

NOTA TÉCNICA

EVALUACIÓN DE MÉTODOS PARA LA DISOLUCIÓN DE LA ROCA FOSFÓRICA MONTE FRESCO

Gerardo Romero¹ y Danilo López-Hernández¹

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue estudiar la disolución de la roca fosfórica (RF) Monte Fresco en tres suelos venezolanos con características físico-químicas y mineralógicas que contrastan en su capacidad para interaccionar con esta roca. La cuantificación de la disolución de la RF se realizó mediante una evaluación comparativa de cuatro métodos de extracción diferentes, ampliamente utilizados en los experimentos con RF: método Olsen, método Bray I, extracción con NaOH y el método del papel de filtro impregnado (PI). Los suelos fueron fertilizados con 300 mg·kg⁻¹ de RF. Posteriormente, se tomaron muestras de suelo (triplicado) y se incubaron con alta humedad y 25° C por 30 días. Posteriormente, las muestras fueron extraídas con los métodos arriba mencionados y determinado el P en solución. Igual procedimiento se realizó a muestras de suelos sin fertilizar (control). La diferencia entre el P extraído del suelo tratado y el control correspondió al P disuelto (ΔP) de la RF Monte Fresco. Aunque en la mayoría de los casos los diferentes métodos permitieron cuantificar cantidades importantes de disolución, se recomiendan los métodos Olsen y Bray I, por lo económico y sencillez de sus procedimientos. No se descarta el método PI aunque es menos simple que los otros dos, al involucrar un extenso tiempo de agitación y posterior desorción del P adsorbido en el papel; se desecha el método del NaOH por problemas asociados a la disolución del apatito directamente de la RF sin reaccionar con el suelo.

Palabras clave adicionales: Adsorción de P, Bray I, solubilización, suelos ácidos

ABSTRACT

Evaluation of methods for the dissolution of Monte Fresco phosphate rock

The objective of this work was to study the dissolution of the phosphate rock (PR) Monte Fresco in three Venezuelan soils with physicochemical and mineralogical characteristics that contrast in their ability to interact with the PR. The quantification of the dissolution of the PR was conducted through a comparative evaluation of four different extraction methods, widely used in experiments with PR: Olsen method, Bray I, extraction with NaOH and the impregnated filter paper method (IP). The soils were fertilized with 300 mg·kg⁻¹ of PR. Subsequently, soil samples (triplicate) were incubated with high moisture and 25° C for 30 days. Later, treated samples were extracted with the methods above mentioned and the P in solution was determined. The same procedure was performed to soil samples without fertilizer (control). The difference between the P extracted from the treated soil and control corresponded to the dissolved P (ΔP) of the PR Monte Fresco. Although in most situation the different methods allowed the quantification of important values of dissolution of the PR Monte Fresco, we recommend the use of Olsen and Bray I, by economic and simplicity of their procedures; it is possible to use also the IP method; however, this method is less simple than the other two, involving a long time of agitation and subsequent desorption of P adsorbed on the filter paper; the NaOH method is discarded by the problems associated with the dissolution of the apatite directly from the PR without reacting with the soil.

Additional key words: Acid soils, Bray I, P adsorption, solubilization

INTRODUCCIÓN

Al estar Venezuela localizada en el cinturón tropical, más del 50 % de sus suelos son altamente meteorizados, por tanto, se caracterizan por presentar, baja a muy baja fertilidad natural y pH ácidos (Comerma y Paredes, 1978; Casanova,

2007), la poca fertilidad es asociada con escasos niveles totales de carbono, nitrógeno y fósforo (López, 2016). Es bien conocido que en ambientes tropicales muy meteorizados, el fósforo es un elemento limitante a la producción vegetal debido a que es fijado o retenido por los óxidos e hidróxidos amorfos de hierro y aluminio que

