

Método directo para determinar fósforo disponible en fertilizantes ^a*Direct method for determining available phosphorus in fertilizers***C. E. Carrillo de C¹, M. Ruiz², L. M. Aular¹, R. Mora¹, L. Castillo³, R. Noguera⁴, M. Tovar², Tirso Díaz⁵, Isabel E. Arrieche⁵, S. Fernández⁴, Carmen Silva⁵ y O. Gamboa¹**

¹Universidad Central de Venezuela, Facultad de Agronomía, ²Universidad Rómulo Gallegos-CIESA, ³EDAFOFINCA, ⁴Universidad Centro Occidental Lisandro Alvarado-Agronomía, ⁵Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias-Yaracuy.

Correos electrónico: estercori@gmail.com; magaruizdager@gmail.com

RESUMEN

En un estudio interlaboratorio se evaluó un método directo para determinar fósforo disponible en fertilizantes inorgánicos, que incluye su extracción durante diez minutos en citrato de amonio normal y neutro y su determinación espectrofotométrica basada en el desarrollo del color amarillo con el reactivo vanadato-molibdato. Se analizaron tres fertilizantes (fosfato diamónico, roca fosfórica acidulada 1 y roca fosfórica acidulada 2) y como estándar, fosfato monopotásico (KH₂PO₄) grado analítico, este último para determinar la exactitud. La precisión en términos de repetibilidad (r) y Reproducibilidad (R), se evaluó aplicando la Norma venezolana COVENIN (Comisión Venezolana de Normas Industriales) 2972-92 (ISO 5725-86). El método evaluado mostró una exactitud aceptable, con una recuperación entre 99,05 % y 102,69 % del fósforo. La repetibilidad y la reproducibilidad no resultaron dependientes del contenido de pentóxido de fósforo (P₂O₅) con valores promedios (r = 0,746 y R = 1,551) menores que los del método indirecto tomado como referencia, lo cual implica mayor precisión. De acuerdo a estos resultados, el método evaluado puede ser recomendado como alternativa en la Norma COVENIN.

Palabras clave: Fósforo disponible en fertilizantes, precisión, exactitud, análisis de fertilizantes, estudio interlaboratorio

ABSTRACT

A direct method for determining available phosphorus in inorganic fertilizers was evaluated in a study of comparison between different laboratories. The method involves the extraction of available phosphorus with normal and neutral ammonium citrate for ten minutes and a spectrophotometric determination, based on the development of yellow color with the Vanadate-Molybdate reagent. Three different fertilizers were analyzed including diammonium phosphate and two different forms of acidulated phosphate rock. Additionally, analytical grade potassium phosphate (KH₂PO₄) was used as a standard to determine the accuracy of the determinations. The precision in terms of repeatability (r) and reproducibility (R) between laboratories were evaluated using the COVENIN standard (Venezuelan Industrial Standards Committee) 2972-92 (ISO 5725-86). The accuracy of the evaluated method is considered acceptable, with a recovery between 99.05% and 102.69% of phosphorus. Repeatability and reproducibility were not dependent on the content of phosphorus pentoxide (P₂O₅), with mean values (r = 0.746, and R = 1.551) lower than those of the indirect method used as reference, which means higher accuracy. According to these results, the evaluated method can be recommended as a technical alternative for the COVENIN standard.

Key Words: available phosphorus in fertilizers, precision, accuracy, fertilizer analysis, inter-laboratory study

INTRODUCCIÓN

La fórmula o grado de un fertilizante, se define como "La expresión del contenido de nutrientes, expresado en porcentaje en peso según el orden N, P, K y otros; considerando N como elemento, P como P_2O_5 y K como K_2O (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, representa la fracción de fósforo disponible, expresado como % de P_2O_5 .

En el caso de los fertilizantes fosfatados, los compuestos químicos a base de fósforo (P) 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 distintos métodos para evaluar su disponibilidad agronómica. Por esta razón se determinan diferentes formas 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, entre otros (UNIDO e IFDC, 1998). 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.

Existe una estrecha relación entre la forma química como el fósforo está presente en el fertilizante, la forma en que es absorbida por la planta y el método de análisis que se aplica para su determinación (Arvelo de Valls, 1998). 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, en algunos productos, como las rocas fosfóricas aciduladas y los nitrofosfatos, es posible 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).

