

Seminarios

"VALORACION DE LAS FORMAS DE FOSFORO, ORGANICA E INORGANICAS, DE UN SUELO DE LA ZONA CAFETERA DE COLOMBIA"

Mario LOPEZ ARANA*

En la Zona Cafetera de Colombia son de común ocurrencia los suelos deficientes en fósforo, muy especialmente en áreas donde la precipitación pluvial excede a los 2000 milímetros anuales. Tal deficiencia es muy notoria en cultivos de corta duración y en plantas pequeñas de cultivos perennes como el cafeto, las cuales responden grandemente a las aplicaciones fosfóricas.

Los fertilizantes fosfóricos, con excepción de una pequeña producción de escorias Thomas de la Siderúrgica de Paz del Río, son importados a precios elevados, lo cual los hace de difícil aceptación por el agricultor corriente. Además, la diferencia en precio entre las escorias Thomas y los fertilizantes extranjeros, plantea interrogantes de si son igualmente efectivos sobre las cosechas, y sobre lo que ocurre al fósforo aplicado a estos suelos. Es decir, en qué grado este elemento es fijado por el suelo, cuál su proporción en forma asimilable por los cultivos y qué cantidades son de fácil lixiviación por aguas lluvias. Para responder, en parte, a estos interrogantes se efectuó el trabajo que aquí se relata.

CONSIDERACIONES GENERALES.

El mecanismo de la fijación del fósforo por los elementos constitutivos del suelo aún no está bien entendido y a menudo ha sido cuestión de controversia entre los investigadores. En general se tiene por sentado que el fósforo lo fija el suelo:

- a) por la fracción orgánica
- b) por la fracción mineral (arcillas, y óxidos e hidratos de aluminio y de hierro, principalmente).

De la fracción orgánica Black y Goring (3) informan que las cantidades de fósforo orgánico en suelos está correlacionada positivamente con las

* Químico de Suelos. Centro Nacional de Investigaciones de Café.

cantidades de carbono orgánico y de nitrógeno. Según varios investigadores citados por estos autores "la materia orgánica de los suelos minerales contiene carbono, nitrógeno y fósforo en una relación 110:9:1 de C:N:P, por peso. Tal relación es más amplia en suelos orgánicos".

En las investigaciones de los compuestos de fósforo orgánico en suelos se ha limitado la atención a los grupos de fosfolípidos, ácidos nucleicos y fosfatos inositol. Se han efectuado estudios en extracciones que pretenden ser selectivas de uno u otro grupo, con variados resultados. En general se puede decir que todos ellos han sido únicamente tentativos sobre casos especiales, y que no existen normas aplicables in extenso.

De todos los estudios citados por Black y Goring (3) se puede postular que el fósforo orgánico del suelo per se es de muy pequeño o ningún valor en la nutrición de las plantas, y que llega a tener valor cuando cambia a forma inorgánica. No obstante los estudios demostraron, en general, que "el conocimiento de una apropiada fracción orgánica hace posible una predicción más acertada de la aprovechabilidad del fósforo del suelo que la que se consigue con la sola información del fósforo inorgánico aprovechable".

Sobre la fracción mineral existen dos tesis contrapuestas igualmente importantes. Los que pretenden darle carácter de forma adsorbida al ión PO_4 , de manera similar a como se presentan los cationes intercambiables en el conocido fenómeno de intercambio catiónico. Así, Murphy citado por Stout (22) trabajando con suelos de alto contenido de arcilla kaolínica encontró que separando ésta del suelo, moliéndola finamente y saturándola con solución de $KH_2 PO_4$ adquiriría un poder de fijación correspondiente a 324 ME por 100 gramos.

Stout (22) trabajando con kaolinita y haloisita molidas, y con bentonita encontró alta adsorción de PO_4 por las arcillas tipo kaolínica a valores de pH de 3, 4 y 5.

Por ejemplo a pH 4.0 la bentonita solamente adsorbió 9.7ME/100g. mientras que la kaolinita y la haloisita adsorbieron 1130 y 1290 ME 100 g. respectivamente. Stout (22) explica esta adsorción en base al intercambio de iones OH de la arcilla con los iones PO_4 , y así muestra cómo en la kaolinita con 1550 ME de iones OH por 100 g., 1160 yacen en los planos de clivaje y sólo 390 dentro de la capa kaolínica; y en cambio la bentonita (pírofilita) tiene 556 ME de iones OH por 100 g. dentro de la capa cristalina y ningún OH en el plano de clivaje.

