

ESTUDIO DEL COMPLEJO AMARILLO VANADOMOLIBDOFOSFÓRICO PARA EL ANÁLISIS DE FÓSFORO EN SUELOS

A study of the yellow vanadomolibdophosphoric complex for phosphorous soils analysis

Armando Carrasquero * y Melitón Adams **

* Universidad Pedagógica Experimental Libertador. Departamento de Química. Apartado 1017. Las Acacias. Maracay. Estado Aragua. Venezuela.

** Universidad Central de Venezuela. Facultad de Agronomía. Instituto de Edafología. Apartado 4579. Maracay. Estado Aragua. Venezuela.

Resumen

Se estudió el complejo amarillo vanadomolibdofosfórico a fin de determinar la relación estequiométrica entre vanadatos y molibdatos en el heteropolicomplejo. El espectro de absorción no mostró bandas entre los 400 nm y 600 nm, mientras que la representación gráfica del logaritmo de la absorbancia frente a la longitud de onda presentó curvas debidas a la formación de más de un complejo. Al aplicar el método de la relación molar fue posible detectar la presencia de dos especies absorbentes con relaciones vanadato/molibdato de 1/8 y 1/2. Únicamente el complejo con relación molar 1/2 obedece la ley de Beer. El fósforo de los suelos Danta, Upata y Guanipa fue extraído con la solución extractora Carolina del Norte y se efectuó el estudio siguiendo el mismo procedimiento que en las soluciones puras, detectándose la presencia de los dos complejos ya descritos. Las longitudes de onda de 400 y 440 nm fueron las más adecuadas para la cuantificación de P, mientras que a 460 nm se observó un comportamiento errático atribuible a los bajos valores de absorbancia que se miden a esa longitud de onda.

Palabras Claves: Fósforo, Fotocolorimetría, Método amarillo, Ácido vanadomolibdofosfórico, Relación molar.

Abstract

The vanadomolibdophosphoric yellow complex was studied in order to determine the stoichiometric ratio between vanadates and molybdates. Absorption spectra did not show a maximum between 400 nm and 600 nm. A plot of $\log(\text{Absorbance})$ against wavelength showed curves due to formation of several complexes. Applying the method of molar ratios it was possible to detect two complexes with vanadate/molybdate ratios of 1/8 and 1/2. Only this last complex gives a linear plot when absorbance is represented against P concentration. P from Danta, Upata and Guanipa soils, were extracted with North Carolina solution, and the study of the complex, was carried out with a similar procedure to pure P solutions. The two complexes described above were detected. Wavelengths of 400 nm and 440 nm were the most useful for P determinations, while at 460 nm erratic behaviors were observed which might be due to low absorbance values measured at these wavelength.

Key words: Phosphorus, Photochrometry, Yellow method, Vanadomolibdophosphoric acid, Molar ratio.

INTRODUCCIÓN

En soluciones ácidas los vanadatos y molibdatos forman isopolíacidos como el hexamolibdico y tetravanádico, que en presencia de iones fosfatos se agrupan en torno al fósforo como átomo central, obteniéndose un heteropolíacido estable (Huckel, 1950), lo cual produce un incremento en el color amarillo de la solución, desplazándose el máximo de absorción hacia longitudes de onda más largas en la medida que aumenta el grado de agregación.

La formación del cromóforo amarillo sirve de base para un método de análisis, que además de ser aplicable a diferentes matrices, incluidos los suelos, es muy simple y poco afectado por la presencia de iones distintos al fosfato. Sin embargo, la principal limitación del método es su baja sensibilidad, ya que detecta cantidades superiores a 1 mg.l^{-1} , lo cual constituye apenas la décima parte de la sensibilidad de otros métodos basados en la formación de especies de color azul.

De acuerdo a Jackson (1964), la sensibilidad depende de la longitud de onda a la cual se realicen las mediciones de absorción de radiación, de manera tal que, por ejemplo, se ha encontrado que si se trabaja entre $1,00$ y $5,5 \text{ mg.l}^{-1}$, se debe

emplear un haz de radiación de 400 nm, mientras que a mayores concentraciones la radiación más adecuada parece ser la de 440 nm. Esto es debido a la disminución que experimenta la absorptividad molar de las especies adsorbentes a medida que es mayor la longitud de la onda incidente, lo que obliga a utilizar ondas de alta energía cuando las concentraciones de fósforo son cercanas a 1 mg.l^{-1} .