Recibido: Septiembre 8, 2017

Aceptado: Marzo 19, 2018

¹ Instituto de Zoología y Ecología Tropical, Universidad Central de Venezuela. Apdo. 47058. Caracas 1041A. Venezuela. e-mail: danilo.lopez@ciens.ucv.ve

abundan en el perfil (Osemwotai et al., 2005; Pinto et al., 2013; López, 2016), de manera que en la solución del suelo solo permanecen minúsculas cantidades de P aprovechable a las plantas. Así, para contrarrestar los bajos niveles de P disponible es necesaria la utilización de dosis apropiadas de fertilizantes fosforados; en Venezuela, han sido de uso generalizado las fuentes de P solubles: superfosfato triple y el fosfato diamónico; aunque ante el descubrimiento en el país en la década de los noventa de importantes reservas de roca fosfóricas (RF), éstas empezaron a utilizarse con fines agrícolas a fin de ir, paulatinamente, sustituyendo importaciones de fertilizantes (Casanova, 2004; 2007). La RF; sin embargo, no es una fuente de P directamente soluble, su solubilidad está condicionada a los niveles de acidez del suelo (concentración de hidrogeniones alrededor del gránulo de RF) mientras más bajo el pH mayor el potencial de disolución de la RF, de manera que a pH cercanos a la neutralidad o por encima de ella, las RF prácticamente no suministran P aprovechable a los cultivos (Morillo et al., 2007; Zapata y Roy, 2007).

Además de la acidez, existe un conjunto de propiedades de los suelos que favorecen la reactividad de las rocas fosfóricas: Así, los niveles relativamente altos en Al intercambiable (alta saturación de Al) al igual que altos contenidos de materia orgánica inducen la solubilización de las rocas fosfóricas; mientras que bajos niveles de calcio (baja saturación de calcio) y de fosfatos en solución también favorecen su solubilización (Morillo et al., 2007). En lo que concierne a las propiedades asociadas con la fijación de P, una alta capacidad de retención de fosfato en el suelo también puede facilitar la disolución de la RF, aunque este fósforo, una vez liberado de la roca puede ser rápidamente retenido por la matriz adsorbente y no mantenerse en solución (Mac Kay y Syers, 1986).

En Venezuela, debido a la predominancia de suelos con condiciones ácidas, la potencialidad del uso agronómico de la RF aplicada en forma directa es importante y ha sido demostrada a través de muchos ensayos en diferentes suelos-cultivos (Casanova, 1993; 2007; Sequera y Ramírez, 2013).

En ese sentido, reviste particular interés realizar evaluaciones de esa naturaleza para la RF Monte Fresco ubicada en el municipio Ayacucho

del estado Táchira, Venezuela, debido a la importancia de sus reservas probadas y su potencialidad para ser usada, bajo tratamientos adecuados, como fuente de fertilizantes fosforados solubles.

A fin de estudiar la interacción del suelo con la roca fosfórica se acostumbra incubar los suelos tratados con estas rocas, luego a intervalos seleccionados las muestras de suelo son analizadas para medir la cantidad de roca fosfórica disuelta (Mac Kay y Syers, 1986). Los métodos propuestos para esa extracción son muy variados y se basan principalmente en el incremento que ocurre en las fracciones de P (ΔP) en el suelo después de la fertilización con RF. Originalmente las determinaciones se hacían en base a los métodos de fraccionamiento según Hedley et al. (1982), pero debido a lo laborioso del fraccionamiento luego se prefirió medir la disolución con métodos más sencillos de extracción como los métodos Olsen y Bray I (Bolan y Hedley, 1989; Alloush, 2003; Nying y Robinson 2006).

El objetivo de este trabajo fue estudiar la reacción (disolución) de la roca fosfórica Monte Fresco en tres suelos venezolanos que presentan características físico-químicas y mineralógicas que contrastan en su capacidad para interaccionar con la RF. La cuantificación de la disolución de la RF Monte Fresco se realizó mediante una evaluación comparativa de cuatro métodos de extracción diferentes, ampliamente utilizados en los experimentos con rocas fosfóricas.

