

AVANCES EN LA SELECCIÓN DE UN MÉTODO PARA EL ANÁLISIS DE FÓSFORO DISPONIBLE EN FERTILIZANTES

C. E. Carrillo de C¹., M. Ruíz², C. A. Arvelo de V¹., J. G. Escalona¹, L. Castillo³, R. Noguera⁴, T. Díaz⁵, C. Silva⁶, A. Martínez², R. Gutiérrez², M. Navas⁷, E. Arteaga⁸, S. Fernández⁴, I. E. Arrieche⁵, B. Arrieche⁶ y O. Sequera⁴.

¹Universidad Central de Venezuela, Facultad de Agronomía, ²Universidad Rómulo Gallegos-CIESA,

³EDAFOFINCA, ⁴Universidad Centro Occidental Lisandro Alvarado-Agronomía, ⁵Instituto de Investigaciones Agropecuarias-Yaracuy, ⁶Ministerio del Ambiente y los Recursos Naturales-Lara,

⁷Instituto de Investigaciones Agropecuarias-Anzoátegui, ⁸Servifertil-Morón.

Correo electrónico: efcori@cantv.net

Palabras clave: Análisis de fertilizantes, fósforo disponible, repetibilidad, reproducibilidad, estudios interlaboratorios.

INTRODUCCIÓN.

La manera de reportar la riqueza o cantidad de nutrientes en un producto fertilizante es mediante la FÓRMULA O GRADO, que se define como "La expresión del contenido de nutrientes en un fertilizante, expresado en % en peso según el orden N, P, K y otros; considerando N como elemento, P como P₂O₅ y K como K₂O" (COVENIN, 1998). Se designa mediante una serie de números enteros separados entre sí por guiones, cada número indica la cantidad del nutriente que el fabricante garantiza que como mínimo contiene ese producto; este número incluye solamente la cantidad del nutriente encontrado utilizando métodos analíticos determinados y excluye cualquier forma del elemento considerada como no disponible para la nutrición de las plantas (UNIDO e IFDC, 1998); por lo tanto, en la *fórmula o grado*, siempre el segundo número entero, debe representar la fracción de fósforo disponible, expresado como % de P₂O₅.

Los fertilizantes fosfatados presentan una variedad de solubilidades en agua y otros reactivos, considerándose los solubles como inmediatamente disponibles y los poco solubles o insolubles, como no disponibles, por lo que existen diferentes métodos para evaluar su disponibilidad agronómica. Por esta razón se determinan diferentes tipos de fósforo: fósforo total (PT), fósforo soluble en agua (PSA), fósforo insoluble (PI), fósforo disponible (PD) y otros, basados en su solubilidad en ácidos fuertes, en agua, en soluciones de citrato de amonio neutro o alcalino, o de ácido cítrico, ácido fórmico, etc. (UNIDO e IFDC, 1998). A este respecto, la norma COVENIN (1977), define el fósforo disponible como la cantidad de fósforo utilizable por las plantas y corresponde a la suma del fósforo soluble en agua, más el fósforo soluble en citrato de amonio neutro (PSA + PSCAN). Para determinar esta fracción del PT se emplea la modalidad gravimétrica, espectrofotométrica o volumétrica, esta última, indicada en la Norma COVENIN (1977), además de ser muy laboriosa, implica la utilización de un filtro de asbesto, material que presenta riesgos potenciales para la salud pública.

El PSA es un índice de disponibilidad inmediata para las plantas. A menudo, en los fertilizantes comerciales todo el fósforo es soluble en agua, ya que contienen compuestos como fosfato monocálcico y fosfatos de amonio. En estos casos es muy sencillo comprobar la riqueza en fósforo, analizando el extracto acuoso de la muestra de fertilizante. Sin embargo, es posible en algunos productos, como las rocas fosfóricas aciduladas y los nitrofosfatos, encontrar formas de fósforo que aún no siendo solubles en agua, se consideran *disponibles* o aprovechables para la planta. En esos casos, es frecuente encontrar que la respuesta de los cultivos esté ligada más al PD que al PT o al PSA (Prochnow *et al.*, 2001). El método más utilizado para cuantificar esta fracción de fósforo disponible en fertilizantes, es el que utiliza el citrato de amonio neutro como solución extractora.

El objetivo del presente trabajo fue seleccionar un método único a utilizar en los laboratorios nacionales, para analizar el fósforo disponible en fertilizantes y a la vez evaluar su precisión y exactitud.

MATERIALES Y MÉTODOS.

