

USO DE LAS RESINAS EN INTERCAMBIO IÓNICO PARA EVALUAR LA DISPONIBILIDAD DE FÓSFORO DEL SUELO

Rollán, A. del C.; Moreno, M. A.; Bachmeier, O.A.

Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Suelos 3.0. Córdoba Argentina.

arollan @agro.unc.edu.ar

RESUMEN

Uno de los métodos más prometedores para estimar la disponibilidad de nutrientes es la tecnología de las resinas de intercambio. Esta tecnología permite eliminar los problemas inherentes a la extracción química de los elementos en una muestra de suelo. Su uso puede llevar a una refinada forma de diseñar recomendaciones de fertilización que beneficien a los productores y el ambiente. Una ventaja de las resinas de intercambio sobre los métodos tradicionales de extracción de nutrientes es la relación mecánica entre la recuperación de nutrientes por las resinas de intercambio y la disponibilidad de nutrientes para las plantas dado que las resinas de intercambio están expuestas a las mismas condiciones que las raíces de las plantas, por esta razón, la recuperación de nutrientes de las resinas refleja mejor la bio-disponibilidad de nutrientes para las plantas; de allí la importancia de su estudio para la inclusión en las técnicas analíticas de rutina con fines diagnóstico.

Palabras clave: diagnóstico, extractiva, análisis, fertilidad.

INTRODUCCIÓN

En lo que respecta al análisis del fósforo (P) del suelo, conocer el tipo de método utilizado para su determinación es una cuestión casi obligada para este elemento fundamental para la nutrición vegetal y de difícil manejo agronómico (López et al., 2018).

Los métodos de análisis de P han recibido considerable atención por parte de la Ciencia del Suelo. A pesar de ello, todavía no se llega a un acuerdo sobre cuál sería la mejor metodología para determinar la *disponibilidad* de este nutriente (Perez et al., 2019).

En la actualidad, entre las diversas técnicas propuestas para la medida de P el método de Bray y Kurt I (P-Bray) es el más utilizado (Jordan-Meille et al., 2012). En nuestro país este método fue aceptado ampliamente por los laboratorios de suelo como técnica de rutina, con algunas modificaciones propuestas por el Comité de Química de la Asociación Argentina de la Ciencia del Suelo (Boschetti et al., 2003).

El uso de técnica de Bray y Kurt I está respaldado por los estudios de correlación y calibración realizados a nivel de campo para determinar el Nivel Crítico (NC) de P de los cultivos (Messiga et al., 2015). Estos estudios muestran que si el valor P-Bray medido en una muestra de suelo superficial, de 0 a 20 cm de profundidad, está por debajo del nivel crítico (NC) el rendimiento del cultivo se verá limitado por el P del suelo, por lo que se esperan respuestas positivas a la fertilización con este elemento (Sucunza et al., 2018). Los ensayos a campo confirman la

validez del análisis de P-Bray como predictor de la respuesta a la fertilización fosforada. Sin embargo, los valores obtenidos por P-Bray no se correlacionan con las cantidades de P absorbidas por las plantas, razón por la cual se lo considera un índice de bajo poder predictivo para estimar *bio-disponibilidad* de P (Hernández, 2004). Esto guarda relación con lo observado por Ferraris (2008) quien al evaluar la respuesta a la fertilización con P en el cultivo de trigo observó que ambientes con deficiencia severa (< 10 mg P-Bray/kg) y ambientes con deficiencia moderada de P (entre 10 y 15 mg P-Bray/kg) expresaban similar respuesta a la fertilización. por lo que las dosis aplicadas no resultaron económicamente rentables. En la actualidad se busca desarrollar estrategias de fertilización que permitan ajustar las dosis de P aplicadas para satisfacer la demanda de los cultivos, lograr el mayor beneficio productivo y económico y minimizar el impacto ambiental (Cade-Menun, Doody, Liu y Watson, 2017). Para conocer la cantidad de P que el cultivo puede absorber se necesita cuantificar el P *disponible* para ello el análisis de laboratorio debe extraer el P de la solución y el P lábil del suelo, pero no debe remover los fosfatos de lenta liberación ni debe extraer P de las formas no-lábiles que no contribuyen al nutriente que la planta puede absorber (van Raij et al., 2009).