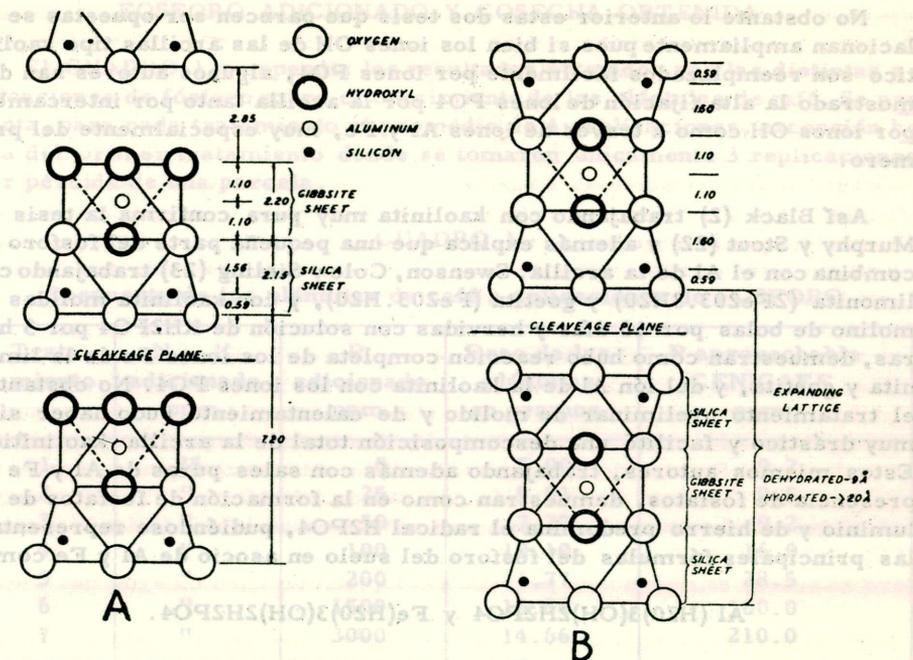


FIGURA 1.- A, esquema de la estructura de kaolinita propuesta por Pauling y Gruner. B, esquema de la pirofilita (montmorillonita) postulada por Hofmann. Ambas presentadas por STOUT (22). Obsérvese la posición de los grupos hidroxilos en uno y otro cristales.

Dickman y Bray (7) trabajando con kaolinita lograron un reemplazo estequiométrico entre los iones OH de la arcilla con iones fluoruro, y una recuperación de 98% de iones PO₄ adsorbidos por la arcilla mediante intercambio de éstos por iones fluoruro.

Por otra parte otros investigadores citados por Hemwall (12), y éste en especial, preconizan la teoría que de existir intercambio aniónico en la arcilla, éste es tan pequeño que no debe tenerse muy en cuenta, y que el intercambio de iones PO₄ con iones de la arcilla o la fijación de iones PO₄ por otros elementos se efectúa primordialmente a través o con compuestos de aluminio y de hierro. A la vez este mismo autor explica quizá de manera un poco acomodaticia los hallazgos de Murphy (Stout), Stout (22), Dickman y Bray (7) aquí citados, dando a entender que las apreciaciones de estos autores sobre intercambio aniónico son erróneas.

Parece que Hemwall (12) al tratar de negar el intercambio aniónico quiere reformar la teoría de fijación del fósforo inorgánico únicamente a través de compuestos de Al y Fe.

No obstante lo anterior estas dos tesis que parecen ser opuestas se relacionan ampliamente pues si bien los iones OH de las arcillas tipo kaolínico son reemplazados fácilmente por iones PO₄, algunos autores han demostrado la alta fijación de iones PO₄ por la arcilla tanto por intercambio por iones OH como a través de iones Al y Fe, muy especialmente del primero.

Así Black (2) trabajando con kaolinita muy pura confirma la tesis de Murphy y Stout (22) y además explica que una pequeña parte del fósforo se combina con el Al de la arcilla. Swenson, Cole y Sieling (23) trabajando con limonita (2Fe₂O₃·3H₂O) y goetita (Fe₂O₃·H₂O), y con kaolinita molidas en molino de bolas por 15 días y hervidas con solución de KH₂PO₄ por 5 horas, demuestran cómo hubo reacción completa de los iones Fe de la limonita y goetita, y del ión Al de la kaolinita con los iones PO₄. No obstante, el tratamiento preliminar de molido y de calentamiento pudo haber sido muy drástico y facilitó una descomposición total de la arcilla kaolínica. Estos mismos autores, trabajando además con sales puras de Al y Fe en presencia de fosfatos, demuestran como en la formación de fosfatos de aluminio y de hierro predomina el radical H₂PO₄, pudiéndose representar las principales fórmulas del fósforo del suelo en asocio de Al y Fe como:



Este efecto de fijación de fósforo por el aluminio y el hierro, especialmente a bajos pH, ha sido demostrado también por otros investigadores tales como Toth (24), Kurtz et al (15) y Doughty (8).

MATERIALES EMPLEADOS.

Con el fin de obtener alguna información del poder y clase de fijación de fósforo de los suelos de la zona cafetera, se efectuó el siguiente trabajo. Se tomó el suelo Chinchiná franco-arenoso como suelo-problema porque ha revelado notoria deficiencia de fósforo aprovechable en otros estudios (17), (16) y porque es la serie de suelo de mayor ocurrencia en el Departamento de Caldas.

Se aplicaron, en macetas de 2 Kg. de suelo, siete tratamientos escalonados de fósforo y que fueron 0, 25, 50, 100, 200, 1500 y 3000 ppm, con cuatro replicaciones. Además, se adicionó a todas las macetas 25 ppm de N y de K₂O.

Se sembraron plántulas de café de 2 meses de edad y se mantuvieron en invernadero, con adiciones periódicas de agua destilada, por espacio de 10 meses, al cabo de los cuales se cosecharon las plántulas y se tomaron sus pesos secos para análisis de correlación.