Se recopilaron las modalidades analíticas aplicadas por organismos nacionales e internacionales, todas las cuales tienen en común una extracción con citrato de amonio a pH 7, en baño de maría a 65° C. A partir de allí hay dos opciones: a) método directo, que indica analizar el P disponible en el extracto y b) método indirecto, mediante el cual se descarta el extracto, se analiza el fósforo insoluble en el residuo y este valor se le resta al fósforo total para obtener el fósforo disponible o asimilable. En este caso se escogió la modalidad indirecta, que es la más frecuentemente utilizada. Se seleccionaron cinco productos comerciales, representativos de los tipos de fertilizantes existentes para el momento en el mercado nacional, que corresponden a la siguiente denominación genérica: roca fosfórica (RF), roca fosfórica parcialmente acidulada (RFA), complejo NPK nacional (NPKn), complejo NPK importado (NPKi) y fosfato monoamónico importado (FMA). Cada muestra se analizó por triplicado. Se determinó el PT, mediante una extracción con HCL y HNO₃ y la determinación por un método espectrofotométrico (Carrillo de Cori *et al.*, 1999) y luego se analizó el fósforo disponible por el método indirecto, pesando un gramo de muestra, haciendo una extracción con agua a 65 °C y sometiendo el residuo insoluble en agua a una digestión en citrato de amonio neutro a 65 °C durante una hora, al cabo de la cual se filtra, se lava y el residuo insoluble en agua y citrato se somete a digestión ácida (HCl + HNO₃), determinando el contenido de fósforo en el extracto por el método espectrofotométrico propuesto por GIUMA (Carrillo de Cori *et al.*, 1999). El PI así obtenido, se restó del PT para obtener el PD. Esta fracción incluye el PSA + PSCAN. Los análisis fueron realizados por el personal técnico y en los laboratorios de ocho instituciones para el caso de PT: EDAFOFINCA, INIA-Anzoategui, INIA-Yaracuy, MARN-Lara, SERVIFÉRTIL-Morón, UCLA-Agronomía, UCV-Agronomía y UNERG-Agronomía. Los análisis de PD se hicieron solamente en siete de las instituciones mencionadas anteriormente. La exactitud del método se determinó en PT a través del análisis del estándar (KH₂PO₄ grado analítico), mientras que la precisión se calculó aplicando la norma COVENIN 2972-92 (COVENIN, 1992).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN. Los resultados de *fósforo total*, se presentan en el Cuadro 1. Los promedios abarcan un amplio rango entre 14,00 y 52,19 % de P₂O₅, lo cual garantiza la aplicación de este método a fertilizantes dentro de ese rango.

Cuadro 1. Contenido de fósforo total^a (% de P₂O₅) en cinco fertilizantes y un estándar, analizados por ocho laboratorios

Laboratorio	Fertilizantes					
	% P ₂ O ₅					
	RF	RFA	NPKn	NPKi	FMA	EST
1	29,83	29,33	15,24	15,08	50,66	52,17
2	28,63	27,77	14,19	13,79	50,02	52,20
3	28,39	29,76	15,27	13,23	49,47	51,65
4	27,39	26,58	14,24	13,66	52,22	52,29
5	29,09	29,12	14,83	14,82	51,36	52,31
6	28,70	27,78	14,05	13,81	49,42	52,79
7	28,45	28,59	14,85	13,46	49,83	50,68
8	29,34	29,26	14,69	14,18	52,96	53,41
Promedio	28,62	28,52	14,67	14,00	50,74	52,19

La recuperación del fósforo en el KH_2PO_4 (estándar), varió entre 97,18 y 102,42 (Cuadro 2) lo cual indica que el método seleccionado por el GIUMA (Carrillo de Cori *et al.*, 1999) es de alta exactitud, según los criterios de Buresh *et al.* (1982).

Cuadro 2. Contenido de fósforo total^a (% P_2O_5), porcentaje de recuperación (Rec.) y ? 100 del fósforo en el KH_2PO_4 , analizado por ocho laboratorios?

	Laboratorio								Promedio
	1	2	3	4	5	6	7	8	
% P_2O_5	52,12	52,20	51,65	52,29	52,31	52,79	50,68	53,41	52,19
% Rec	99,94	100,10	99,04	100,27	100,31	101,23	97,18	102,42	100,08
? ? ? ? ?	-0,06	0,1	-0,96	0,27	0,31	1,23	-2,82	2,42	0,08

^a Promedio de tres repeticiones

% Rec. = (% $\text{P}_2\text{O}_5/52,15$) X 100 ? 100 = % Rec. - 100

52,15 = % teórico de P_2O_5 total en el KH_2PO_4

Al aplicar la norma COVENIN 2972-92 (COVENIN, 1992), a los datos de PT, se encontró que tanto la repetibilidad (r) como la reproducibilidad (R), dependen del nivel de P_2O_5 de las muestras analizadas y se ajustan a las siguientes ecuaciones:

$$r = 0,4914 + 0,0275 \text{ P}_2\text{O}_5 \quad R = 1,2795 + 0,0422 \text{ P}_2\text{O}_5$$

Donde P_2O_5 es el % de P_2O_5 en el fertilizante

El fósforo disponible en los fertilizantes NPKn, NPKi, FMA y el estándar, resultó igual al PT, ya que no se detectó PI, mientras que en los productos RF y RFA, sólo una fracción del PT se disolvió en agua y citrato, motivo por el cual de aquí en adelante, para discutir los resultados de PD, sólo se mostrarán los datos correspondientes a RF y RFA, como se aprecia en el Cuadro 3. En el caso de la RFA, al aplicar la norma AOCS, el contenido promedio de P_2O_5 (% de PI) obtenido en el laboratorio 3, resultó un dato altamente discrepante, ya que se encuentra alejado del promedio general en dos veces la desviación estándar. En consecuencia, ese dato (19,67 % de P_2O_5) no fue considerado al calcular “r” y “R”.