El problema de la mayoría de extractantes utilizados para P es que éstos determinan formas químicas específicas de P y no necesariamente el P *bio-disponible*. Los extractantes ácidos que contienen fluoruro, como Bray y Kurt I, se basan en el efecto solubilizador del H⁺ sobre el P

del suelo y la capacidad del ión F^- de bajar la actividad del Al^{3+} , evitando la readsorción de los fosfatos en el sistema de extracción (Boschetti et al., 2003). Por esta razón la medida obtenida de P-Bray se identifica como P-extractable y no como P-disponible (Iturri et al. 2021).

El nivel de P disponible es una variable dinámica, influenciada por las propiedades del suelo, la planta y las condiciones ambientales, de allí la importancia de contar con métodos analíticos que permitan conocer mejor la dinámica de la absorción de P (De Silva et al., 2015). Para tal fin, una de las metodologías que en los últimos años se está adoptando en muchos laboratorios en Latinoamérica, es el uso de resinas de intercambio iónico. La resina de intercambio iónico es un método no químico basado en el uso de una mezcla de resinas adsorbentes de cationes y aniones y la extracción se realiza con distintas soluciones a fin de simular la absorción de P por las raíces de las plantas (van Raij et al., 2009).

Los resultados de las experiencias suelo-resina, que involucran iones como el fosfato monoácido indican que la cantidad extraída por las resinas se correlaciona fuertemente con la cantidad extraída por las raíces de las plantas, en una gran variedad de condiciones de suelo (Bache & Ireland, 2006; Van Raij et al., 2009; De Freitas et al., 2013). Ello se basa en el hecho de que las resinas acumulan nutrientes desde el suelo a través de reacciones de intercambio iónico similares a las que ocurren en la interacción suelo-raíz, en donde ésta absorbe nutrientes de la solución de suelo liberando contraiones como H_3O^+ , OH^- y HCO_3^- (Tarafdar, 2016).

La determinación del P disponible utilizando resinas de intercambio ha tomado mucha importancia en Brasil y lo han convertido en el procedimiento de rutina en más de 100 laboratorios, a diferencia de lo que sucede en nuestro país donde se la considera una técnica inapropiada para los análisis de rutina (Fertilab, 2023).

Si bien está demostrada la aptitud de las resinas de intercambio iónico para estudiar distintos procesos edáficos, su uso como técnica de rutina demanda de la caracterización de la interrelación suelo-resina, la evaluación de las soluciones extractoras y el ajuste del protocolo analítico a las condiciones de los laboratorios de suelo (Qian & Schoenau, 2002).

Con el objetivo de generar información básica para la medida del P *bio-disponible* mediante el uso analítico de las resinas de intercambio, se realizaron ensayos de adsorción de P (solución/resina y suelo/resina) evaluando distintas soluciones extractivas para la recuperación del P adsorbido por la resina de intercambio.

METODOLOGÍA

Se empleó la resina de intercambio de lecho mixto (catiónica/aniónica) Amberlite IRN-150, distribuida por

Supelco Inc. Según catálogo, sus propiedades son: tipo Intercambiador iónico de lecho mixto, mezcla 1:1 de Amberlite IRN-77 y Amberlite IRN-78, matriz: Poliestireno + DVB, tipo gel, grupos funcionales: ácido sulfónico y trimetilamina (ácido fuerte, base fuerte), formas iónicas: H^+ , OH^- , capacidad: $2 \text{ meq} \pm \text{g}^{-1}$, entrecruzamiento del 8%, tamaño de partícula: $640 \pm 60 \mu\text{m}$, humedad $\approx 60\%$ y pH de operación de 0-14.

Se trabajó con las muestras de suelo provenientes de parcelas Sin Cultivo (SC) y con 50 Años de Agricultura (50A). Se estudiaron sus propiedades químicas (pH, materia orgánica, nitrógeno total, fósforo disponible, capacidad de intercambio catiónico, contenido en cationes intercambiables), físicas (densidad aparente, densidad real, granulometría) y su mineralogía (de arenas finas y arcillas). Como resultado de estos análisis quedaron en evidencia las características contrastantes de estas dos situaciones edáficas, destacándose la parcela SC por su mayor riqueza nutricional, su mayor contenido en materia orgánica, P-Bray y el menor grado de meteorización de los minerales constitutivos de su fracción inorgánica. Debido a estas marcadas diferencias, inducidas por la actividad agrícola, se las empleó para analizar la cinética de adsorción a fin de evaluar la capacidad de la resina de intercambio para extraer el P lábil de distintas matrices edáficas.