El suelo se utilizó para los distintos análisis de fósforo que más adelante se discuten.

FOSFORO ADICIONADO Y COSECHA OBTENIDA.

El CUADRO 1 compendia los resultados obtenidos por las distintas aplicaciones de fósforo sobre el crecimiento de las plántulas de café. Se presenta, para cada tratamiento el promedio de 4 replicaciones, excepción hecha del primer tratamiento donde se tomaron únicamente 3 replicaciones por pérdida de una parcela.

CUADRO 1

Respuesta de las plántulas de café a aplicaciones de FOSFORO

Tratamiento	N - K adicionado ppm	P adicionado ppm	Peso de las plántulas en gramos	P aprovechable CENICAFE ppm
1	25	0	5.00*	9.2
2	"	25	5.91	9.5
3	"	50	7.27	9.2
4	"	100	10.10	16.0
5	"	200	11.77	28.5
6	"	1500	15.80	100.0
7	"	3000	14.66	210.0

*Promedio de tres réplicas; en los demás casos, de 4 réplicas

Los análisis estadísticos comparando los resultados de cosecha y las dosis de fósforo adicionadas, arrojan un coeficiente de correlación de 0.761, significativo al nivel del 5%, no obstante el reducido número de pares de variables; índice suficiente de la aceptable respuesta de las plántulas a tan amplio rango de aplicaciones de fósforo.

Igualmente, se observa en este cuadro el resultado del análisis de fósforo aprovechable por el método CENICAFE (16), calibrado para esta clase de suelos.

VALORACION DEL FOSFORO CON MOLIBDATO
AMONICO-CLORURO ESTANOSO.

En todos los análisis de fósforo aquí efectuados se siguió la técnica colorimétrica inicialmente propuesta por Denigès, citado por Truog y Meyer (25), y a la cual se hicieron las siguientes modificaciones :

- En todos los casos, al emplear diferentes soluciones extractoras para fósforo, los patrones de fósforo se disolvieron y colorearon en la misma solución extractora que los problemas.
- Con algunos tratamientos en donde hubo disolución parcial de la materia orgánica y por lo tanto coloración de las muestras, se decoloraron éstas por filtración en presencia de carbón activado previamente tratado con HCl y agua destilada hasta eliminar impurezas de fósforo.

- c) En las técnicas donde se empleó el ión fluoruro, se eliminó su interferencia sobre la coloración del fósforo utilizando H3BO3, siguiendo la técnica propuesta por Kurtz (14).
- d) En algunos casos, especialmente en los tratamientos 1500 y 3000 ppm hubo necesidad de efectuar diluciones de las muestras originales, las cuales se realizaron siempre tomando la solución extractora como solvente; estas disoluciones se hicieron con el fin de obtener un rango limitado en las concentraciones de fósforo, para efectos de mayor precisión en el análisis colorimétrico.
- e) La turbidez que aún presentaban algunas muestras después de la filtración se eliminó por centrifugación.

FOSFORO SOLUBLE EN AGUA Y APROVECHABLE.

Tendientes a conocer el poder de retención del suelo a las aguas lluvias se determinó el P soluble en agua, de dos maneras. La primera, consistió en valorar el P extraído por agua destilada utilizando 1 gr. de suelo, 10 ml de H2O y 1 minuto de agitación. En la segunda técnica se empleó también 1 gramo de suelo, pero esta vez se colocó en tubos de fondo poroso (Sulfur Adsorption Tube, 9327-V A.H. THOMAS Co. Catalogue 1950) y se lavó el suelo, utilizando un pequeño vacío, con un litro de agua destilada.

Se valoró también el fósforo aprovechable utilizando el método CENICA FE (16) sobre la muestra sin tratamiento, en el primer caso, y sobre la muestra lavada con 1 litro de agua, en el segundo caso. Los resultados se compendian en el CUADRO 2 :

CUADRO 2

FOSFORO Soluble y Aprovechable, en partes por millón

FOSFORO aplicado ppm	FOSFORO aprovecha- ble Método CENICAFE	FOSFORO SOLUBLE 1 gr/10 ml/1 min.		FOSFORO SOLUBLE 1 gr/1 litro		FOSFORO aprovecha- ble* Método CENICAFE
		P en H2O	% sobre P aplicado	P en H2O	% sobre P aplicado	
0	9.2	2.7	---	2.5	---	8.8
25	9.5	2.7	0.00	2.7	0.80	9.0
50	9.7	3.2	1.00	2.5	0.00	9.8
100	16.0	4.2	1.50	5.0	2.50	14.5
200	28.5	4.0	0.65	5.4	1.45	23.0
1500	100.0	9.2	0.50	12.0	0.64	105.0
3000	210.0	22.5	0.66	21.0	0.62	205.0

* Estas muestras provienen del lavado con un litro de H2O.

Antes de analizar los datos presentados en este y otros cuadros hay que recordar que los suelos no sufrieron lixiviación en la etapa de invernadero

y que el tiempo transcurrido entre la siembra en invernadero y los análisis fué de más de 1 año. Por lo tanto los resultados para fósforo soluble en agua para el suelo testigo de 2.7 y 2.5 ppm que se podrían considerar altos en un análisis general por este sistema, por ejemplo utilizando el método Bingham (1), no son sino el resultado de la transformación lenta de formas insolubles de fósforo a formas solubles a través de este tiempo. Esto se dice, pues si tomamos el suelo directamente del campo para efectuar extracciones con agua destilada, en muy contados casos encontramos cantidades de fósforo mensurables aún con sensibles métodos colorimétricos.