Entre los métodos que se utilizan para cuantificar esta fracción de fósforo disponible, se encuentran los que emplean citrato de amonio neutro (CAN), ácido cítrico y ácido fórmico como solución extractora. Los dos últimos han sido muy utilizados en estudios relacionados con el potencial agronómico de las rocas fosfóricas tal como lo reseñan Pérez y Smith (2005). No obstante, el extractante más generalizado para cualquier tipo de material es el CAN.

Las modalidades analíticas aplicadas por organismos nacionales e internacionales, 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 que queda después de su filtración y este valor se le resta al fósforo total determinado previamente, para obtener el fósforo disponible o asimilable (AOAC, 1997, COVENIN, 1977).

En un estudio interlaboratorio realizado en Venezuela (Carrillo de Cori *et al.*, 2005), en el que se analizaron cinco productos comerciales, representativos de los tipos de fertilizantes existentes para el momento en el mercado nacional (roca fosfórica, roca fosfórica parcialmente acidulada, complejo NPK nacional, complejo NPK importado y fosfato monoamónico importado), se utilizó la modalidad indirecta y se encontró que el fósforo disponible en los fertilizantes NPK y fosfato monoamónico resultó igual al PT, ya que no se detectó PI, mientras que en las rocas fosfóricas, sólo una fracción del PT se disolvió en agua y citrato. El rango de variación de los resultados de PI en roca fosfórica fue menor (23,56-25,26 % P_2O_5) que en la roca fosfórica acidulada (15,40-17,51 % P_2O_5), lo cual se vio reflejado al calcular la repetibilidad (r) y la reproducibilidad (R) según la norma COVENIN 2972-92 (COVENIN, 1992), como se aprecia en Cuadro 1.

Cuadro 1. Repetibilidad y reproducibilidad en dos fertilizantes analizados por siete laboratorios utilizando el método indirecto para determinar fósforo disponible

Fertilizante	Repetibilidad "r"	Reproducibilidad "R"
Roca fosfórica	1,16	1,86
Roca fosfórica acidulada	1,47	2,49

(Adaptado de Carrillo de Cori *et al.*, 2005)

En consecuencia, el fósforo disponible calculado por diferencia del fósforo total, resultó menos variable para roca fosfórica (3,43 - 5,00 % P_2O_5) que para roca fosfórica acidulada (10,26 - 13,46 % P_2O_5). Debido a la excesiva manipulación de la muestra, implicada en este método, se recomendó 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.

El objetivo del presente trabajo fue evaluar un método para determinar el fósforo disponible en fertilizantes a través de su extracción en citrato de amonio neutro y su determinación directa en el extracto y a la vez estimar la precisión y exactitud del método.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se tomó como base el "Método simplificado para determinar fósforo soluble en citrato de amonio neutro, más fósforo soluble en agua", descrito en el "Manual de análisis químico de suelos, plantas y fertilizantes", del Instituto Brasileiro de Investigaciones Agropecuarias (EMBRAPA Solos, 1999). Este método se basa en la extracción del fósforo disponible (soluble en agua más soluble en CAN), al hervir la muestra durante diez minutos con una solución de CAN. El fósforo así extraído se determina por espectrofotometría visible en base al color amarillo desarrollado con el reactivo vanadato-molibdato, para formar el complejo vanadomolibdofosfórico. Durante las pruebas preliminares se presentaron algunos inconvenientes relacionados con la curva de calibración señalada en el método original y con la coloración que presentaban algunos extractos de muestras comerciales. El primer aspecto se resolvió utilizando la curva de calibración empleada en la determinación de fósforo soluble en agua (Carrillo de Cori *et al.*, 2002), es decir, usando las mismas concentraciones de los patrones, pero añadiéndoles cantidades adecuadas de la solución de CAN para que su matriz fuese similar a la de las muestras. En relación con las soluciones coloreadas, se introdujo la modificación de tratar los extractos con carbón activado libre de fósforo. El método modificado se describe brevemente a continuación: Se pesan 0,5 g de la muestra en un beaker de 100 ml, se añaden 25 ml de la solución de CAN, se hierve suavemente durante 10 minutos, se deja enfriar y se transfiere cuantitativamente a un balón volumétrico de 250 ml. Se enrasa con agua destilada. Si el extracto obtenido contiene material en suspensión, se recomienda filtrar alrededor de 60 ml, antes de hacer el siguiente tratamiento con carbón activado. En un balón aforado de 50 ml se agregan 0,2 g de carbón activado libre de fósforo. Se añade el extracto obtenido previamente hasta el enrase, se agita y se coloca destapado en baño de María a 60 °C por un tiempo de 20 minutos. Se deja enfriar y se enrasa con agua destilada si es necesario. Se filtra una porción suficiente, que permita tomar una alícuota entre 0 y 5 ml, que contenga entre 0,1 y 1,5 mg de fósforo, la cual se transfiere a un balón aforado de 100 ml, se añade un volumen complementario de solución de CAN diluido 1+9 para completar 5 ml. Se agregan 25 ml de agua destilada y 10 ml de la solución vanadomolibdica. Se enrasa con agua destilada. Se espera 10 minutos y se lee la absorbancia en un espectrofotómetro UV visible a 400 nm. La curva de calibración se obtiene a partir de KH_2PO_4 grado analítico, con un rango de patrones entre 0 y 15 $mg.l^{-1}$, tratados de la misma manera que las muestras. Se prepara simultáneamente un blanco, que contiene todos los reactivos menos la muestra problema.

