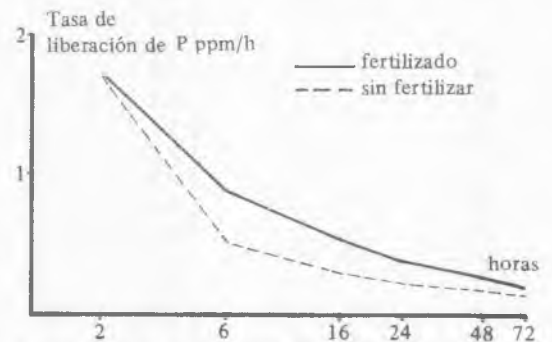


Figura 3: Tasa de liberación de fósforo en función del tiempo. San Eusebio.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Forma aniónica de la resina

En el primer experimento se compara el comportamiento de resina en forma aniónica cloruro y bicarbonato.

El pH de los suelos utilizados y el pH de las suspensiones suelo-resina después de 24 horas de agitación figuran en el Cuadro 2.

Al utilizarse la forma aniónica cloruro, los extractos presentan un pH levemente inferior al de los suelos estudiados. Con la forma aniónica bicarbonato se llega a un pH medio de extracción algo superior, máximo a 6,2, muy semejantes entre ellos, ya que el bicarbonato actúa como un amortiguador.

Las cantidades de fósforo extraído en ambos casos luego de 24 horas de agitación se presentan en el Cuadro 3, pudiendo observarse que la resina forma bicarbonato extrae

más fósforo que la resina forma cloruro. Ello se explica ya que las resinas actúan liberando en forma progresiva los aniones de sus grupos activos y la presencia de los mismos limita la desorción de fosfatos del suelo, siendo esto más notorio cuando los iones liberados son cloruros.

En el caso de los bicarbonatos, su concentración en la solución estaría regida por dos equilibrios:

- 1) con el sistema  $\text{CO}_2 - \text{CO}_3\text{H}_2 - \text{CO}_3\text{H}^- - \text{CO}_3^{=}$  resultando ésto en una variación del pH de la suspensión (aumenta o disminuye el pH del suelo utilizado);
- 2) existe un equilibrio con los iones bicarbonato sorbidos en la superficie de las partículas (Sibbesen, 1978)

La correlación con el fósforo extraído mediante el método de Bray y Kurtz N  1 es

CUADRO 2: Valores de pH del suelo (en agua, relación 1: 2,5), y de la suspensión del suelo-resina después de su agitación.

Muestra N�	pH del suelo	pH de la suspensión suelo-resina	
		Resina (Cl <sup>-</sup> )	Resina (HCO <sup>-3</sup> )
1	6,0	5,7	6,4
2	5,8	5,5	6,3
3	5,8	5,4	6,3
4	5,8	5,7	6,1
5	5,8	5,6	6,1
6	6,9	5,7	6,2
7	5,8	5,9	6,4
8	5,8	5,9	6,3
9	5,9	5,6	6,3
10	5,8	5,7	6,3
11	5,6	5,6	6,0
12	6,0	5,7	6,1
13	5,9	5,8	6,3
14	5,6	5,4	6,2
15	6,0	5,4	6,2
16	5,9	5,7	6,3
17	6,2	5,7	6,3
18	5,6	5,5	6,2
19	5,7	5,5	6,2
Media ± σ	5.889 ± 0.288	5.631 ± 0.153	6,237 ± 0.106

CUADRO 3: Fósforo extraído por el método de Bray y Kurtz N° 1 y por las resinas.

Muestra N°	Bray y Kurtz N° 1	P (ppm)	
		Resina (Cl <sup>-</sup> )	Resina (HCO <sup>-3</sup> )
1	8,5	8,75	10
2	6,7	6,25	8,75
3	12,6	10	15,60
4	13,0	13,75	15,60
5	13,2	13,75	20
6	12,1	11,25	15,62
7	32,4	48,75	57,25
8	11,4	12,5	15,60
9	80,2	109,3	109,3
10	9,2	8,75	10
11	10,5	12,5	12,5
12	15,9	15,62	10
13	19,2	16,25	22,5
14	17,9	20	23,75
15	21,5	23,75	23,75
16	6,3	8,75	8,75
17	3,7	3,12	5,62
18	3,5	3,12	5,62
19	6,8	5	8,75

r = 0.922 xx

r = 0.983 xxx

Tiempo de agitación: 24 horas

r = coeficiente de correlación con el método de Bray y Kurtz N° 1

muy alta en ambos casos, resultando levemente superior en el caso de resina cloruro con 24 horas de agitación.