Cinética de adsorción en solución-resina

Se preparó una solución de KH_2PO_4 conteniendo 120 meq dm^{-3} de $H_2PO_4^-$. En el tiempo cero de la experiencia se agregaron 21,27 g de resina húmeda (equivalentes a 10 g de resina seca con 53 % de humedad) en 100 ml de solución, logrando una oferta de $1,2 \text{ meq} \pm \text{g}^{-1}$ resina seca, valor por debajo de la capacidad adsorbente máxima del intercambiador. La mezcla solución-resina se mantuvo en agitación permanente mediante un agitador rotativo, y a tiempos de 1, 2, 5, 7, 10, 15, 20 minutos se extrajeron alícuotas de 1 ml de solución para la medida del P remanente en solución y se repuso el volumen extraído, con agua destilada, a fin de mantener constante la relación masa/volumen del sistema.

Las cantidades adsorbidas de $H_2PO_4^-$ por la resina en cada tiempo se calcularon a partir de la diferencia entre la concentración inicial y la concentración analítica de cada alícuota.

Ensayo de soluciones extractivas

A fin de evaluar su efectividad para la desorción de los iones fosfatos desde la resina, se probaron distintas soluciones extractivas (HCl 1 M, NaCl 1M, $NaHCO_3$ 0,5 M) sobre muestras de resina previamente enriquecidas con P.

Tres alícuotas de resina de intercambio de 20 g cada una por cada solución extractiva se trataron durante 12 h con una solución de NaH_2PO_4 , a razón de 0,10 meq de H_2PO_4^- por g de resina (Conc). En un grupo similar de muestras de resina se repitió el tratamiento con la misma solución diluida 1/10 (Dil).

Al cabo del período de contacto se separaron por filtrado las alícuotas de resina, se enjuagaron con agua destilada y se trasvasaron a tubos de centrifuga de 50 ml, donde se agregaron 25 ml de la solución extractiva correspondiente a cada tratamiento. Se agitó durante 30 min, al cabo de los cuales se recogió el extracto en matraces de 50 ml. Luego se repitió el proceso de desorción con el grupo de resinas que recibieron la solución diluida 1/10.

En los extractos obtenidos de cada grupo de muestras de resinas (Conc y Dil) se analizó el contenido H_2PO_4^- y, en base a la cantidad desorbida, se calculó el porcentaje recuperado por cada solución respecto a la cantidad adicionada al adsorbente.

La concentración de H_2PO_4^- se determinó por espectrofotometría a 890 nm, empleando el método del ácido ascórbico modificado (Kuo,1996).

Cinética de adsorción suelo-resina

Para conocer “la sensibilidad” de la resina frente a los cambios físicos-químicos de la matriz de suelo se evaluó la cinética de adsorción de la resina en contacto con muestras de suelo contrastantes (SC y 50 A).

Las muestras previamente secadas al aire molidas y tamizadas por malla de 2 mm, se llevaron al estado hídrico de saturación con agua destilada luego se dividieron en porciones de 50 g (base suelo seco) y se dispusieron en recipientes plásticos herméticos. Éstos se conservaron durante 48 h en cámara termostata a 30 °C a fin de asegurar homogeneidad en el contenido hídrico de toda la masa, y para alcanzar equilibrio térmico a la temperatura de trabajo.

Al tiempo cero del proceso, sendas cápsulas de resina se insertaron en el centro de cada masa de suelo, desencadenándose así la acumulación de nutrientes en el intercambiador. Grupos de tres cápsulas se retiraron a tiempos sucesivos de 6, 12, 24, 48 y 96 h, se enjuagaron para eliminar las partículas de suelo adheridas y luego se extrajo el P adsorbido con las tres soluciones evaluadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El proceso que controla la acumulación de nutrientes en la resina a lo largo del tiempo puede ser: la difusión en la solución que se encuentra en la interfase suelo-sumidero (difusión en film), o la difusión en partícula, también

llamada velocidad efectiva de intercambio iónico (Bache & Ireland, 2006; Bachmeier 2011; Tarafdar, 2016). Para identificar cual fue el proceso actuante, se realizó el ajuste de la cantidad de P adsorbida en meq g^{-1} resina = Qads para cada tiempo a los modelos de ecuaciones de cinética descriptos en Bachmeier (2011) que explican la difusión en film y la difusión en partícula.