A niveles de 1500 ppm y de 3000 ppm, que equivalen a aplicaciones de 15 y 30 toneladas por hectárea de un superfosfato de 45%, el fósforo recuperado por agua fué inferior a 0.7%, claro índice de la alta fijación de fósforo por este suelo. Necesariamente hay que anotar aquí que en el experimento no se llevaron registros de fijación periódica del fósforo, durante este lapso de un año.

Del CUADRO 2 También se desprende fácilmente que la recuperación de fósforo aplicado como fósforo aprovechable por el método CENICAFE fué inferior a 7%, también índice elocuente del alto poder de fijación de fósforo por este suelo.

FOSFORO RETENIDO POR SEXQUIOXIDOS (R203)

Con aplicaciones de fósforo hasta de 3000 ppm hubo una recuperación de fósforo soluble en agua inferior a 0.7%, y una recuperación como fósforo aprovechable inferior a 7%.

Tan alta fijación puede corresponder parte a la fracción mineral y parte a la fracción orgánica.

De la fracción mineral, según la revisión de la literatura pertinente los iones Al y Fe, en forma de óxidos e hidróxidos, hidratos o no, tienen especial preponderancia en la fijación de fósforo. La parte más activa de estos iones de Al y Fe constituyen los llamados sesquióxidos libres, los cuales no están formando parte principal, constitutiva de la fase cristalina del coloide mineral, y en cambio están retenidos por éste en forma adsorbida, o bien forman coloides amorfos individuales de alta capacidad de retención de fósforo. Su separación cuantitativa de un sistema complejo como es un suelo es bastante hipotética, y sólo se puede efectuar con soluciones extractoras que pretenden ser selectivas, y que aparentemente no provocan mayores disturbios en las fases minerales cristalinas, o en la fracción orgánica.

La determinación de hierro libre las efectúan Drosdoff (9) y Jeffries (13), el primero con tratamiento con H₂S y el segundo con ácido oxálico, pero ambos oxidan previamente la materia orgánica con H₂O₂, y analizan únicamente Fe libre, haciendo caso omiso del posible Al libre presente.

Un sistema sencillo de análisis simultáneo de Al y Fe libres consiste en provocar su disolución parcial por un tratamiento con ácido diluido. En estudios previos, aún no publicados, sobre esta misma serie de suelos, se observó cómo un tratamiento, a temperatura ambiente, de 5 gramos de suelo con 100 ml. de solución de HCl 0.8N y una hora de agitación, extraía cantidades de R203 poco alterables por mayores concentraciones de ácido. Concentraciones de ácido clorhídrico inferiores a 0.8N extrajeron cantidades de R203 proporcionales a la concentración del ácido.

Se determinó el R203 libre con HCl 0.8N como solución extractora. En una alícuota del extracto se analizaron los sexquióxidos y en otra el fósforo solubilizado. La cantidad de sexquióxidos en las muestras fué bastante pareja para todas las muestras y tuvo un valor promedio de 4.0%. Las cantidades de fósforo extraídas con HCl 0.8N se compendian en el cuadro 3.

CUADRO 3

Cantidades de FOSFORO retenidas por los sexquióxidos libres (Al2O3-Fe2O3)

FOSFORO aplicado ppm	FOSFORO extraído con HCl	FOSFORO retenido por R203	FOSFORO retenido %
0	190	---	---
25	205	15	60
50	230	40	80
100	260	70	70
200	302	112	56
1500	1340	1150	77
3000	2250	2360	79

Los valores del fósforo aplicado, retenido por los sexquióxidos, estuvieron en promedio entre 60 y 80%. Es necesario anotar que hubo disolución parcial de materia orgánica; no obstante el % de fósforo retenido por R203 parece corresponder a un valor real pues el P correspondiente a la materia orgánica disuelta prácticamente se elimina por diferencia entre las muestras tratadas con fósforo y la muestra testigo.

FOSFORO ORGANICO, POR CALCINACION

La determinación de P orgánico de los suelos se logra, bien extrayendo éste con una solución que pretende ser selectiva y determinándolo en el extracto, o bien de manera indirecta extrayendo en una muestra el fósforo total y en otro similar el fósforo inorgánico únicamente, para obtener, por diferencia, el valor del fósforo orgánico.

De los reactivos que pretenden ser selectivos los más comunes son

NaOH y NH₄OH utilizados a varias concentraciones, precedidos o no por tratamientos ácidos, en veces con agitación prolongada de la muestra con el solvente, y efectuando la extracción bien a temperatura ambiente o aplicando calor.

En la determinación indirecta la extracción del fósforo se hace por combustión seca a 500°C o más, o por combustión húmeda con H₂O₂, o con ácido nítrico y sulfúrico, o bien con dicromato de potasio y ácido sulfúrico. Black y Goring (3) traen un buen recuento bibliográfico con una discusión ordenada de estos métodos.