En la realización de los ensayos se utilizaron tres fertilizantes comerciales inorgánicos, que corresponden a la siguiente denominación genérica: fosfato diamónico, roca fosfórica acidulada 1 (RFA 1) y Roca fosfórica acidulada 2 (RFA 2). Los materiales analizados en cada laboratorio provenían de una muestra única, previamente homogeneizada para evitar diferencias en cuanto al producto evaluado.

Las determinaciones se llevaron a cabo por el personal técnico y en los laboratorios de cinco instituciones: Universidad Nacional Experimental Rómulo Gallegos-Centro de Investigación y Extensión en Suelos y Aguas, EDAFOFINCA, Universidad Central de Venezuela-Agronomía, Universidad Centro Occidental Lisandro Alvarado-Agronomía e Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas-Yaracuy.

El ensayo se estableció como un muestreo irrestricto para factor de efecto fijo, que incluye cinco laboratorios, un método y cuatro productos (tres fertilizantes y un estándar), resultando 20 extracciones, que repetidas cuatro veces dieron un total de ochenta (80) análisis.

A los datos obtenidos se les hizo la prueba de normalidad de Wilk-Shapiro. El análisis de varianza se realizó mediante la prueba de Tukey y para los casos cuando no se encontró una distribución normal, se utilizó la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis.

En el análisis estadístico se utilizó el programa Statistix para Windows, Versión 8 (Statistix, 2003).

La exactitud del método se evaluó utilizando como estándar el KH_2PO_4 grado analítico, previamente secado a 105°C y calculando el porcentaje de recuperación mediante la fórmula:

$$\% \text{ Rec} = (\% \text{P}_2\text{O}_5 / 52,15) \times 100$$

Donde:

% Rec : Porcentaje de Recuperación del P_2O_5 en el estándar

% P_2O_5 : Porcentaje de fósforo expresado como pentóxido de fósforo obtenido en el análisis

52,15: Porcentaje de P_2O_5 teórico en el KH_2PO_4 ; éste debe ser modificado, de acuerdo a la pureza del estándar. El reactivo utilizado en este trabajo tenía una pureza de 99 %.

En la recuperación se utilizó el criterio sugerido por Buresh *et al.* (1982), cuyos resultados se consideran aceptables si varían entre $100 \pm 3\%$.

La precisión del método se calculó aplicando la norma COVENIN 2972-92 (ISO 5725-86) (COVENIN, 1992), para evaluar los resultados en términos de repetibilidad (r) y reproducibilidad (R): Se calculó el promedio y la varianza de cada laboratorio; mediante la prueba de Cochran se detectaron los laboratorios que presentaban problemas de repetibilidad y con la prueba de Dixon, en los laboratorios que continuaban en evaluación, se encontraron aquellos que presentaban problemas de reproducibilidad. La repetibilidad permitió conocer la variabilidad del ensayo en cada laboratorio bajo condiciones constantes (el mismo laboratorio, el mismo operador y el mismo equipo) a intervalos reducidos de tiempo y se expresa como:

$$r = t \sqrt{2\sigma_r}$$

La reproducibilidad mide la variabilidad entre laboratorios, ensayos realizados en condiciones ampliamente variables (laboratorios diferentes con operadores y equipos distintos) y se expresa como:

$$R = t \sqrt{2\sigma_R}$$

En ambas expresiones:

“t” es el factor t de student para dos colas, para un nivel de confianza de 95 %

“ σ_r ” es la desviación estándar de repetibilidad

“ σ_R ” es la desviación estándar de reproducibilidad

De acuerdo a la norma COVENIN 2972-92 (COVENIN, 1992) y a FONDONORMA (2002), en la práctica, como los valores exactos de “ σ_r ” y “ σ_R ” no se conocen, se reemplazan por sus valores estimados “ S_r ” y “ S_R ” y el factor t se aproxima a 2,8, lo cual conduce a las expresiones $r = 2,8 S_r$ y $R = 2,8 S_R$, las cuales se utilizaron en este trabajo para el cálculo de “r” y “R” respectivamente.

