

Determinación Rápida del Calcio y del Fósforo en el Suelo

Ing. Agr. CARLOS A. FYNN
Ayudante Técnico de Agricultura
Profesor de Topografía Agrícola

Trabajo presentado a la Primera Reunión Argentina de Agronomía, celebrada en B. Aires. (Abril de 1941).

La tendencia de simplificar el análisis químico de suelos ha inducido a preconizar métodos rápidos, generalmente colorimétricos, que permitan expedirse casi inmediatamente, y por lo común en el lugar de extracción de la muestra, sobre las cantidades asimilables de los distintos elementos que tenga la tierra.

Tales procedimientos que a simple vista presentan grandes ventajas, sobre todo en el sentido de permitir el conocimiento en gran escala de los suelos de un país, tienen algunos inconvenientes que pueden llevarlos a no ser aplicables a condiciones locales particulares. El origen de ellos ha sido la necesidad de orientar técnicamente a la agricultura en países nuevos o colonias especialmente, donde el personal técnico es, por lo general, escaso, como también el expedirse con rapidez para que la técnica redunde de inmediato y económicamente en beneficio de la producción agraria. Pero tales procedimientos impiden, por lo general, realizar una previa preparación de la muestra del suelo, que en la gran mayoría de los casos es de absoluta necesidad, para ejecutar las manipulaciones con corrección.

Por otra parte en las tierras de nuestro país, a pesar de existir diferencias químicas, apreciables en sus consecuencias, con dichos sistemas de análisis se reducen en forma tal, que casi se establece cierta uniformidad en la constitución acusada por tales métodos.

Sin embargo en el lugar que la Edafología asigna al análisis de los elementos minerales de mayor importancia para el vegetal (Ca, P y K) (1), los procedimientos netamente químico-analíticos pecan por gran lentitud y exceso de exactitud frente a los análisis físicos, (arena gruesa, coloides), reacción y determinación de materia orgánica, que tienen tanto o mayor importancia en la interpretación del análisis total.

(1) No citamos el N. por ser producto de desintegración orgánica.

En consecuencia, sería de trascendencia para los laboratorios que se dedican al análisis agrícola de tierras, el poder contar con métodos químicos que aún en detrimento de esa precisión extrema, innecesaria a la interpretación, permitan la determinación rápida de los elementos citados. En virtud de que la constitución del substrato de nuestros suelos es en gran parte granítico sobre todo el de la zona de labranza, el "K" está en ellas siempre en cantidad suficiente, (1) de ahí que generalmente se dé preferencia a las determinaciones del Ca y P que se revelan, en general, escasos.

Como consecuencia de tales consideraciones hemos estudiado la forma de adaptar a dicha finalidad los métodos de determinación de los elementos preindicados, que se precognizan por contemplar dichas condiciones en mayor o menor grado. El criterio seguido ha sido siempre el de mantener el equilibrio entre la precisión y la rapidez en una justa medida.

Entre los distintos disolventes aconsejados para el tratamiento de las tierras, hemos considerado el más expeditivo para nuestro objeto, el ácido acético, dado que por su débil disociación efectúa una extracción menos intensa que los ácidos fuertes que provocan una alteración total del equilibrio físico-químico del suelo; poniendo sin embargo en evidencia los cationes adsorbidos y el Ca de reserva en forma de Ca CO_3 . Y teniendo por otra parte la gran ventaja de permitir la precipitación del Ca en forma de oxalato y también la reacción cerúleo-molbídica para la valoración del fósforo.

El disolvente empleado es, como se dijo, el ácido acético, en una solución al 10 % en volúmen (ácido acético glacial de densidad 1.055 a 15°), tratándose 10 gr. de tierra con 100cc durante 12-15 horas en matrascitos Erlenmeyer que se preparan en la tarde para utilizarlos a la mañana siguiente, previo filtrado. Recogiéndose un licor que representa por cc. 0.1 de tierra.