Basados en dicho trabajo, Saunders y Williams (20) compararon, en un estudio de fósforo orgánico en diferentes suelos de Escocia, un método de ignición, contra extracción con amoníaco caliente propuesto por Pearson (18) y contra extracción con NaOH. De la discusión de resultados Saunders y Williams (20) concluyen que la extracción con NH₄OH fué muy irregular e incompleta, que algunos valores bajos conseguidos con extracciones con NaOH lo fueron debido a buena extracción incompleta, o bien a hidrólisis del P orgánico, y que el mejor resultado se consiguió calcinando las muestras a 550°C y extrayendo el fósforo en muestras no calcinadas y calcinadas con H₂SO₄ 0.2N por agitación durante 16½ horas, para obtener el P orgánico, por diferencia.

Ya que en el trabajo de Saunders y Williams (20) estos autores toman directamente 1 hora como tiempo de calcinación de las muestras y este tiempo podría ser insuficiente en un suelo de alto contenido de materia orgánica como lo es el del presente trabajo (12.0% de M.O.), se trataron muestras en 3 diferentes períodos de calcinación de 1, 6 y 12 horas. Y se efectuaron dos series de extracciones sobre ellas: La primera por 16½ horas de agitación con H₂SO₄ 0.2N. La segunda de 1 hora con H₂SO₄ 0.08N. Los resultados se compendian en el CUADRO 4:

CUADRO 4

Comparación de valores de FOSFORO extractable por ácidos en muestras con diferentes períodos de ignición a 550°C

FOSFORO Aplicado	Tiempo de Calcinación.			Promedio	Tiempo de Calcinación			Promedio
	1 HORA	6 Hs.	12 Hs.		1 HORA	6 Hs.	12 Hs.	
0	760	710	800	756	650	610	650	636
25	800	730	800	776	630	650	550	610
50	850	750	840	813	630	580	560	590
100	900	750	870	840	650	630	650	643
200	840	880	850	856	680	680	680	680
1500	1760	1800	1780	1780	1550	1460	1540	1516
3000	2670	2600	2680	2650	2620	2420	2300	2446
ppm	Ext. con H ₂ SO ₄ 0.2N Agitación, 16½ HORAS				Ext. con H ₂ SO ₄ 0.08N Agitación, 1 HORA.			

El fósforo extraído en 1, 6 y 12 horas de calcinación en las dos series de extracciones indica poca variación entre tiempos de calcinación, cuando la extracción se efectúa con H_2SO_4 0.2N. Cuando se utilizan soluciones más débiles como H_2SO_4 0.08N en la segunda serie, el mejor tiempo de calcinación parece ser el más corto de 1 hora, posiblemente porque la mayor duración de la calcinación provoca formación de compuestos de fósforo más insolubles en ácidos tan diluïdos como el H_2SO_4 0.08N.

Observando los promedios de las dos series de extracciones presentadas en el CUADRO 4, vemos cómo el H_2SO_4 0.2N logró solubilizar mayores proporciones de fósforo que la extracción con H_2SO_4 0.08N.

Y es que en la calcinación del suelo suceden varios hechos:

- 1) Destrucción de la materia orgánica y liberación del P orgánico en forma de P mineral.
- 2) Descomposición parcial de la fracción mineral, y formación de otros compuestos minerales de mayor o menor capacidad de fijación de fósforo.
- 3) Fijación parcial de compuestos mineralizados de fósforo de la materia orgánica por estas nuevas formas minerales resultantes.

Ford (11) en estudios sobre fijación de fosfatos por minerales de Fe y Al explica cómo el fósforo es fijado por la goetita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y la bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$), compuestos de general ocurrencia en los suelos. Cuando se calientan muestras que contengan estos dos minerales, empieza a verificarse una deshidratación de ellos. En el caso de los compuestos de hierro tal deshidratación sucede a unos 200°C con formación de hematita (Fe_2O_3) la cual no posee ninguna capacidad de fijación de fósforo. En cambio la bauxita, por deshidratación de inicialmente Gibsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) de regular capacidad de fijación, luego el monohidrato o dispore ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) de mayor capacidad de fijación que el trihidrato; y luego por mayor calentamiento, se pierde toda el agua de constitución, pero el óxido de aluminio continúa poseyendo cierta capacidad de fijación como se comprobó por análisis de Rayos X que mostraron formación de fosfatos cristalinos después de un calentamiento al rojo. La razón de esta fijación del óxido de aluminio deshidratado no es completamente conocida y el autor cree sea debida a impurezas comúnmente presentes.

Este mismo autor cita a Fraps quien encontró que el calentamiento redujo la fijación de fósforo en ciertos suelos de Texas, mientras que Lipman halló que el calentamiento aumentaba la fijación para ciertos suelos de California. Y anota Ford (11) que "sobre la base de los datos presentados por Fraps y por Lipman, "estas ideas de aparente contradicción parecen deberse a diferencias en la proporción de Goetita y bauxita de los suelos en estudio".