MATERIALES Y MÉTODOS

A fin de caracterizar la RF Monte Fresco en muestras de roca pasadas por un tamiz de 100 mallas ($<100 \mu$) se determinó el contenido de P soluble en agua y en citrato de amonio neutro (AOAC, 1990).

Se utilizaron tres suelos contrastantes en características físico-químicas ligadas al proceso de disolución de la roca fosfórica como son pH, aluminio intercambiable, calcio intercambiable, fósforo disponible, capacidad de adsorción de P y capacidad de intercambio catiónico (CIC). Para las determinaciones químicas las muestras de suelos se secaron al aire y luego fueron tamizadas para obtener agregados menores a 2 mm.

Las metodologías de rutina para la caracterización de los suelos corresponden a las

utilizadas en el INIA, Maracay (Gilabert et al., 1990). La capacidad de adsorción de P se determinó mediante el índice de Bache y Williams que se calcula mediante la relación $x/\log c$, donde x es la cantidad de P adsorbido luego de adicionar P al suelo y c es la concentración de P en equilibrio (López, 2016). El P disponible fue

extraído por el método Bray I y el P en solución se determinó mediante el método colorimétrico de Murphy y Riley.

El análisis mineralógico de los suelos fue realizado utilizando la técnica de difracción de rayos X en láminas preparadas con la fracción arcilla.

Cuadro 1. Principales características físicas y químicas de los suelos analizados

	Iguana	Bramón	Bajo Seco
pH	5,5	4,1	6,1
CO (%)	0,30	1,85	6,54
P total ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	163	468	601
P Bray ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1,8	15,2	31,8
Índice adsorción	5,7	23,6	10,6
Textura	a	FA	FAa
Ca ⁺	0,25	2,50	10,50
Mg ⁺	0,22	1,22	3,48
Na ⁺	0,19	0,33	0,11
K ⁺	0,23	0,23	5,77
H ⁺	0,1	0,9	0,1
Al ³⁺	0,1	0,8	0,2
CIC	1,2	6,6	19,8

CO: carbono orgánico, a: arena, A: arcilla, F: franco, CIC: capacidad de intercambio catiónico

Selección del método de disolución de la RF. A fin de cuantificar la disolución de la RF Monte Fresco se ensayaron cuatro métodos: método Olsen (Olsen y Sommers, 1982), método Bray I, extracción con hidróxido de sodio (Mac Kay y Syers, 1986) y el método del papel de filtro impregnado (Menon et al., 1989). Los detalles sobre los métodos empleados se presentan en el Cuadro 2.

Para el experimento se seleccionaron los suelos Iguana, Bramón y Bajo Seco, los cuales presentan características marcadamente diferentes entre sí (Cuadro 1). Estos suelos fueron fertilizados con 300

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de RF Monte Fresco tamizada en malla 100. Posteriormente, se tomaron por triplicado 4g de suelo y se incubaron en frascos de vidrio de humedad aprovechable y a una temperatura aproximada de 25 °C por 30 días. Una vez terminada la incubación las muestras tratadas con RF fueron extraídas con los métodos arriba mencionados y el P en solución determinado de acuerdo a Murphy y Riley. El mismo procedimiento se realizó a las muestras de los tres suelos sin fertilizar (control). La diferencia entre el nivel de P extraído del suelo tratado y el control correspondió al P disuelto (ΔP) de la RF Monte Fresco.

Cuadro 2. Métodos de extracción evaluados en el estudio

Método	Relación muestra-solución	Solución extractante	Tiempo de agitación	Referencia
Hidróxido de sodio	1:100	NaOH 0,5M, NaCl 1M	16 h 1 h	Mac Kay y Syers, 1986
Olsen	1:20	NaHCO ₃ 0,5M pH 8,5	30 min	Olsen y Sommers, 1982
Bray I	1:7	NH ₄ F 0,03N+HCl 0,025N	5 min	Chien, 1978
Papel de filtro impregnado	1:40	CaCl ₂ 0,01M, FeCl ₃ , 6H ₂ O, AlCl ₃ 6H ₂ O, H ₂ SO ₄ 0,1 M	30 min 16 h desorción	Menon et al., 1989