La naturaleza del complejo amarillo no ha sido bien establecida, aún cuando Jackson (1964) señala que su formación se debe a una reacción de sustitución de los átomos de oxígeno del anión fosfato por los radicales de oxivanadio y oximolibdeno.

Debido a que la técnica es ampliamente utilizada para el análisis de suelos y fertilizantes, es necesario disponer de un mínimo de información sobre la naturaleza de las especies químicas involucradas en la absorción de la radiación, a fin de comprender los procesos que ocurren durante la determinación, lo cual permite interpretar correctamente cualquier resultado anómalo que se produzca en el transcurso de una investigación.

El propósito del presente trabajo fue la determinación de las relaciones estequiométricas entre los componentes de los

heteropolicomplejos vanadofosfomolibdato formados durante la determinación de fósforo en muestras de suelos, utilizando el método de las relaciones molares.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las medidas espectrofotométricas fueron realizadas en un espectrofotómetro UV-Visible Shimadzu Modelo 1000, utilizando celdas de polietileno de 1 cm de ancho y lámpara de tungsteno como fuente de radiación. Los reactivos empleados fueron del tipo "para análisis" preparándose las siguientes soluciones de trabajo:

Solución madre de fósforo

Se pesaron 0,2296 g de KH_2PO_4 seco en estufa a 100°C y enfriado en desecador; se transfirieron cuantitativamente a un balón aforado de 500 ml, disolviéndose en agua destilada hasta el aforo, obteniéndose de esta forma una solución de 100 mg.l^{-1} ó $3,23 \cdot 10^{-3}\text{ mol.l}^{-1}$ en P.

Solución de vanadato de amonio 0,25% (p/v) en HNO_3 1 N

Se pesaron 2,5 g de vanadato de amonio disolviéndose en 40 ml de agua destilada caliente; se agregaron 69,3 ml de ácido nítrico concentrado (65%), dejándose enfriar para luego transferir a un balón aforado de 1 l y aforar con agua destilada.

Solución de molibdato de amonio 5% (p/v)

Se disolvieron 50 g de molibdato de amonio tetrahidratado en 400 ml de agua destilada caliente. Una vez frío se transfirió a un balón aforado de 1 l completándose con agua destilada hasta la marca del aforo.

Solución extractora de Carolina del Norte

Esta solución se preparó mezclando 50 ml de HCl 1N con 25 ml de ácido sulfúrico 1N diluyéndose a 1 l con agua destilada.

Obtención del complejo de absorción

A partir de la solución madre de P se prepararon soluciones de trabajo en balones aforados de 25 ml, cuyas concentraciones fueron de 0,8; 1,6; 3,2; 4,0 y 8,0 mg.l^{-1} ; se agregaron 2,5 ml de vanadato de amonio 0,25% (p/v) e igual cantidad de la solución de molibdato de amonio 5% (p/v). Se aforó con agua destilada, midiéndose la absorbancia entre 400 y 560 nm para cada solución.

Estudio de complejos por el método de la relación molar (Ayres, 1970)

Para establecer la naturaleza química de una especie en solución deben realizarse estudios que conduzcan a obtener información en tres aspectos: en primer lugar la relación estequiométrica entre los componentes, en segundo lugar la disposición espacial de los átomos o estereoquímica y en tercer lugar,

las magnitudes termodinámicas asociadas a la estabilidad y reactividad de las especies.

Por medio del método de la relación molar es posible establecer la relación estequiométrica de los diferentes complejos que pueden formarse en una reacción en disolución acuosa. Si se considera que la formación de un complejo se describe por medio de la ecuación



donde M representa el ión metavanadato, L el ión molibdato y ML_n el ión complejo y que, además, el complejo presenta una elevada constante de estabilidad. La representación gráfica de la absorbancia frente a la relación molar vanadato/molibdato, en series de soluciones con el número de moles de metavanadato constante y molibdato variable, da lugar a una línea recta de pendiente positiva desde el origen de coordenadas, hasta el punto correspondiente a la relación molar del complejo, a partir del cual se alcanza una absorbancia constante, como consecuencia de no haber más formación del complejo.