Cuadro 3. Contenido de fósforo total, insoluble en citrato de amonio neutro y en agua, y disponible (% de P_2O_5)¹ en roca fosfórica y en roca fosfórica acidulada, determinado por siete laboratorios.

Laboratorio	ROCA FOSFÓRICA			ROCA FOSFÓRICA ACIDULADA		
	Total ² PT	Insoluble PI	Disponible ³ (PSCAN+PSA)	Total ² PT	Insoluble PI	Disponible (PSCAN+PSA)
1	29,83	24,83	5,00	29,33	15,87	13,46
2	28,63	24,50	4,13	27,77	17,51	10,26
3	28,39	23,56	4,83	29,76	19,67	10,09
4	29,09	25,11	3,98	29,12	16,18	12,94
5	28,70	25,26	3,44	27,78	15,40	12,38
6	28,45	25,02	3,43	28,59	16,05	12,54
7	29,34	24,50	4,84	29,26	17,01	12,25
Promedio	28,92	24,68	4,24	28,80	16,81 (16,34)*	11,99 (12,46)*

¹ Promedio de tres repeticiones ² Tomado del cuadro 1

* Resultado calculado, al eliminar el promedio obtenido por el laboratorio 3.

El rango de variación de los resultados de PI en roca fosfórica fue menor (23,56-25,26 % P_2O_5) que en roca fosfórica acidulada (15,40-17,51 % P_2O_5), lo cual se vio reflejado al calcular la repetibilidad y la

Roca fosfórica:	Roca fosfórica acidulada:
r = 1,16 % R = 1,86%	r = 1,47 % R = 2,49 %

En consecuencia, el fósforo disponible calculado por diferencia del fósforo total, resultó menos variable para roca fosfórica (3,43 - 5,00 % P₂O₅) que para roca fosfórica acidulada (10,26 - 13,46 % P₂O₅). Debido a la excesiva manipulación de la muestra, implicada en este método, este Grupo de Trabajo recomienda el estudio de la modalidad analítica según la cual el análisis se hace directamente en el extracto en citrato de amonio neutro, con o sin eliminación previa del PSA.

CONCLUSIONES.

El método para analizar fósforo total en fertilizantes inorgánicos, seleccionado por el GIUMA, permite una alta recuperación del fósforo contenido en los fertilizantes. La repetibilidad y la reproducibilidad de ese método resultaron dependientes del contenido de P₂O₅. De las muestras analizadas, sólo la roca fosfórica y la roca fosfórica acidulada, poseen una parte del fósforo en forma insoluble. Se sugiere ensayar la vía del método directo, como una alternativa para encontrar una modalidad analítica de mayor precisión para determinar el fósforo disponible en fertilizantes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Buresh, R.J., E.R. Austin y E.T. Craswell.* 1982. Analytical Methods in ¹⁵N research. *Fert. Res.*2:227-245.
- Carrillo de Cori, C.E., C.A. Arvelo de V., M. Ruiz, A. Sánchez, J.G. Escalona, L. Castillo, E. Arteaga, M. Túa, R. Gutiérrez, O. Gamboa, I. Arrieche, T. Díaz y F. Sosa.* 1999. Análisis de fósforo total en fertilizantes inorgánicos. *Venezuelos*, Vol 7 (1 y 2):33-37.
- Prochnow, L. I., J. F. da Cunha y A. F. Candiotti V.* 2001. Field evaluation of water citrate soluble phosphorus in modified phosphate rocks for soybean. *Scientia Agricola*, 58(1):165-170.
- Ministerio de Fomento. Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN).* 1977. Norma Venezolana. Fertilizantes. Determinación del fósforo soluble en citrato. Norma 1131-77. 7 p.
- Ministerio de Fomento. Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN).* 1992. Norma venezolana. Precisión de los métodos de ensayo. Determinación de la repetibilidad y la reproducibilidad de un método de ensayo normalizado mediante ensayos realizados por diferentes laboratorios. COVENIN 2972-92 (ISO-5725-86). 53p.
- Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN).* 1998. Norma venezolana. Fertilizantes, Enmiendas y acondicionadores de suelos. Definiciones. COVENIN 113:1998 (1ª rev.). FONDONORMA, ASOQUIM, Caracas. 3p
- Official Methods of Analysis of AOAC International (AOAC).* 1997. AOAC official method 963.03. Phosphorus (citrate-insoluble) in fertilizers. Chapter 2. 16th Ed., 3rd rev.. 1997. AOAC International . Gaithersburg, M.D. USA.
- United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) and International Fertilizer Development Center (IFDC). 1998. Fertilizer Manual. Kuther Academic Publishers. 61.