Teniendo en cuenta que la resina forma bicarbonato se asemeja al sistema existente en la rizosfera, se selecciona ésta para estudiar la segunda variable considerada, o sea el tiempo de agitación óptimo.

#### Tiempo de extracción

Se observa en el Cuadro 4 que la liberación inicial de P es rápida, luego se va haciendo cada vez más lenta, y se llega a un valor constante con un período de equilibrio mayor de 48 horas. Esta tendencia es similar a la encontrada en otras investigaciones (El Nennah, 1978; Elrashidi *et al.* 1975; Evans *et al.*, 1976).

Según Amer *et al.* (1955) la forma de las curvas sería una función de tres propiedades fundamentales de los distintos grupos de fosfatos del suelo: cantidad, grado de disociación y accesibilidad a la solución del suelo. Considera que existen dos reacciones simultáneas: una que se completa en 2 ó 3 horas y otra que sigue luego de 72 horas.

Evans y Jurinak (1976) describen el proceso de liberación de fósforo mediante tres reacciones simultáneas: una reacción rápida que termina entre 1 y 2 horas, una intermedia entre 8 y 16 horas, y una lenta después de 2 a 4 días.

Elrashidi *et al.* (1975) encontró una forma rápidamente liberada entre 6 y 12 horas de equilibrio, y una forma lentamente liberada hasta 72 horas.

En este ensayo encontramos una desor-

CUADRO 4. Fósforo en función del tiempo con resina forma bicarbonato.

Muestra N�	P (ppm)					
	2 hs.	6 hs.	16 hs.	24 hs.	48 hs.	72 hs.
1	7,5	8,75	8,75	10	10	10
2	3,75	6,25	8,75	8,75	10	10
3	6,25	12,5	12,5	15,6	20	20
4	7,5	10	15	15,6	20	20
5	6,25	13,75	17,5	20	20	20,6
6	7,5	12,5	15,62	15,62	18,4	20
7	30	34,37	53,1	57,25	75,72	75,72
8	7,5	12,5	15	15,6	20	20
9	48,75	77,5	109,3	109,3	121,2	121,2
10	3,75	8,75	8,75	10	13,75	13,75
11	6,25	11,25	11,25	12,5	15,6	15,9
12	7,5	12,5	20	20	23,75	23,75
13	10	15	20	22,5	27,5	27,5
14	7,5	15	21,25	23,75	27,5	27,5
15	8,1	15,62	23,75	23,75	23,75	25
16	3,75	5,62	8,75	8,75	7,5	7,5
17	3,75	3,75	5,62	5,62	5,6	5,6
18	3,75	3,75	5	5,62	7,5	7,5
19	3,75	5,62	8,75	8,75	10	10

ción rápida entre 6 y 16 horas de agitación y otra lenta hasta 48 horas de agitación.

Con un tiempo de extracción de 48 horas se llega a un valor constante de P en la solución de equilibrio, lo que serviría para caracterizar la capacidad de estos suelos de liberar fósforo (Elrashidi *et al.*, 1975).

El P extraído en los distintos períodos de equilibrio puede utilizarse para estimar el mínimo tiempo necesario para obtener el fósforo inmediatamente disponible.

Sibbesen utiliza en primera instancia un tiempo de 24 horas de agitación (1977), que luego disminuye a 17 horas al utilizar resinas con forma aniónica bicarbonato (1978).

Tomando como punto de referencia los valores de P extraíble con Bray y Kurtz N  1 aparece en este ensayo el tiempo de 6 horas de agitación como apto para expresar el fósforo fácilmente disponible en estos suelos, ya que los valores de P obtenidos por el método tradicional y el método de la resina (forma aniónica bicarbonato) con un período de

6 horas de equilibrio presentan un coeficiente de correlación muy alto ( $r = 0,992$  xx), siendo  $y = 0,707 \pm 1,02$  x.