Si por el contrario, el complejo exhibe una baja constante de estabilidad, no se observa una discontinuidad aguda, sino una curvatura en torno de la relación molar correspondiente a la composición del complejo. En este caso, la extrapolación de los tramos iniciales y finales hasta un punto de intersección define la relación estequiométrica. La observación de más de un cambio de pendiente en una misma gráfica está asociada a la presencia de más de un heteropolicomplejo.

La formación de heteropolicomplejos de diferentes características de absorción, puede ser establecida por medio de la expresión matemática de la Ley de Beer:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

y al aplicar las propiedades de los logaritmos se tiene:

$$\text{Log}(A) = \text{Log}(\epsilon) + \text{Log}(b) + \text{Log}(c) \quad (1)$$

donde ϵ representa la absorptividad molar, la cual es un valor característico para cada especie, b es el ancho de la celda y c es la concentración molar del heteropoliácido.

Si se dispone de dos soluciones del mismo complejo y sus concentraciones son c_1 y c_2 , es de esperar que $A_1 = \epsilon_1 \cdot b \cdot c_1$ y $A_2 = \epsilon_1 \cdot b \cdot c_2$. Considerando que la relación entre las concentraciones es $c_1 = c_2 \cdot f$, donde f es el factor según el cual la concentración de la segunda solución difiere de la primera, se tiene que:

$$\text{Log}(A_1) = \text{Log}(\epsilon_1) + \text{Log}(b) + \text{Log}(c_1) \quad (2)$$

$$\text{Log}(A_2) = \text{Log}(\epsilon_1) + \text{Log}(b) + \text{Log}(c_1) + \text{Log}(f) \quad (3)$$

por lo tanto, cuando se representa el logaritmo de la absorbancia frente a la longitud de onda, las curvas deben tener la misma forma y estar espaciadas por una distancia correspondiente al $\text{Log}(f)$, ya que sólo un complejo sería el responsable de la ab-

sorción de radiación. Cuando esto no se cumple, hay que considerar la presencia de varios heteropolicomplejos, ya que aunque dos sustancias diferentes pueden tener la misma absorptividad molar a una o varias longitudes de onda, es difícil que las tengan a todas (Skoog y West, 1991) y las curvas espectrales deben ser necesariamente diferentes.

Para estudiar la relación molar vanadato/molibdato se prepararon 4 grupos de 7 soluciones de diferentes concentraciones en balones aforados de 25 ml, agregando a cada balón las alícuotas de reactivos que se especifican en el cuadro 1. Al primer grupo se le agregaron además 0,4 ml de la solución madre de P, al segundo 1 ml y al tercero 2,0 ml. Al cuarto grupo no se le agregó P.

Análisis de suelos

Se colocaron en vasos de precipitados de 50 ml, muestras de aproximadamente 2,0 g de los suelos Danta, Guanipa y Upata; se agregaron 20 ml de la solución extractora, aplicándose agitación magnética por 15 minutos. El sobrenadante se filtró por papel Wathman 1, colocándose alícuotas de 5 ml de los filtrados en balones de 25 ml, agregándose las alícuotas de vanadato de amonio y molibdato de amonio según lo señalado en el cuadro 1.

Cuadro 1: Preparación de las soluciones de trabajo a diferentes relaciones molares Vanadato/molibdato.

Balón	Volumen de Solución Patrón (ml)		Concentración en el balón (mmol.ml ⁻¹ .10 ⁻⁴)		Relación Molar
	Molibdato	Vanadato	Molibdato	Vanadato	
	1	25	0	40	
2	25	5	40	4,28	0,107
3	25	6	40	5,14	0,129
4	25	10	40	8,56	0,214
5	25	20	40	17,10	0,428
6	25	25	40	21,40	0,535
7	25	40	40	34,20	0,855