Scarseth y Tidmore (21) trabajando con soluciones de H_2SO_4 0.1N y 0.05N, sobre coloides de diferentes suelos, encontraron distinto comporta-

miento de estas dos soluciones para solubilizar los fosfatos, y explican que aunque la disolución de los fosfatos es inversamente proporcional a la relación sílice-sexquióxidos del coloide, esta ley en algunos suelos no se cumplió cuando la extracción se hizo con H₂SO₄ 0.05N, pues según resultados de Comber (citado por estos autores) a veces ocurre que cuando un suelo es tratado con ácido diluido, se solubilizan rápidamente los fosfatos y lentamente el hierro y el aluminio, causando al principio una alta concentración de fosfatos en la solución, para pronto reducirse ésta, por precipitación ulterior como fosfatos de hierro y de aluminio.

Ambas condiciones, de menor poder de disolución de fosfatos o de precipitación de éstos al utilizar H₂SO₄ 0.08N en lugar de H₂SO₄ 0.2N, son factibles de haber ocurrido en los suelos del presente estudio.

El promedio de extracciones sobre el suelo calcinado, mostradas en el CUADRO 4, junto con los resultados de las extracciones sobre muestras no calcinadas se presentan en el CUADRO 5.

CUADRO 5

Comparación de valores de FOSFORO ORGANICO por el método de IGNICION a 550°C, utilizando dos diferentes soluciones extractoras y dos diferentes períodos de extracción.

FOSFORO aplicado	A ppm	B ppm	DIF.	C ppm	D ppm	DIF.
0	636	90	546	756	165	591
25	610	90	520	776	145	631
50	590	87	503	813	150	663
100	643	130	513	840	145	695
200	680	170	510	856	195	661
1500	1516	890	626	1780	930	850
3000	2436	1820	616	2650	2060	590

A: Calcinación y extracción con H₂SO₄ 0.08N (1 hora)

B: (sin cal.) Extracción con H₂SO₄ 0.08N (1 hora)

C: Calcinación y extracción con H₂SO₄ 0.2N (16½ horas)

D: (Sin cal.) Extracción con H₂SO₄ 0.2N (16½ horas)

La diferencia de valores entre muestras calcinadas y no calcinadas las denomina Saunders y Williams (20) "fósforo orgánico". En este trabajo el fósforo orgánico presenta valores similares para aplicaciones hasta de 200 ppm. de fósforo con extracciones de H₂SO₄ 0.08N, entre 503 y 543 ppm, in dice de que aparentemente no hubo fijación de fósforo aplicado por la fracción orgánica. A niveles de 1500 y 3000 ppm parece hubo cierta fijación por parte de la materia orgánica.

No obstante la segunda serie de extracciones con H₂SO₄ 0.2N no dió re

sultados tan acordes y todos los tratamientos dieron valores superiores al testigo, índice de una posible parcial fijación de fósforo, con excepción del tratamiento de 3000 ppm que dió un valor similar al testigo, lo cual indica que si en realidad hubo alguna fijación de fósforo por la fracción orgánica ésta debió ser muy pequeña.

Si tomamos por ejemplo, los valores conseguidos para los tratamientos de 1500 y 3000 ppm y los promediamos obtenemos un valor inferior a 4.5% como cantidad máxima fijada por la fracción orgánica del suelo a altos niveles de fósforo aplicado.

Los valores globales para los tratamientos con H_2SO_4 0.08N son muy inferiores a los valores conseguidos con H_2SO_4 0.2N, lo que demuestra que únicamente se pueden efectuar comparaciones entre los resultados de cada serie individual contra sus respectivos testigos.

Esta diferencia en valores de las dos series no se debe tomar como efecto de la ignición sino como efecto del distinto carácter extractivo de las dos soluciones aquí empleadas.

FOSFORO SOLUBLE EN ACIDO Y ADSORBIDO, Y FOSFORO ORGANICO

Se ha pensado que el fósforo adsorbido es un producto del intercambio de iones OH de las arcillas con el radical $H_2P_0_4$, principalmente, y que en esta forma de fósforo ejecuta el papel de anión intercambiable de manera similar a como se comportan los conocidos cationes de intercambio. Stout (22), y muy especialmente Bray y Dickman (4), Dickman y Bray (7), Kurtz et al (15), aplican esta teoría, y trabajando primero con arcillas kaolinícas y montmoriloníticas y luego con suelos, obtienen resultados satisfactorios, y demuestran sobre suelos de Illinois (U.S.A.), cómo parte del fósforo retenido por el suelo corresponde a éste carácter, y es, por consiguiente, fácilmente aprovechable por los cultivos.

Bray y Kurtz (5) proponen en un artículo titulado "Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils", métodos de laboratorio específicos para analizar estos tipos de fósforo en el suelo.

Siguiendo los métodos 3 y 4 del artículo citado y titulados como "Total adsorbed phosphorus" y "Total acid soluble and adsorbed phosphorus", y además siguiendo las direcciones del procedimiento para analizar fósforo orgánico consignadas en ese mismo artículo, se lograron los resultados que aparecen en el CUADRO 6.

CUADRO 6

FOSFORO Soluble en Acido y Adsorbido (o sea Fósforo Total Aprovechable), y FOSFORO Orgánico, según Bray y Kurtz (5).