Análisis estadístico. El experimento correspondió a cuatro pruebas independientes (métodos) donde se compararon tres tratamientos (suelos) en un diseño completamente al azar. Se realizaron análisis de varianza y comparación de medias utilizando la prueba de Duncan.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la roca fosfórica Monte fresco. El análisis de la roca fosfórica Monte Fresco con un contenido de P total de 24,3 % como P_2O_5 (10,61 % P) presenta un 1 % de P soluble en citrato y $48,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de P soluble en agua; estos resultados coinciden con los obtenidos por otros autores (Zapata y Salas, 1991; Casanova, 1993) donde se evidencia que la RF Monte Fresco es de baja solubilidad natural, lo que no la hace adecuada para su utilización directa en cultivos anuales, pero si se le atribuye un alto valor residual, especialmente en cultivos permanentes (Zapata y Salas, 1991).

Caracterización de los suelos. Los suelos identificados como Iguana (Ustoxic Quartzipsamment), Bramón (Typic Tropudult) y Bajo Seco (Typic Humitropepts) presentan características físico-química muy diferentes. Los suelos Iguana y Bramón son ácidos, particularmente Bramón (pH 4,1), este suelo igualmente presenta niveles altos de aluminio cambiante (Cuadro 1), lo que se refleja en su mayor capacidad para retener fosfatos, es decir, su mayor índice de adsorción; por otro lado el suelo Iguana es un suelo muy arenoso, de ahí sus bajos niveles de fertilidad natural (capacidad de intercambio catiónico, bases cambiables, P total y disponible) y baja capacidad de retención de fosfatos. Al contrario, el suelo Bramón, de textura franco arenosa, no obstante su bajo pH, presenta niveles moderados de carbono orgánico, P total, P disponible y CIC. El suelo Bajo Seco, a diferencia de los otros dos, presenta un pH cercano a la neutralidad (6,1) y un menor desarrollo pedogenético, de ahí sus altos niveles de fertilidad natural (capacidad de intercambio catiónico, bases cambiables, P total y disponible) y moderada capacidad de retención de fosfatos.

La composición mineralógica de los suelos evidenció la presencia dominante de caolinita y cuarzo en el suelo Iguana, mientras que en Bramón y Bajo Seco predominan vermiculita y

mica, respectivamente.

Selección de la metodología para estudiar la disolución de la roca fosfórica. Los métodos para medir la disolución de la RF se basan en el incremento de los niveles bien de P (ΔP) o de Ca en el suelo (ΔCa) después de la fertilización del suelo con la roca fosfórica (Bolan y Hedley 1989). La extracción del P o Ca se hace con diferentes reactivos que sean capaces de remover el P o Ca que ha reaccionado con el suelo pero que afecten en muy poca proporción los minerales constituyentes de la roca, particularmente el apatito.

Las extracciones evidenciaron diferencias importantes entre los métodos ensayados (Cuadro 3), incluyendo respuestas diferentes de los suelos a la aplicación de la RF que están asociadas a sus características intrínsecas.

El P extraído de los tres suelos sin tratar con RF difirió significativamente y guardó correspondencia con los contenidos de P total mostrados en el Cuadro 1, donde se observa que el suelo Iguana presentó un valor de P total muy bajo y el suelo Bajo Seco el más alto, mientras que para Bramón se reportaron valores intermedios; esta información fue similar para los métodos Olsen, Bray I y Papel de filtro impregnado (PI). Sin embargo, llama la atención que la extracción con NaOH para los suelos Iguana y Bajo Seco no mostró diferencias estadísticas dado el bajo valor obtenido para este último (Cuadro 3); no obstante, la evidente diferencia entre ambos suelos en lo que se refiere a contenidos de P total, pH y CO. Estas características deberían colocar al suelo Bajo Seco con un valor alto de P extraíble ante el suelo Iguana, tal como se demostró con los otros tres métodos.