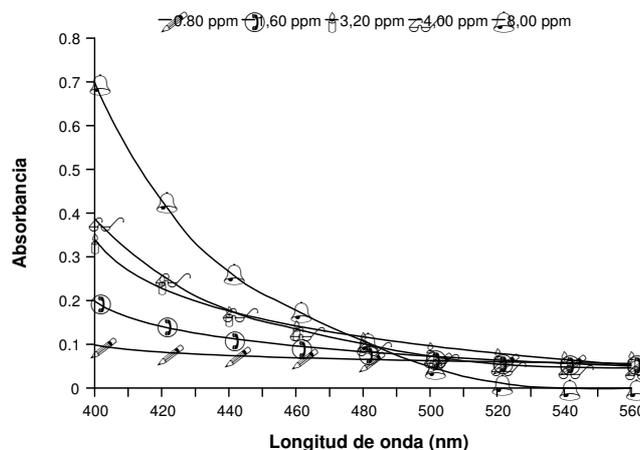
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Obtención del espectro de absorción del complejo amarillo

La disminución continua de la absorbancia con la longitud de onda (Figura 1), indica que no existe una banda de máxima absorción entre 400 y 560 nm, la cual pudiera utilizarse en las mediciones de absorbancia. Esto ya había sido observado por Huckel (1950), quien señaló que la energía requerida para la transición electrónica que da origen a la máxima absorción se encuentra en la zona del ultravioleta (200 a 350 nm). Según Skoog y West (1990) para llegar al estado excitado, la molécula debe absorber radiación para provocar la transición de un electrón desde un orbital no enlazante de baja energía hacia un orbital π antienlazante, lo que sugiere la presencia de

electrones no compartidos e insaturaciones posiblemente debidas a la presencia de oxivanadios, oximolibdenos y fosfatos.

Figura 1. Espectro de absorción del heteropolicomplejo vana-



dofosfomolibdato.

Es necesario resaltar que para cada una de las concentraciones de fósforo, se obtuvieron curvas que difieren en su forma. Por ejemplo, las curvas correspondientes a 3,20 y 4,00 mg.l⁻¹ coinciden, mientras que las absorbancias de la solución más concentrada (8,00 mg.l⁻¹) son menores que las de las más diluidas, a medida que disminuye la energía de la radiación incidente.

Las formas de los espectros hacen suponer la formación de heteropolicomplejos de distintas características de absorción, posiblemente relacionadas con estructuras y relaciones molares diferentes, ya que según Bosh Reig y col. (1983), aquellos heteropolicomplejos que difieren en la relación estequiométrica entre sus componentes, deben diferir también en sus absorptividades molares.

La figura 2, la cual representa el logaritmo de la absorbancia frente a la longitud de onda, muestra que el distanciamiento y la forma desigual de las curvas se asocian a la presencia de por lo menos dos vanadofosfomolibdatos, uno formado a concentraciones entre 0,80 y 3,20 mg.l⁻¹ y otro producido cuando la concentración es superior a 4 mg.l⁻¹.

De acuerdo a Huheey (1981), existe una cavidad en el centro del ácido hexamolibdico rodeada por un tetraedro de átomos de oxígeno, la cual es lo suficientemente grande para alojar un átomo relativamente pequeño como el P^v. Este molibdofosfato puede incorporar a su vez isopolíácidos como el tetra vanádico, obteniéndose heteropoliácidos estables de distintos grados de agregación dependiendo del contenido de P y del pH del medio. Por ello Huheey (1981) y Huckel (1950) afirman que el complejo amarillo es en realidad una mezcla de heteropolicomplejos de diferentes relaciones molares vanadato/molibdato y que la estabilización de algunos de ellos depende de la concentración de fosfatos.

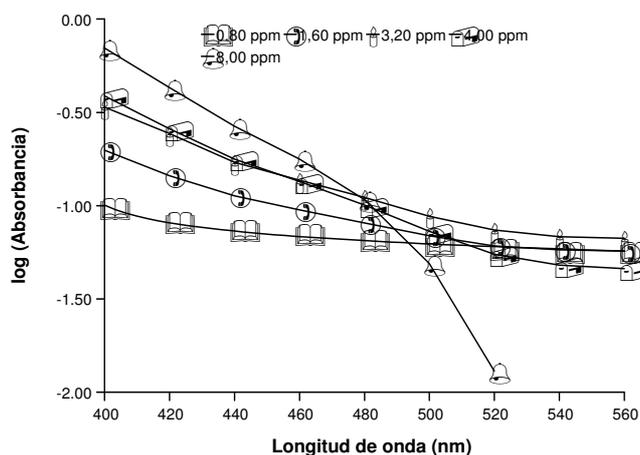


Figura 2. Espectro de absorción del complejo amarillo vanadomolibdofosfórico a diferentes concentraciones.