Los resultados obtenidos del ajuste para ambas ecuaciones se presentan en la **Figura 1**. Se observa que a los 15 min de iniciado el proceso, la adsorción se hallaba completa en un 99 % y el ajuste de los datos al modelo de cinética de difusión en film indica que el proceso estuvo regulado solo por la velocidad de difusión en la solución. Esto indica que la resina seleccionada resultó adecuada para evaluar el proceso de difusión de P ya que la velocidad de adsorción no fue una etapa limitante. Este comportamiento evidencia que, desde el punto de vista analítico, el uso de este tipo de resina para la extracción del P contenido en una muestra de suelo tiene como única condición limitante la velocidad a la cual el suelo aporta el nutriente, en este caso el P - Lábil, de modo tal que la extracción del P mediante el uso de este tipo de resina permite conocer el P *disponible*, simulando la resina el proceso de absorción por parte de la planta.

Los iones adsorbidos por la resina deben ser extraídos por intercambio iónico con distintas soluciones que contengan aniones y cationes monovalentes, de modo que el tipo y concentración de la solución extractora debe ser tal que permita y asegure el proceso de intercambio. De allí la importancia de evaluar la efectividad de desorción de los iones H_2PO_4^- de la resina utilizando distintas soluciones extractivas. Para las condiciones experimentales de este estudio las soluciones evaluadas fueron HCl 1 M, NaCl 1M, NaHCO_3 0,5 M. Los porcentajes de recuperación de los iones H_2PO_4^- adsorbidos por la resina, obtenidos por el uso de las distintas soluciones extractoras se presentan en la **Tabla 1**. Los resultados evidencian que la mayor efectividad de extracción estuvo dada por las soluciones de NaCl 1 M y HCl 1M. A los fines analíticos lo recomendable sería el uso de la solución de NaCl 1 M, a fin de evitar interferencias en el análisis espectrofotométrico del P desorbido (Kuo, 1996).

El contenido de P-lábil para cada tipo de suelo guarda estrecha relación con su fertilidad tanto química como física. Para las condiciones bajo estudio, dado el contraste en la intensidad de uso de las muestras evaluadas, es posible inferir que si bien la resina en contacto con las muestras de suelo (SC y 50 A) actúa como un sitio de atracción de los H_2PO_4^- presentes en la solución, promoviendo de esta forma la disolución del P lábil, la cinética del proceso en función de los cambios inducidos sobre la matriz edáfica por la intensidad de uso del suelo no debería ser la misma.