Como es de esperar, al añadir la RF incrementan los valores de P extraídos, pero esa situación no se presentó en la misma proporción entre los suelos en todo los ensayos (Cuadro 3). Hubo una importante cantidad de P extraído en el suelo Iguana independientemente del método utilizado, mientras que las cantidades fueron relativamente bajas en Bramón y Bajo Seco al emplear los métodos de Olsen, Bray I o PI. En el caso del PI en el suelo Bajo Seco el P extraído disminuyó no sólo respecto a los otros dos suelos sino con relación al control sin RF.

Cuadro 3. Valores de P ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) extraídos con las diferentes soluciones extractoras

Extractantes	Suelos	Iguana	Bramón	Bajo Seco
NaOH	Control	4,4a	10,9b	6,8ab
	RF	20,1a	38,3b	58,5c
	ΔP	15,7	27,4	51,7
Olsen	Control	1,0a	11,0b	20,5c
	RF	15,5a	17,5a	20,5b
	ΔP	14,5	6,5	0,0
Bray I	Control	1,0a	17,5b	37,0c
	RF	30,0b	19,0a	40,5c
	ΔP	29,0	1,5	3,5
Papel de filtro impregnado	Control	0,5a	14,0b	26,0c
	RF	13,0a	15,0a	25,5b
	ΔP	12,5	1,0	-0,5

Promedios seguidos de diferentes letras entre los suelos difieren significativamente según la prueba de Duncan ($P \leq 0,05$)

En lo que respecta a la cantidad de P que se disuelve de la RF Monte Fresco durante el proceso de incubación (ΔP), el suelo Bajo Seco, por tener un pH cercano a la neutralidad y alto contenido de Ca intercambiable, no debería generar mayor disolución de la RF (Zapata y Roy, 2007) lo que se confirma con los reactivos Olsen, Bray I y PI (valores de ΔP de -0,5 a 3,5). No fue así en el caso de la extracción con NaOH, en donde se registró un valor muy alto de ΔP ($51,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) posiblemente asociado a una solubilización directa de la RF por el reactivo. Es decir, los altos valores de ΔP registrados no provendrían de la disolución de la RF por el pH del suelo Bajo Seco sino que serían producto de una disolución directa por el NaOH, lo que hace que este método sea inapropiado para evaluar la disolución de la RF Monte Fresco. En otras situaciones, la extracción con NaOH para medir la disolución de la RF ha sido ampliamente utilizada en la literatura (Mac Kay y Syers, 1986).

Por el contrario, para el suelo Iguana, con valores bajos de pH, bajos contenido de Ca intercambiable y P total se dan las condiciones para una disolución de la RF lo cual fue corroborado por todos los métodos ensayados (ΔP de 12,5-29,0). Finalmente, el suelo Bramón si bien tiene un pH muy bajo, apropiado para la disolución de la RF, también presenta niveles altos de P total y ligeramente altos de Ca intercambiable, condiciones que son menos convenientes para la reacción de la RF; información confirmada por los métodos Olsen, Bray I y PI (ΔP de 1,0 a 6,5) exceptuándose el

método del NaOH donde nuevamente volvió a observarse un ΔP muy elevado ($27,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), contrario a lo esperado para este suelo.

CONCLUSIÓN

Los métodos Olsen y Bray I son los más apropiados para evaluar la disolución de la RF Monte Fresco en los suelos escogidos por la sencillez de sus procedimientos y lo económico de los reactivos que involucran; no se descarta el método PI por lo apropiado de los resultados obtenidos; sin embargo, éste es menos simple que los otros dos al involucrar un tiempo de agitación de 16 h y un paso posterior de desorción del P adsorbido en el papel. Finalmente, se desecha el método del NaOH por los problemas asociados a la disolución del apatito directamente de la RF sin reaccionar con el suelo.