Estudio de complejos por el método de la relación molar

Basados en las observaciones del espectro de absorción (Figura 1), se seleccionaron las longitudes de onda de 400 nm y 460 nm para el estudio del complejo, ya que a esas energías se detectaron las diferencias más notables en las absorciones entre las soluciones de P.

Las curvas de la figura 3 muestran un cambio de pendiente para una relación molar vanadato/molibdato de 1/8, siendo indicativo de la completa formación del complejo la horizontalidad de la curva en soluciones de 4 y 8 mg.l⁻¹ de P. En el caso de la solución más diluida y en ausencia de fósforo, se observa un segundo cambio de pendiente a una relación molar de aproximadamente 1/2, poniendo de manifiesto la formación de otro vanadofosfomolibdato.

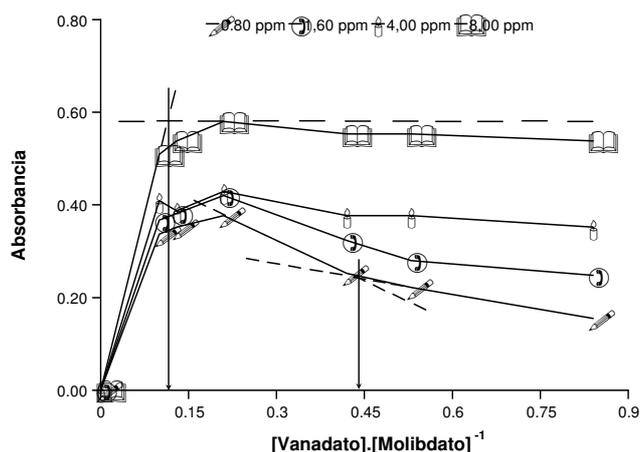


Figura 3. Relación molar Vanadato/molibdato a 400 nm.

El cambio de pendiente observado alrededor de la relación molar 1/8 es más brusco que en la relación 1/2, lo cual indica que el primer complejo presenta una constante de esta-

bilidad mayor, mientras que para el segundo heteropolicomplejo la disociación es mayor.

Aparentemente, la alta concentración de fosfatos tiende a disminuir la relación entre los iones vanadatos y molibdatos en los heteropolicomplejos, ya que a concentraciones de 8 mg.l⁻¹ de iones fosfatos es mayor la tendencia a producir un complejo en el que participa un mol de vanadato por cada ocho de molibdato, mientras que en soluciones más diluidas el acomplejamiento ocurre a una relación vanadato/molibdato igual a 1/2; además, los cambios más bruscos de pendiente, observados a altas concentraciones de P, sugieren que el ion fosfato contribuye a dar mayor estabilidad al complejo donde es menor la proporción de vanadatos.

Con la finalidad de explorar la existencia de complejos que pueden absorber radiación en otras longitudes de onda, se realizó el estudio a 460 nm (Figura 4), obteniéndose el cambio de pendiente a la relación molar 1/8. Sin embargo, el cambio de pendiente atribuible al segundo complejo sólo se observó en la solución que no contenía iones fosfatos, lo que indica que a esa longitud de onda la absorptividad molar del complejo de relación 1/2 es muy baja en comparación con la del complejo 1/8 y, en consecuencia, no se detecta su presencia por medidas de absorción de radiación. Al igual que a 400 nm, el cambio brusco de la pendiente alrededor de la relación 1/8, es un indicador de la alta estabilidad de este complejo.