Este tratamiento tiene la ventaja de demandar tiempo muy escaso, ya que se reduce a pesar, medir el disolvente y luego filtrar (el hecho de no exigir lavados implica gran economía de tiempo). En el licor obtenido se procede a determinar el calcio y el fósforo.

Calcio. — Existen algunos procedimientos diafanométricos basados en la facilidad más o menos grande con que la luz atraviesa determinado espesor de licor inmediatamente después de la precipitación del calcio por el oxalato de amonio, siendo su intensidad inversamente proporcional a la cantidad de precipitado en suspensión. Este procedimiento pre-

(1) A veces no suele estar dinamizado en el grado requerido por distintos cultivos.

presenta grandes dificultades en la apreciación de la cantidad de calcio, dado que diferencias de entidad provocan pequeñas modificaciones en la turbidez de la suspensión. En consecuencia, se puede considerar como un método demasiado grosero. De ahí, que surgiera la idea de obtener dichos valores de acuerdo a la cantidad de precipitado en volumen. Para ello hemos ensayado la aplicación del método Tromsdorff de determinación de sangre en la leche, con la finalidad de medir la cantidad de precipitado de oxalato de calcio previa centrifugación. Consideramos que este método pueda tener una aplicación interesante en el Laboratorio Químico, ya que representa una economía grande de tiempo y dinero en la determinación del calcio en los suelos, desde que permite reducir la manipulación a una técnica simple y económica.

La manipulación que sugerimos de acuerdo a los ensayos efectuados, es la siguiente: 5 cc del licor acético (medidos con pipeta) se vierten en un tubo Tromsdorff, agregándosele 5 cc (de una bureta) de oxalato de amonio en solución saturada en frío (4.5 %). El tubo que para mayor comodidad se puede colocar en un tapón de corcho agujereado que le sirva de base de sustentación, se lleva a la estufa a 60° durante $\frac{1}{2}$ hora con objeto de facilitar la total precipitación del calcio. Luego se coloca el tubo en la centrífuga (ésta se debe cargar con 4 tubos para su justo equilibrio) sometiéndolo a una centrifugación durante un minuto a razón de 3000 r/m, lo que representa 90 r/m de la manivela.

La velocidad de rotación debe ser cuidadosamente regulada y constante, dado que la aglomeración del precipitado se hará de acuerdo a la fuerza centrífuga que actúe sobre él. Consideramos que es la más conveniente para el tipo de centrífuga usado, ya que menor cantidad de revoluciones implica, un acondicionamiento del precipitado menos denso, lo que impondría modificar el criterio interpretativo de los resultados. Una mayor velocidad no es posible obtener, dado que accionando la centrífuga a mano es difícil aumentarla y regular simultáneamente dicha velocidad.

Hemos establecido experimentalmente la siguiente escala para las lecturas de acuerdo a soluciones de concentraciones cálcicas conocidas:

grs. de Ca/1000 cc.	grs. de Ca O/1000cc.	grs. de CaCO ₃ /1000 cc.	Lectura
0.050	0.0700	0.125	0.20
0.075	0.1050	0.1875	0.25
0.100	0.1400	0.250	0.30
0.125	0.1750	0.3125	0.40
0.150	0.2100	0.375	0.60
0.175	0.2450	0.4375	0.90
0.200	0.2800	0.500	1.20
0.225	0.3150	0.5625	1.50

Como se vé, la distribución de las lecturas se dispone según una curva, lo que demuestra claramente que la fuerza desarrollada por la centrifugación no es suficiente para establecer una proporcionalidad lineal de concentraciones y volúmenes, puesto que el desalojo del líquido en el tubito es tanto más dificultoso cuanto más oxalato de calcio haya precipitado.