FOSFORO aplicado ppm	P adsorb. y soluble en ácido	FOSFORO adsorb. ppm	FOSFORO soluble en ácido	P en H2O2 extraído según A	P orgánico
	A	B	A-B	C	C-A
0	185	145	40	575	390
25	200	170	30	600	400
50	215	165	50	615	400
100	225	150	75	635	410
200	265	165	100	670	405
1500	1050	860	190	1550	500
3000	1950	1600	350	2650	700

Analizando, en primer lugar la parte correspondiente al fósforo orgánico, se observa cómo hasta aplicaciones de 200 ppm (2 ton de P205 al 45%/Ha), no hubo, aparentemente, reacción de la fracción orgánica con el fósforo aplicado. A niveles tan altos como 15 y 30 toneladas de superfosfato 45% hubo una toma aparente por la materia orgánica de 8.8% del fósforo aplicado. Estos valores, aunque bajos, son un poco más altos que los conseguidos por diferencia entre la extracción ácida de muestras calcinadas y no calcinadas que fueron inferiores a 4.5%, según datos del CUADRO 5.

Con respecto al fósforo soluble en ácido los resultados guardan estrecha relación con los conseguidos con el método CENICAFE (16), aunque a rroja guarismos un poco más altos quizá debido a mayor concentración de ácido y mayor período de extracción.

El fósforo adsorbido, muestra, en primer lugar, altos valores para la muestra testigo (145 ppm) y un aumento altamente proporcional al fósforo aplicado. Los porcentajes correspondientes a fósforo adsorbido y soluble en ácido totales, y adsorbido total son de 57.3% y 46.1% respectivamente, lo cual demuestra que a pesar de tan altos valores iniciales del suelo para estos dos tipos de fósforo, 185 y 145 ppm respectivamente, el fósforo aplicado fué retenido por el suelo en forma adsorbida en proporción alrededor de 50%.

Sobre este fósforo llamado adsorbido hay que hacer algunas consideraciones. En primer lugar, la solución extractora de NH_4F 0.5N disolvió, si bien en poca proporción, parte de la materia orgánica del suelo. En segundo lugar el ión fluoruro que probó poseer características especiales para remplazo de los iones OH de los coloides por su carácter en extremo electronegativo y su pequeño radio iónico, no es selectivo de iones OH o H_2PO_4 de los coloides y reacciona en gran proporción con el aluminio y hierro libres, muy especialmente con el primero.

Bray y Dickman (4) indican en su trabajo que el R203 libre no es un constituyente importante en los suelos de Illinois estudiados por ellos, y en los cuales obtuvieron tan buenos resultados. Otros investigadores como Chang y Jackson (6) opinan que "el fosfato extraído de los suelos por el procedimiento de Bray y Kurtz debe ser en gran proporción fosfato de aluminio". Turner y Rice (26) trabajando con hidróxidos de Al y Fe, concluyen que el NH_4F recuperó casi la totalidad del fósforo adicionado al hidróxido de aluminio, por formación de $(NH_4)_3AlF_6$, pero que prácticamente no hubo recuperación del fósforo adicionado al hidróxido de hierro, trabajando con soluciones neutras o alcalinas.

Fife (10) trabajando con minerales puros de Al y Fe obtiene una buena recuperación de fosfatos de minerales de aluminio (Wadelita) utilizando NH_4F 0.5N y poca recuperación de ellos de minerales de hierro a pH 7 o cercanos a éste.

Hechas estas consideraciones, parece que en el presente trabajo el NH_4F solubilizó en gran parte el fósforo retenido por los sexquíoxidos libres, ya que éstos suelos poseen un bajo contenido de arcilla (inferior a 5%) y una cantidad relativamente alta de sexquíoxidos de gran capacidad de retención de fósforo (4% de R203 libres; con una retención de fósforo en suelo sin aplicación de este elemento de 190 ppm según el CUADRO 3).

Igualmente las cantidades de fósforo extraídas con el Procedimiento A (Fósforo Adsorbido y Soluble en Acido) arroja resultados, aunque un poco inferiores, similares a los conseguidos al solubilizar el fósforo del R203 libre. El valor promedio del fósforo extraído por el Procedimiento A sobre el fósforo aplicado fue de 57.3%, en tanto que las cantidades de fósforo aplicado retenida por los sexquíoxidos libres fluctuaron entre 60% y 80%.

RESUMEN.

Se tomó, para estudios de fijación de fósforo, un suelo de la Serie Chinchiná, ampliamente difundido en la zona cafetera del Depto. de Caidas, Colombia.

Con él se llenaron 28 macetas de 2 Kg de capacidad para 7 tratamientos con 4 replicaciones, y que fueron 0, 25, 50, 100, 200, 1500 y 3000 ppm de fósforo; a todas las macetas se les adicionó 25 ppm de K y N. Se sembraron plántulas de café de 2 meses de edad y se cosecharon a los 10 meses. Las plántulas respondieron, en crecimiento, significativamente a las aplicaciones de fósforo aún a niveles tan altos como 3000 ppm.

Transcurrido 1 año de aplicación del fósforo al suelo, se iniciaron los análisis de laboratorio para fósforo soluble en agua, en ácidos diluidos, adsorbido, retenido por sexquíoxidos y fósforo orgánico.