Los bajos valores de absorbancia a 460 nm demuestran que a esa longitud de onda no es conveniente efectuar análisis en muestras de suelos con bajos contenidos de fósforo, ya que es posible que los resultados se vean afectados sensiblemente por el error asociado a la medición de valores de absorbancia

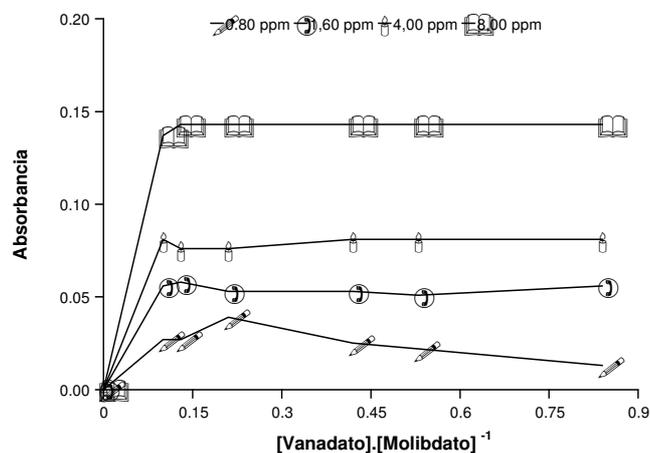
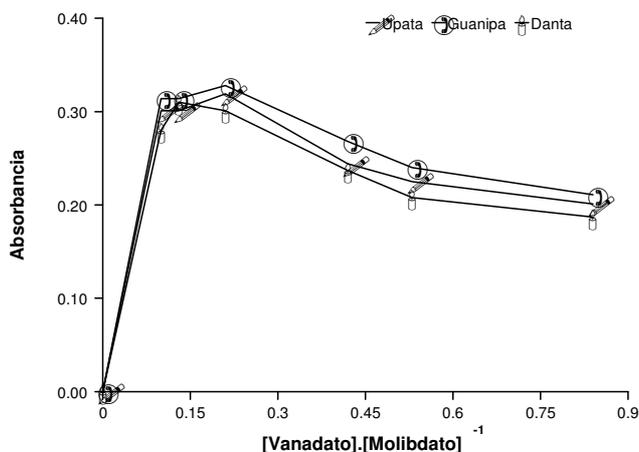


Figura 4. Relación molar vanadato/molibdato a 460 nm.

El fósforo extraído de los suelos Danta, Guanipa y U-pata se sometió al mismo estudio de complejos. La figura 5 muestra los cambios de pendiente debidos a la formación de los complejos vanadato/molibdato 1/8 y 1/2. Este comportamiento, semejante al de las soluciones puras, indica que la presencia de otros iones disueltos como el Ca⁺², Al⁺³, K⁺, etc.,

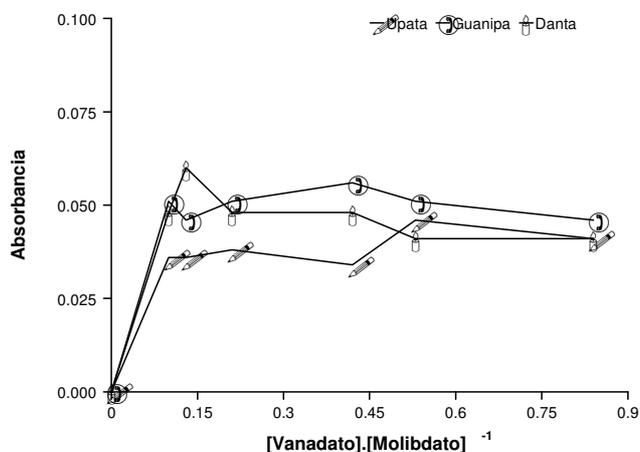
no tiene efecto sobre las reacciones de formación de los complejos, lo cual explica la independencia con respecto a interferencias señalado por Jackson (1964). Los cambios de pendiente se asocian igualmente con las estabilidades relativas de am-



bos complejos.

Figura 5. Relación molar para los suelos a 400 nm.