RESULTADOS

Los resultados de la aplicación del método directo para analizar fósforo disponible, a tres fertilizantes y un estándar, por los cinco laboratorios, se presentan en el Cuadro 2.

Al aplicar la prueba de normalidad de Wilk-Shapiro a los datos provenientes del análisis de cada producto, solamente las cifras del fertilizante RFA 2, resultaron con una distribución normal y se le aplicó la prueba de medias de Tukey, mientras que los datos de las otras tres muestras, se analizaron mediante la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis, ya que no se distribuyeron normalmente. Se observa que sólo en el caso del fosfato diamónico, no se presentaron diferencias estadísticamente significativas entre laboratorios.

Cuadro 2. Contenido de fósforo (% P₂O₅)* disponible en tres fertilizantes y un estándar, analizados por cinco laboratorios, utilizando el método directo

Fertilizante	L A B O R A T O R I O S					Promedio
	1	2	3	4	5	
Estándar	51,14 b	53,02 a	52,98 a	51,90 ab	52,48 ab	52,30
Fosfato diamónico	39,17 a	39,38 a	39,62 a	39,41 a	37,93 a	39,10
RFA 1	18,27 a	17,55 ab	16,76 bc	18,17 a	16,00 c	17,36
RFA 2	12,17 a	11,79 ab	11,04 b	11,84 ab	10,35 b	11,44

Promedio de 4 repeticiones

En cada fila, medias seguidas por la misma letra, no son estadísticamente diferentes a un nivel de significación del 5 % según la prueba de medias de Kruskal-Wallis (estándar, fosfato diamónico y RFA 2) o de Tukey (RFA 1).

Exactitud del método evaluado: Los valores de recuperación del fósforo al analizar el estándar, se observan en el Cuadro 3, y varían entre 99,05 % y 102,69 %. Estas cifras se encuentran dentro del rango aceptado, según el criterio de Buresh *et al* (1982), según el cual los resultados se consideran aceptables si la recuperación varía entre 100 ± 3%.

Cuadro 3. Contenido de fósforo disponible *(% P₂O₅), porcentaje de recuperación (Rec.) y Δ100 del % P₂O₅ en el KH₂PO₄, analizado por cinco laboratorios, mediante el método directo evaluado

Parámetro	Laboratorios					Promedio
	1	2	3	4	5	
% P ₂ O ₅	51,14	53,02	52,98	51,90	52,48	52,30
% Rec	99,05	102,69	102,61	100,52	101,65	101,31
Δ100	-0,95	2,69	2,61	0,52	1,65	1,31

* Promedio de 4 repeticiones

% Rec. = (% P₂O₅ / 52,15 X 0,99) X 100

Δ 100 = % Rec. - 100

52,15 = % teórico de P₂O₅ en el KH₂PO₄ puro

52,15 X 0,99 = 51,63 % de P₂O₅ en el estándar utilizado

0,99 = factor de corrección de acuerdo a la pureza del estándar utilizado (99,0 %)

Precisión del método evaluado. Los valores de repetibilidad y reproducibilidad correspondientes a los niveles de P₂O₅ analizados, se presentan en el Cuadro 4.

Cuadro 4. Repetibilidad (r) y Reproducibilidad (R) para distintos niveles de P₂O₅ en tres fertilizantes y un estándar, analizados por cinco laboratorios utilizando el método directo para determinar fósforo disponible

Fertilizante	P ₂ O ₅ (%)	Repetibilidad "r"	Reproducibilidad "R"
Estándar	52,30	0,738	1,60
Fosfato diamónico	39,10	1,267	1,212
RFA 1	17,36	0,583	2,01
RFA 2	11,44	0,395	1,38
Promedio	----	0,746	1,551
Coeficiente Correlación (Pearson)	----	0,6147	-0,2324
Probabilidad	----	0,3853	0,7676
Significación	----	NS	NS

NS: No significativo

Al aplicar la norma COVENIN 2972-92 (ISO 5725-86), se encontró que los valores de "r" variaron entre 0,395 y 1,267, no resultando dependientes del nivel de P₂O₅, con un coeficiente de correlación de 0,6147 y una probabilidad de 0,3853, mientras que la "R" varió entre 1,212 y 2,01 y sus valores tampoco estuvieron correlacionados con el contenido de P₂O₅ (Coeficiente de correlación de -0,2324 y probabilidad de 0,7676).