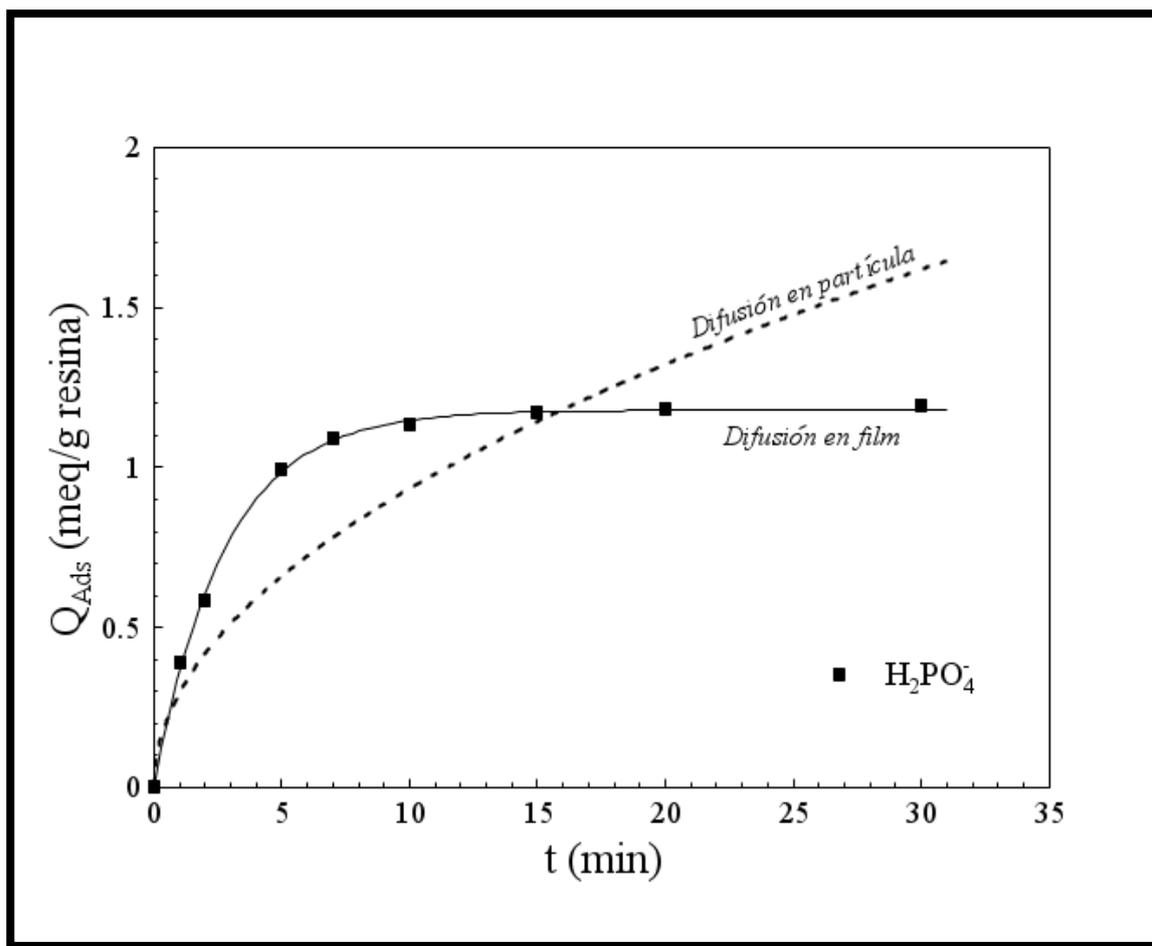


Figura 1. Cantidad H_2PO_4^- adsorbida por resina (QAds) en función del tiempo (t). Las líneas sólidas representan el ajuste a la ecuación cinética para difusión en film y la línea de trazos a la de difusión en partícula.

Tabla 1. Recuperación de H_2PO_4^- adsorbidos sobre resina de intercambio iónico IRN 150 por distintas soluciones extractivas. Conc.: tratamiento inicial con 0,1 meq del ión/g resina; Dil: tratamiento con una dilución 1/10 de la anterior. Datos promedio de tres repeticiones.

Sol. Extractiva:	NaCl 1 M		HCl 1M		NaHCO ₃ 0,5 M	
Tratamiento:	Conc.	Dil.	Conc.	Dil.	Conc.	Dil.
% recuperado de: H_2PO_4^-	99,7	100	99,7	98,9	92,1	97,6

En las **Figura 2** se presentará la cinética de adsorción de cada una de las muestras de suelo, las gráficas de QAds vs. el tiempo de acumulación, tanto para las muestras SC como las 50 A, muestran un alto grado de correlación ($P < 0,01$), es decir, que la acumulación de nutrientes por parte de la resina proveniente de la disolución del P lábil contenido en cada masa de suelo responde a un modelo cinético curvilíneo cuadrático. Esto es coherente con un proceso gobernado por difusión en partícula (ver Figura 1), siendo en este caso las partículas de suelo las que ofrecen la restricción al desplazamiento de los iones contenidos en la solución de suelo, lo que explica los contrastes que se observan para los valores de QAds durante cada tiempo y al finalizar el periodo de adsorción.

Este comportamiento muestra que el proceso de liberación y absorción de nutrientes en el sistema suelo-solución-resina respondió a los gradientes de concentración generados al actuar la resina como sumidero casi infinito (Yang & Skogley, 1992) y que, las cantidades extraídas y la velocidad del proceso estuvo condicionada por las características de la matriz del suelo, lo que explica las diferencias observadas entre muestras. La cinética de adsorción de las muestras 50A pone en evidencia, tal como señalan Gueçaimburu et al. (2019), que los procesos de degradación física y química debidos a la intensidad de uso del suelo afectan marcadamente la estructura del suelo y condicionan la absorción de los nutrientes.