Por otro lado, el comportamiento errático de las absorbancias (Figura 6), sugiere que para el análisis de suelos con bajos contenidos de fósforo, no es conveniente emplear radiaciones con longitudes de onda superiores a los 460 nm, ya que al medir valores tan bajos de absorbancias, es posible alcanzar

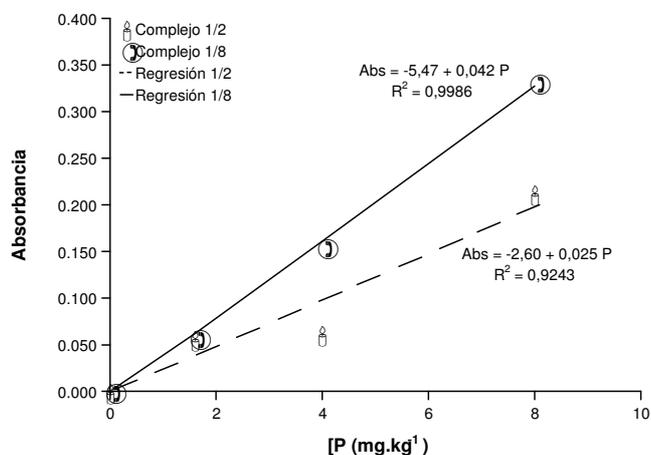


errores relativos superiores al 5% (Harris, 1992), lo cual afecta la precisión y exactitud de los resultados.

Figura 6. Relación molar para suelos a 460 nm.

Se construyeron las curvas de calibración para cada complejo a 400 nm a fin de determinar si obedecen la Ley de Beer. La figura 7 muestra que el coeficiente de regresión lineal es mayor en el complejo de relación molar 1/2, de tal manera que los mejores resultados en cuanto a precisión y exactitud se obtienen cuando se forma este complejo durante la determinación.

En este caso el complejo que debe utilizarse en las determinaciones no es el de mayor constante de estabilidad, por ello la técnica de análisis debe favorecer las condiciones de pH y proporción de reactivos para que el complejo vanadomolibdato 1/2 se forme y sea lo suficientemente estable en el tiempo para poder efectuar las mediciones. Tal es el caso del método que se describe en los Cuadernos de Agronomía (1993) para determinar el P en suelos por el método amarillo, señalándose



allí que la proporción de vanadatos:molibdatos en el reactivo revelador del color debe ser 1:2.

Figura 7. Curvas de calibración para los complejos vanadofosfomolibdato a 400 nm

CONCLUSIONES

Durante la determinación del fósforo en suelos por el método del amarillo se forman dos vanadofosfomolibdatos con relaciones molares vanadato/molibdato de 1/8 y 1/2 dependiendo de la concentración de P en el medio. El primer complejo se observó a las longitudes de onda y concentraciones de P evaluadas, mientras que el segundo heteropolicomplejo fue detectado solamente en soluciones de 1,6 mg.l⁻¹ de P o en ausencia del anión ortofosfato.

Cuando se mezclan volúmenes iguales de las soluciones de vanadato y molibdato de amonio de concentraciones 0,25% (p/v) y 5% (p/v) respectivamente, se forma el complejo de relación molar 1/2 cuya absorbancia se ajusta a la Ley de Beer.

Los extractos de suelo presentaron el mismo comportamiento de las soluciones puras evidenciándose la independencia con respecto a interferencias.

LITERATURA CITADA

Ayres, G. 1970 Análisis químico cuantitativo. Editorial Harla. México. 740 p..

Bosh, F., J. Martínez, M. García y M. Pascual. 1983. Spec-

- trophotometric and complexometric determination of iron using the iron(III)-Arsenazo III system. *Analyst*. 108:99-105.
- Cuadernos de Agronomía** . 1993. Año 1 N ° 6. Noviembre. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Agronomía. Maracay. 89 p.
- Harris, D.** 1992. Análisis químico cuantitativo. Grupo Editorial Latinoamericano. 3ª ed. México. 890 p.
- Huckel, W.** 1950. Treatise of theoretical inorganic chemistry. Prentice-Hall. 1526 p.
- Jackson, M.** 1964. Análisis químico de suelos. Ediciones Omega. Barcelona. 662 p.
- Huheey, J.** 1981. Química inorgánica: Principios de estructura y reactividad. Editorial Harla. 2ª. Edición. 950 p.
- Skoog, D. y D. West.** 1990. Análisis Instrumental. Ed. Acribia. 5ª. Edición. 1025 p.
- Willard, H., M. Merrit, J. Dean y P. Setle** . 1991. Técnicas de Análisis Instrumental. Grupo Editorial Latinoamericano. 5 ed. México. 1540 p.
-