Este inconveniente queda subsanado con la utilización de la tabla, pudiéndose efectuar interpolaciones sin inconveniente entre valores inmediatos. En caso de disponer de centrifugas más poderosas o de adaptarle un motorcito eléctrico, sería menester controlar con soluciones cálcicas de valor conocido, la velocidad necesaria para que en las 20 divisiones del tubito de referencia, las lecturas se adapten a una función recta que se determinaría de acuerdo a una simple regresión lineal. Para el control mencionado, sugerimos utilizar fosfato mono-cálcico por su gran solubilidad en agua y por ser poco higroscópico, lo que permite efectuar soluciones de concentración conocida, con facilidad y seguridad.

Una vez efectuada la lectura en el tubo, se busca en la tabla, la concentración del licor directamente o interpolando, correspondiendo los resultados, de acuerdo a la técnica empleada, a porcentajes sobre tierra seca.

Este método analítico del calcio en las tierras, tiene grandes ventajas, en lo que respecta a manipulación, ya que los métodos gravimétricos o volumétricos requieren, en el mejor de los casos, de tres a cuatro días, no pudiendo atender un operador más de 15 muestras simultáneamente. Por el método que indicamos se reduce la determinación a 12-15 horas de digestión, 30 minutos de estufa y 5 minutos entre centrifugación y lectura, pudiéndose atender cómodamente 30 muestras en dos medios días de trabajo y una noche de digestión. Lo hemos ensayado en los laboratorios de la Cátedra de Agricultura de la Facultad de Agronomía de Montevideo y de la Comisión Nacional de Estudio del Problema Forrajero sobre un total de 58 tierras procedentes de 16 departamentos del Uruguay, obteniéndose en la interpretación, un resultado ampliamente satisfactorio, dada la alta correlación que arroja con los análisis de calcio total por el método volumétrico del oxalato en las tierras y el contenido cálcico en óxido, de las cenizas, y las producciones vegetales correspondientes.

Fósforo. — Con idéntica finalidad se ensayó el método colorimétrico de determinación de fósforo soluble al ácido acético de acuerdo al método de Truog y Meyer modificado

por Chapman (citado por Wright, Soil Analysis) en la esperanza de que la aplicación del comparador Hellige con el disco especial para fosfórico, debía facilitar enormemente el trabajo engorroso de su determinación, siempre que fueran fácilmente comparable los colores "standards" con las coloraciones obtenidas por la aplicación al licor acético de la reacción cerúleo - molíbdica de acuerdo a la técnica de Truog y Meyer.

Los ensayos realizados con objeto de comprobar la correspondencia de los números del disco, citados por Chapman, y las concentraciones por él tabuladas, pusieron en evidencia una discrepancia notable entre la tonalidad de los colores standards y la producida de acuerdo a la reacción de las soluciones de concentración dada. La intensidad del color impresionó estar de acuerdo a la tabla de Chapman aunque la discrepancia de tonalidades hacía extremadamente difícil los cotejos. Tal anomalía, consideramos deba atribuirse al hecho ya citado por dicho autor, respecto a la inestabilidad probable de las coloraciones del disco Hellige para fosfórico, pues, aunque el disco utilizado era de reciente adquisición, es siempre difícil establecer la data de su confección. De ser valedera esa suposición, la sugestión de Chapman, de comprobar los valores de los colores standards, con soluciones de concentración conocida, no sería realizable dado que no es la intensidad sino la tonalidad, la susceptible de modificación.

Ante este fracaso nos concretamos a aplicar la técnica estricta de Truog y Meyer, citada por Wright, aplicada al licor acético inicial. Con tal objeto empleamos el colorímetro Duboscq con una solución testigo de fosfato monopotásico (KH_2PO_4) de concentración de grs. 0,0004 de P/1000 cc., (0,4 ppm) obtenida de una solución stock de grs. 0,04 de P/1000 cc.