LITERATURA CITADA

1. Alloush, G.A. 2003. Dissolution and effectiveness of phosphate rock in acidic soil. *Plant and Soil*. 251: 37-46.
2. Association of Official Analytical Chemist. 1990. *Official Methods of Analysis*. Washington, D.C. pp. 12-17.
3. Bolan, N. y M. Hedley. 1989. Dissolution of phosphate rocks in soils. 1. Evaluation of extraction methods for the measurement of phosphate rock dissolution. *Fer. Res.* 19: 65-75.

4. Casanova, E. 1993. Las rocas fosfóricas y su uso agroindustrial en Venezuela. Apuntes Técnicos Palmaven. Palmaven. Caracas. 124 p.
5. Casanova, E. 2004. Problemática de los fertilizantes en Venezuela. *Venesuelos* 12: 5-16.
6. Casanova, E. 2007. Efecto de rocas fosfóricas naturales y modificadas sobre la cantidad y calidad de pastos introducidos en Venezuela. *Agronomía Trop.* 57: 271-280.
7. Comerma, J. y R. Paredes. 1978. Principales limitaciones y potencial agrícola de las tierras en Venezuela. *Agronomía Trop.* 28(2): 71-85.
8. Chien, S.H. 1978. Interpretation of Bray I-extractable phosphorus from acid soil treated with phosphate rocks. *Soil Sci.* 126: 34-39.
9. Gilabert de B., J., I. López de R. y R. Pérez de R. 1990. Manual de métodos y procedimientos de referencia. Análisis de Suelos para Diagnóstico de Fertilidad. MAC-FONAIAP-CENIAP. 164 p. (Serie D. N° 26). Maracay, Venezuela.
10. Hedley M., J. Stewart y B. Chauban. 1982. Changes in inorganic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 970-976.
11. López-Hernández, D. 2016. Soils with hardened laterites are they really high P-sorbing? *Ciencia* 24: 178-186.
12. Mac Kay y A. Syers. 1986. Effects of phosphate, calcium and pH on the dissolution of a phosphate rock in soil. *Fer. Res.* 10: 175-184.
13. Menon, R., L. Hammond y H. Sissingh. 1989. Determination of plant available phosphorus by iron hydroxide-impregnated filter paper (PI) soil test. *Soil Sci. Amer. J.* 52: 110-115.
14. Morillo, A., O. Sequera y R. Ramírez. 2007. Roca fosfórica acidulada como fuente de fósforo en un suelo ácido con o sin encalado. *Bioagro* 19: 161-168.
15. Nying, C. y J. Robinson. 2006. Factors influencing the dissolution of phosphate rock in a range of high P-fixing soils from Cameroon. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 37: 2627-2645.
16. Olsen, S. y L. Sommers. 1982. Phosphorus. *In*: A. Page (ed.). *Methods of Soil Analysis. Part 2.* American Society of Agronomy. Madison, WI, USA. pp. 403-430.
17. Osemwotai, O., L. Ogboghodo y E. Aghimien. 2005. Phosphorus retention in soils of Nigeria - A review. *Agric. Rev.* 26: 148-152.
18. Pinto F., E. de Souza, H. Paulino, N. Curi y C. Carbone. 2013. P-sorption and desorption in savanna Brazilian soil as a support for phosphorus fertilizer management. *Ciênc. Agrotec. Lavras* 37: 521-530.
19. Sequera, O. y R. Ramírez. 2013. Roca fosfórica acidulada con ácido sulfúrico y tiosulfato de amonio como fuente de fósforo para frijol en dos tipos de suelo. *Bioagro* 25(1): 39-46.
20. Zapata, R. y M. Salas. 1991. Uso de la termodinámica para evaluar la reactividad de las rocas fosfóricas venezolanas. II Reunión de la Red Latinoamericana de Roca Fosfórica. San Cristóbal, Venezuela. pp. 28-29.
21. Zapata, F. y R. Roy. 2007. Utilización de las rocas fosfóricas para una agricultura sostenible. *Boletín FAO Fertilizantes y Nutrición Vegetal.* N° 13. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Roma.