Este tiempo de agitación permite la ejecución del análisis de las muestras en un solo día de trabajo, pues la elución insume una hora de tiempo y la colorimetría sólo depende del número de muestras.

#### Evaluación del P residual

En experiencias realizadas por El Nennah (1978) se observó que los suelos fertilizados liberaban cantidades de fosfato apreciablemente mayores que los testigos, siendo los valores de la tasa de disolución de fósforo mayores cuanto menor el tiempo de contacto suelo-fertilizante.

En nuestro caso, la tasa de liberación de P en los primeros estadios de agitación es mayor en los suelos fertilizados en las muestras de Tata , San José y San Eusebio (Figuras 1 y 3).

Los datos reflejan igual tendencia que los valores de P extraído por Bray y Kurtz N° 1 en cuanto al fósforo inmediatamente disponible.

La observación de los valores obtenidos permite concluir que no se presenta un factor capacidad de fósforo mayor en los suelos fertilizados.

El método de las resinas actúa extrayendo P lábil, y por más que se aumente el tiempo de extracción no se puede solubilizar otras formas de P menos disponibles. Giskin y Larsen (1979) concluyen en su investigación que la extracción repetida y exhaustiva con resinas de intercambio no produce una movilización del fósforo no lábil. La técnica no permite entonces evaluar formas no lábiles a las cuales pudo haber pasado el fertilizante, pero serviría para demostrar una mayor tasa de liberación en los suelos fertilizados con respecto a los no fertilizados.

### CONCLUSIONES

- 1) Se adopta en la metodología la resina de intercambio aniónico en forma bicarbonato.
- 2) En estos suelos la desorción de P es rápida entre 6 y 16 horas de agitación, y existe una desorción lenta que continúa hasta las 48 horas de extracción.  
El fósforo inmediatamente disponible, prácticamente equivalente al determinado por Bray-Kurtz N° 1, puede evaluarse con un tiempo de agitación de 6 horas, y el factor capacidad con una extracción de 48 horas.
- 3) En los tres casos estudiados los suelos fer-

tilizados presentan una mayor tasa de liberación de fósforo que los no fertilizados.

### BIBLIOGRAFIA

- 1) Amer F.; D. R. Bouldin; C. A. Black and F. R. Duke, 1955. Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption P<sup>32</sup> equilibration. *Plant and Soil* 6: 391-408.
- 2) El Nennah M., 1978. Phosphorus in soil extracted with anion-exchange resin. 1. Time-dissolution relationship. *Plant and Soil* 49: 647-651.
- 3) Elrashidi M. A.; A. Van Diest and A. H. El Damaty, 1975. Phosphorus determination in highly calcareous soils by the use of an anion exchange resin. *Plant and Soil* 42: 273-286.
- 4) Evans R. L. and J. J. Jurinak, 1976. Kinetics of phosphate release from a desert soil. *Soil Sci.* 121: 205-211.
- 5) Giskin M. L. and S. Larsen, 1979. Stepwise extraction of phosphate from soil by means of an anion exchange resin. *Arsskrift Kongelige Veterinaer-og Landbohjskde*, 72-83.
- 6) Hernando V. and J. A. Diez, 1972. Solubility of soil phosphate as a function of time. *Agrochimica* 16 (6): 497-505.
- 7) López Camelo G. L. de; D. B. de Tiraboschi; Z. M. de Sesé y L. A. Barberis, 1982. El uso de resinas de intercambio aniónico en la determinación del fósforo disponible en algunos suelos argentinos. *Revista Facultad de Agronomía* 3: 165-172.
- 8) Olsen S. R. and F. E. Khasawneh, 1980. Use and limitations of physicalchemical criteria for assesing the status of phosphorus in soil. En: F. E. Khasawneh, E. C. Sample, E. J. Kamprath (ed.). *The Role of Phosphorus in Agriculture*. A. S. A. - C. S. S. A. - S. S. S. A. Madison, Wisconsin, USA, 361-440.
- 9) Sibbesen E., 1977. A simple ion exchange resin procedure for extracting plant-available elements from soil. *Plant and Soil* 46: 665-669.
- 10) Sibbesen E., 1978. An investigation of the anion exchange resin method for soil phosphate extraction. *Plant and Soil* 50: 305-321.