Esta solución testigo fué adoptada de acuerdo a ensayos realizados con distintas soluciones, a objeto de encontrar una que facilitara el trabajo en el colorímetro, es decir que las relaciones de profundidad de capa del líquido que debe atravesar la luz, evidentemente proporcionales a las concentraciones en límites no demasiado extendidos, fueran también fácil y francamente obtenidas al comparar las coloraciones de ambos campos del colorímetro. Por otra parte, eran de tener en cuenta no solo las citadas condiciones sino también que las diluciones necesarias del licor primitivo no complicaran demasiado el cálculo final del análisis. De ahí que balanceando todos esos factores, se llegara a dicha concentra-

ción como la más conveniente para trabajar en tierras regularmente provistas de fosfórico, como son la mayoría de los suelos de nuestro país y de acuerdo a la técnica seguida en estos ensayos. De lo contrario o para casos de excepción, se efectuarían otras diluciones del licor o se cambiaría la concentración de la solución testigo de acuerdo a las exigencias que la práctica en tales casos impusiese.

La técnica empleada, fué la siguiente:

Se toman 20 cc. (pipeta) del licor acético en un baloncito de 200 cc de capacidad, se le agregan 30 cc de agua destilada (se puede utilizar con ventaja una bureta automática) se agregan 2 cc. de solución de ácido sulfúrico 10 N con 2.5 % de molibdato de amonio (de acuerdo con la técnica citada) y 3 gotas de cloruro estannoso (solución de 25 gs. de cloruro estannoso ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en 1000 cc. de ácido clorhídrico al 10 % en volumen. Esta solución debe estar aislada del aire por una capa de $\frac{1}{2}$ cm. de aceite mineral blanco (vaselina líquida). Es corriente hacer tandas de 10 muestras con objeto de que tengan idéntico tiempo de coloración con respecto al testigo y no más de esa cantidad por temor a la pérdida de intensidad del color que experimentan después de 10 a 15 minutos.

El testigo se somete al mismo tratamiento, salvo la dilución, tomándose directamente 50 cc de él con probeta. Efectuada la igualdad de coloraciones en ambos campos del colorímetro, se leen las profundidades de capa de ambos vasos y dado que éstas son inversamente proporcionales a las concentraciones, se establece el cociente: profundidad del testigo sobre profundidad de la muestra. Este cociente se multiplica por la concentración del testigo y se corrige de acuerdo a la dilución efectuada. De ahí que para nuestro caso sea, llamando Y a la lectura del testigo y Y' a la de la muestra:

$$\frac{Y}{Y'} \cdot 0.04 \times \frac{5}{2} = \frac{Y}{Y'} \times 1 \quad \text{es decir que la relación de las lec-}$$

turas da directamente la concentración de la solución acética en miligramos por litro de P. Para expresar dicho valor en P^2O_5 se debe multiplicar por 2,3.

Este método al igual que el anterior, representa una economía grande de trabajo y personal sobre los métodos de determinación total, tanto gravimétricos como volumétricos, lo que traería aparejado grandes ventajas si en su interpretación dieran resultados relacionados con la calidad agrícola de nuestros suelos.

Los métodos rápidos acusan a su vez los coeficientes:

Rend. pasto seco — calcio tierra	r = 0.972
" " " — fósforo "	r = 0.600
Calcio en pasto seco — calcio tierra	r = 0.523
Fósforo " " — fósforo "	r = 0.782

4.º De lo expuesto se deduce que dentro del marco de las observaciones efectuadas, se pueden recomendar por su rapidez y economía, los métodos estudiados en el presente informe.

TECNICA ANALITICA

Fuera de los métodos preconizados se ha seguido para el procedimiento testigo de análisis de la tierra, la siguiente manipulación:

Calcáreo:

Volumetricamente, previa precipitación por el oxalato de amonio en solución nítrica.

Anhidrido Fosfórico:

Precipitación del anhidrido fosfórico por nitro - molíbdato de amonio en solución nítrica; determinación gravimétrica.

