

MEJORAS EN LA DETERMINACION DE CARBONATOS INSOLUBLES EN SUELOS

M. Richter (1)

RESUMEN

Se propone una modificación de los métodos gas-volumétricos de determinación de carbonatos insolubles en suelos, que sin sacrificar exactitud ni precisión es tres veces más rápido y sensiblemente más económico en cuanto a costos de equipo, drogas y espacio, que el método de Scheibler.

SUMMARY

A modification of the gas-volumetric determination of carbonates in soil is described, which is three times as fast as the Scheibler method, maintaining good accuracy and precision. The proposed method is much more convenient regarding equipment costs, reagent costs and bench space as well.

INTRODUCCION

Se acepta y justifica habitualmente la existencia de dos grupos de métodos para la determinación de carbonatos en suelos: métodos rápidos, semicuantitativos, por un lado, y métodos cuantitativos por el otro (Black, 1965). Sin embargo, en trabajos de relevamiento, clasificación, diseño de riego y drenaje y recuperación de suelos hidrohalmórficos, se da la necesidad de un procedimiento cuantitativo que sea al mismo tiempo suficientemente rápido como para

permitir el procesamiento de elevadas cantidades de muestras a un costo razonable. El presente trabajo pretende salir al encuentro de dicha necesidad.

MATERIAL Y METODOS

Las muestras usadas provienen de vertisoles de la provincia de Entre Ríos y ya han sido descriptas anteriormente (Richter *et al*, 1973). Aquí se resume brevemente su procedencia y ubicación en el perfil (Cuadro 1).

(1) Investigador del CONICET. Facultad de Agronomía. Cátedra de Edafología, Av. San Martín 4453, Capital Federal.

CUADRO 1: Procedencia de los suelos.

Suelos	Horizonte	Profundidad cm	Origen
1	BC	65 - 90	Villa Mantero
2	AC	67 - 88	San José de Feliciano
3	A ₁₂	más de 65	Villa Mantero
4	AC _{ca}	más de 120	Gualeguaychú
5	AC	10 - 100	San José de Feliciano
6	C	más de 88	San José de Feliciano
7	C	más de 100	San José de Feliciano
8	AC _{ca}	más de 90	Gualeguaychú

Se efectuaron determinaciones del contenido de carbonatos insolubles mediante los procedimientos de Allison (1960), Scheibler (Schlichting y Blume, 1966) y una adaptación propia del principio volumétrico, objeto de este trabajo. Dichos procedimientos se abreviarán en adelante como "Allison", "Scheibler" y "Modificación", respectivamente.

Descripción de la Modificación

Preparación de la muestra:

Separar unos 10 g de la muestra seca al aire y pasada por tamiz de 2 mm de abertura y molerla en mortero hasta que pase íntegramente por un tamiz de 0,2 mm de abertura. Homogeneizar cuidadosamente en un vasito o frasco, revolviendo con una varilla y girando el vaso en posición inclinada.

Reactivos:

Solución 6N de ácido clorhídrico técnico.

Solución manométrica: disolver 50 g de cloruro de calcio ($\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en 25 ml de agua destilada, agregar unas gotas de HCl concentrado y un indicador cuyo color contraste con el color de los trazos del papel milimetrado (fig. 5).

Carbonato de sodio (CO_3Na_2) grado reactivo patrón.

Equipos y accesorios:

Ver figuras 1 a 7 y las aclaraciones respectivas.

Balanza analítica, lectura al 0,1 mg.

Procedimiento:

Transferir entre 5 y 100 mg de suelo (90 a 0% de CO_3Ca) al microbalón en la forma expuesta en las figuras 1 a 3. Tarar la medida usada para pesar la muestra antes de cada pesada para las cuatro primeras muestras de una serie, luego cada cuatro pesadas (una vez que la medida se equilibró con la humedad y temperatura reinantes en el compartimiento de la balanza, las variaciones de peso de la tara son mínimas). Pesar al 0,1 mg en todos los casos. Transferir unos 0,3 ml de HCl 6N al tubo para el ácido mediante una piseta provista de un catéter (fig. 6). En suelos ricos en materia orgánica puede agregarse una pizca de Cl_2Sn al ácido en el momento previo a su empleo. De acuerdo con el espacio que ocupa el líquido en el tubo, es relativamente simple dosificar el ácido en forma suficientemente reproducible sin ayuda de escalas graduadas. Introducir una gota de líquido manométrico (cierre líquido móvil)

Figura 1: Llenado de la medida con suelo.
Referencias: a) suelo, b) taponcito de goma obtenido mediante un sacabocado, c) aro de tubo de goma, d) tubo de vidrio de aprox. 5 mm de diámetro externo, e) tapón de goma.