La efectividad del uso de resinas para la medida del P disponible ha sido ampliamente comprobada (De Freitas et al., 2013; Pérez et al., 2013) los resultados obtenidos por la experiencia analítica realizada sobre muestras de suelo provenientes de lotes de producción con distinta intensidad de uso (SC vs 50 A) dan cuenta de dicha

efectividad. Sin embargo, para su inclusión como técnica analítica de rutina será necesario revertir “el concepto” por el cual implícitamente, sin justificaciones objetivas, el uso de resinas de intercambio se considera un método inapropiado para el análisis de rutina en los laboratorios (Fertilab 2023).

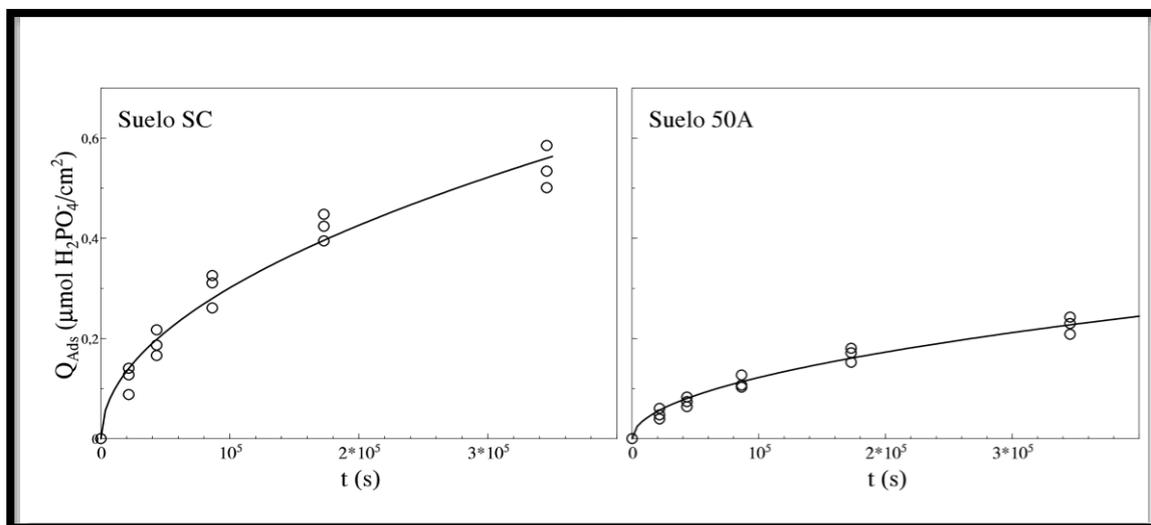


Figura 2. Cantidad de H_2PO_4^- adsorbida en resina (Q_{Ads}) en función del tiempo de acumulación (t) para los suelos Sin Cultivo (SC) y 50 Años Agricultura (50A).

CONCLUSIONES

El método de extracción de fósforo mediante resinas de intercambio resulta analíticamente satisfactorio para caracterizar el P *bio-disponible*.

El uso de resinas de intercambio permite visualizar los efectos que los procesos de deterioro físico ejercen sobre la difusión del P a las raíces.

La solución de NaCl 1 M permite la mayor efectividad de extracción y no presenta interferencia con análisis espectrofotométrico de P.

BIBLIOGRAFIA

- Bache, B. & Ireland, C. (2006). Desorption of phosphate from soils using anion exchange resin. *Journal of Soil Science*. 31. 297 - 306.
- Bachmeier, O. A. (2011). Transporte de Nutrientes por Difusión. El Caso de los Suelos de la Región Central de Argentina. ISBN 978-3-8454-8784-7. LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co, Saarbrücken (Germany), 194 pp
- Boschetti, G, Quintero, C, Diaz Zorita, M. & Barraco, M. (2003). Determinación del fósforo disponible en el suelo por el método de Bray. *Informaciones Agronómicas del Cono Sur* 17:6-9.
- Cade-Menun, B. J., Doody, D. G., Liu, C. W. & Watson, C. J. (2017). Long-term changes in grassland soil phosphorus with fertilizer application and withdrawal.