Se comprobó la alta fijación del fósforo por estos suelos, pues el P soluble en agua fue inferior a 0.7%, y el P recuperado utilizando soluciones

ácidas diluídas, de 7% a 9%. No hubo retención aparente de la fracción orgánica por aplicaciones de fósforo hasta 200 ppm (2 ton/Ha). Hubo retención aparente de fósforo por la fracción orgánica a niveles de 1500 y 3000 ppm (15 tonde P2O5 al 45%/Ha) y que fueron de 4.5% para el método de combustión seca a 550°C y de 8.8% por el método de combustión húmeda con H2O2.

Se determinó un 57.3% del fósforo aplicado como fósforo adsorbido y soluble en ácido, utilizando NH₄F 0.5N - HCl 0.1N, el cual parece corresponder en gran parte al fósforo retenido por sexquióxidos libres. Se analizó el fósforo retenido por estos últimos dando valores entre 60% y 80% del fósforo aplicado, índice del alto poder de retención del Al y Fe libres en los suelos de la Serie Chinchiná franco-arenoso.

BIBLIOGRAFIA.

- 1) BINGHAM, F. T. Soil test for phosphate. Calif. Agric. 3 (8):11-14. 1949.
- 2) BLACK, C. A. The penetration of phosphate into the Kaolinite crystal. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 6:157-161. 1941.
- 3) BLACK, C. A. and GORING, C.A.I. Organic phosphorus in soils. In Pierre, W.H. and Norman, A.G., ed. Soil and fertilizer phosphorus in crop nutrition. New York, Academic Press, 1953: 123-152.
- 4) BRAY, R. H., and DICKMAN, S.R. Adsorbed phosphates in soils and their relation to crop responses. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 6:312-320. 1941.
- 5) BRAY, R. H. and KURTZ, L.T. Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils. Soil Sci. 59:39-45. 1945.
- 6) CHANG, S. C. and JACKSON, M.L. Fractionation of soils phosphorus. Soil Sci. 84:133-144. 1957.
- 7) DICKMAN, S. R. and BRAY, R.H. Replacement of adsorbed phosphate from kaolinite by fluoride. Soil Sci. 52:263-273. 1941.
- 8) DOUGHTY, J. L. Phosphate fixation in soils, particularly as influenced by organic matter. Soil Sci. 40:191-202. 1935.
- 9) DROSDOFF, M. The determination of free iron oxides in soil colloids. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 6:131-132. 1941.
- 10) FIFE, C. V. An evaluation of ammonium fluoride as a selective extractant for aluminum-bound soil phosphate: 1. Preliminary studies on non-soil systems. Soil Sci. 87:13-21. 1959.
- 11) FORD, M. C. The nature of phosphate fixation in soils. Jour. Amer.

- Soc. Agron. 25:134-144. 1933.
- 12) HEMWALL, J. B. The fixation of phosphorus by soils. *Advances in Agronomy* 9:95-112. 1957.
 - 13) JEFFRIES, C. D. A rapid method for the removal of free iron oxides in soil prior to petrographic analysis. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 11:211-212. 1946.
 - 14) CURTZ, L. T. Elimination of fluoride interference in the molybdenum blue reaction. *Ind. & Eng. Chem. Analyt. Ed.* 14:855. 1942.
 - 15) KURTZ, L. T., DeTURK, E.E., and BRAY, R.H. Phosphate adsorption by Illinois soils. *Soil, Sci.* 61:111-124. 1946.
 - 16) LOPEZ A., MARIO Determinación de fósforo aprovechable en suelos tropicales. *CENICAFE* 9: 109-120. 1958.
 - 17) PARRA H., J. Las chapolas de café en el estudio de los suelos. Centro Nacional de Investigaciones de Café (Chinchiná, Colombia) *Boletín informativo* 4(42):15-26. 1953.
 - 18) PEARSON, R. W. Determination of organic phosphorus in soils. *Ind. & Eng. Chem. An. Ed.* 12:198-200. 1940.
 - 19) RAVIKOVITCH, S. Anion exchange: 1. Adsorption of the phosphoric acid ions by soils. *Soil Sci.* 38:219-239. 1934.
 - 20) SAUNDERS, H. M. H. and WILLIAMS. E.G. Observations on the determination of total organic phosphorus in soils. *Jour. of Soil Sci.* 6:254-267. 1955.
 - 21) SCARSETH, G. D. and TIDMORE, J.W. The fixation of phosphates by soil colloids. *Jour. Amer. Soc. Agron.* 26:138-151. 1934.
 - 22) STOUT, P. R. Alterations in the crystal structure of clay minerals as a result of phosphate fixation. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 4:177-182. 1939.
 - 23) SWENSON, R. M., COLE, C. V., and SIELING, D. H. Fixation of phosphate by iron and aluminum and replacement by organic and inorganic ions. *Soil Sci.* 67:3-22. 1949.
 - 24) TOTH, S. J. Anion adsorption by soil colloids in relation to changes in free iron oxides. *Soil Sci.* 44:299-314. 1937.
 - 25) TRUOG, E. and MEYER, A. H. Improvements in the Denigés colorimetric method for phosphorus and arsenic. *Ind. & Eng. Chem. Anal. Ed.* 1:136-139. 1929.
 - 26) TURNER, R. C. and RICE, H. M. Role of the fluoride ion in release of phosphate adsorbed by aluminum and iron hydroxides. *Soil Sci.* 74: 141-148. 1952.