Como se mencionó en la introducción, este estudio se derivó de una recomendación surgida al estudiar el método indirecto (Carrillo de Cori *et al.*, 2005), cuando se encontraron valores promedio de "r" igual a 1,32 y "R" igual a 2,18, usando solo dos fertilizantes y señalándose que el método implicaba mucha manipulación y a ello se le atribuyeron los altos valores de "r" y "R" encontrados, denotando poca precisión. La evaluación que se realizó en el presente estudio mostró valores de "r" (0,746) y "R" (1,551), lo que se traduce en una mayor precisión. Por otra parte, el método indirecto involucra dos análisis, mientras que la modalidad directa, como su nombre sugiere, se trata solo del análisis de un extracto. Esto además de significar un ahorro de tiempo, implica también menor costo por concepto de reactivos y menor posibilidad de desechos contaminantes hacia el ambiente. Es por ello que con base en estos resultados, se sugiere este método como alternativa para incluirlo en la Norma venezolana COVENIN.

CONCLUSIONES

El método evaluado para determinar el fósforo disponible en fertilizantes a través de su determinación directa en el extracto citrato de amonio neutro, permite la recuperación de este elemento dentro del rango considerado aceptable. La repetibilidad y la reproducibilidad de ese método no resultaron dependientes del contenido de P₂O₅, e indicaron valores promedios menores que los correspondientes al método indirecto tomado como referencia, lo cual se traduce en una mayor precisión de la modalidad directa, que además mostró tener como ventaja un ahorro significativo de tiempo y menor consumo de reactivos. Este método puede ser recomendado como alternativa en la Norma COVENIN.

LITERATURA CITADA

- Arvelo de Valls, C.A.** 1998. Fundamento de los análisis de nutrientes en los fertilizantes. En: Taller GIUMA "Los análisis de los fertilizantes y su importancia en el uso eficiente de los mismos". UNELLEZ, Guanare. 3p.
- 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, J.G. Escalona, R. Gutiérrez, M. Navas, L. Castillo, S. Fernández, R. Noguera, C. Silva, E. Arteaga, I. E. Arrieche, T. Díaz, B. Arrieche, O. Gamboa, O. Rojas Y F. Sosa.** 2002. Análisis de fósforo soluble en agua en fertilizantes. Venesuelos, 10: 5-12.

- Carrillo de Cori, C.E, M. Ruiz, C.A. Arvelo de Valls, J.G. Escalona, L. Castillo, R. Noguera, T. Díaz, C. Silva, A. Martínez, R. Gutiérrez, M. Navas, E. Arteaga, S. Fernández, I. E. Arrieche, B. Arrieche, O. Sequera.** 2005. Avances en la selección de un método para el análisis de fósforo disponible en fertilizantes. Memorias del XVII Congreso venezolano de la Ciencia del Suelo, Maracay, estado Aragua. Formato CD Rom.
- 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
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuaria. Embrapa, Solos,** 1999. Manual de analisis quimicas de solos, plantas e fertilizantes, pp: 242-246.
- Fondo para la Normalización y Certificación de la Calidad (FONDONORMA)** 2002. "Tratamiento estadístico de los resultados analíticos". Curso dictado por FONDONORMA en el marco de la norma ISO 17.025, en INIA, Portuguesa. 176 p.
- 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.
- 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.
- Pérez, M. J. Y T. Smyth.** 2005. Potencial agronómico de tres rocas fosfóricas de diferente composición mineralógica. Revista de la Facultad de Agronomía de la Universidad del Zulia. Vol 22 (3):214-228.
- 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.
- Statistix 2003.** Statistix for Windows versión 8.0. User's Manual. Analytical Software. Tallahassee, FL, USA
- United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) and International Fertilizer Development Center (IFDC).** 1998. Fertilizer Manual. Kuther Academic Publishers. 615p.