Journal of Environmental Quality, 46, 537-545

- De Freitas, I. F., Ferreira Novais, R., Villani, M de A. & Vieira Novais, S. (2013). Phosphorus extracted by ion exchange resins and mehlich-1 from oxisols (latosols) treated with different phosphorus rates and sources for varied soil-source contact periods. *R. Bras. Ci. Solo*, 37:667-677.

- De Silva, C., Koralage, I., Weerasinghe, P. & Silva, N. (2015). The Determination of Available Phosphorus in Soil: A Quick and Simple Method. *OUSL Journal* (8): 1-17.

- Ferraris, G. (2008). Fertilización fosforada en cultivos extensivos. Criterios de diagnóstico y herramientas tecnológicas para su manejo en el norte – Centro-oeste de Buenos Aires y sur de Santa Fe. En: AIANBA, (Ed). IV Jornada de Maíz INTA EEA Pergamino.

- Fertilab. (2023). Determinación de Fósforo por Resinas de Intercambio Iónico. https://www.fertilab.com.mx/AdminFertilab/Notas_Tecnicas/pdf_notas/Determinacion_Del_Fosforo.pdf

- Gueçaimburu, J. M., Vázquez, J. M., Tancredi, F., Reposo, G. P., Rojo, V., Martínez, M., & Introcaso, R. M. (2019). Evolución del fósforo disponible a distintos niveles de compactación por tráfico agrícola en un Argiudol típico. *Chilean journal of agricultural & animal sciences*, 35(1), 81-89.

- Hernández, J. (2004). Métodos para estimar la disponibilidad de fósforo en los suelos. En: Seminario

- de Actualización Técnica: Fertilización Fosfatada de Pasturas en la Región Este INIA Treinta y Tres: 7-17.
- Iturri, A., Kloster, N. S.; Perez, M. M. y Díaz-Zorita, M. (2021). ¿Qué medimos cuando analizamos el fósforo extractable del suelo?. *Notas Agrícolas Pampeanas* 4:17-19
- Jordan-Meille, L., Rubæk, G. H., Ehlert, P. A. I., Genot, V., Hofman, G., Goulding, K., Recknagel, J., Provolo, G. & Barraclough, P. (2012). An overview of fertilizer-P recommendations in Europe: soil testing, calibration and fertilizer recommendations *Soil Use Manage* 28:419-435
- Kuo, S. (1996). Phosphorus. In: Sparks D.L. (Ed.): *Methods of Soil Analysis. Part 3*. ASA, SSSA, Madison WI, pp. 869-919.
- López, F. M., Duval, M., Martínez, J. M. & Galantini, J. A. (2018). Factores que afectan la disponibilidad de fósforo en suelos bajo siembra directa del sudoeste bonaerense. En *Siembra directa en el SO Bonaerense*. Galantini, J.A. (Ed). Universidad Nacional del Sur. 207 pp
- Messiga, A.J., Ziadi, N., Jouany, C., Virkajärvi, P., Suomela, R., Sinaj, S., Bélanger, G., Stroia, C. & Morel, C. (2015). Soil test phosphorus and cumulative phosphorus budgets in fertilized grassland *AMBIO*, 44: 252-262
- Perez, M., Dúnel Guerra, L., Storniolo, R., Vanzolini, J. & Kloster, N. (2019). Comparación de métodos para determinación de fósforo extraíble en suelos de la región semiárida pampeana. *Ciencia del suelo*, 37(1), 11-20.
- Qian, P. & Schoenau J. J. (2002). Practical applications of ion exchange resins in agricultural and environmental soil research *P. Canadian Journal of Soil Science* 82(1):9-21.
- Sucunza, F.A., H. Gutierrez Boem, F.O. Garcia, M. Boxler & G. Rubio. 2018. Long-term phosphorus fertilization of wheat, soybean and maize on Mollisols: Soil-test trends, critical levels and balances. *European Journal of Agronomy* 96: 87-95.
- Tarafdar, J. (2016). Factors affecting resin-P adsorption under arid environment. *International Journal of Current Science*. 8. 27231-27237.
- Van Raij, B., Cantarella, H., Quaggio J. A. & Prochnow, L. (2009). Ion Exchange resin for assessing phosphorus availability in soils. *Better Crops* 93(1):23-25.
- Yang, J.E., Skogley, E.O. (1992). Diffusion kinetics of multinutrient accumulation by mixed-bed ion-exchange resin. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 408-414.