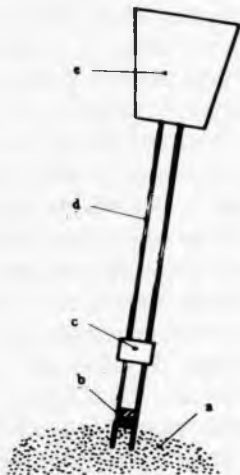


Figura 2 Pesado de la medida con suelo

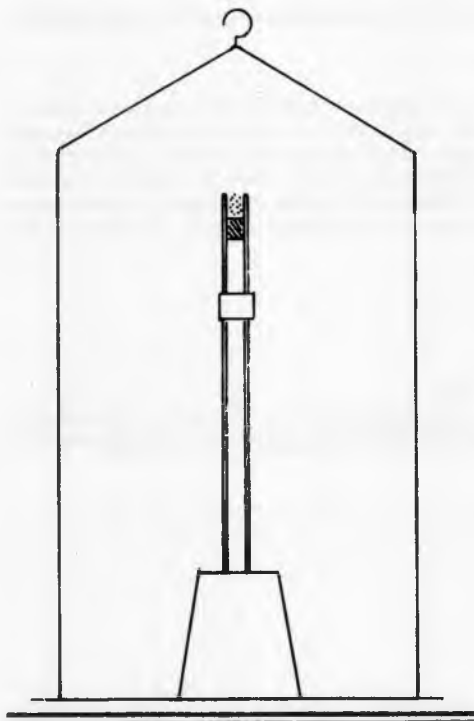


Figura 3: Transferencia del suelo de la medida al microbalón.



en el extremo abierto del tubo de lectura mediante una piseta similar a la utilizada para dosificar el ácido. Desplazar el cierre líquido móvil hacia el extremo del tubo de lectura próximo al tubo para el ácido, soplando suavemente por un tubo introducido en el extremo abierto del tubo de lectura. Esta última operación se repite después de cada determinación, en tanto que el líquido manométrico puede permanecer en el tubo de lectura por tiempo indefinido y mientras no sea necesaria una limpieza general del dispositivo. No importa ubicar el cierre en una posición determinada. Adosar el microbalón con la muestra de suelo al tubo para el ácido. Dejar 3 minutos en reposo, golpear suavemente la tabla que sostiene los tubos de medición y anotar la posición del cierre líquido, usando el menisco más próximo al tubo para el ácido.

Se pueden apreciar 0,2 mm sobre el papel milimetrado sin dificultad. Desengan-

char el tubo para el ácido, permitiendo que el ácido pase al microbalón con la muestra (fig. 7). Agitar el microbalón golpeando con una varilla sobre el tubo de goma que lo une al tubo para el ácido, mientras el conjunto cuelga del tubo fino que hace de articulación. Dejar en reposo durante 5 minutos, agitar, dejar en reposo otros 5 minutos, agitar, golpear suavemente la tabla que sostiene los tubos de lectura, como al principio y finalmente anotar la nueva posición del cierre líquido móvil, usando el mismo menisco que al comienzo.

Cálculos:

El contenido de carbonatos insolubles, expresado como % de carbonato de calcio referido a suelo seco al aire, se obtiene por medio de: $\% \text{CO}_3\text{Ca} = f \cdot \text{mm} : \text{mg}$, donde **mm** es el desplazamiento del cierre móvil en milímetros (lectura final - lectura inicial), **mg** es el peso de la muestra en miligramos y

f un factor que depende de la temperatura y presión atmosférica reinantes, del diámetro interior del tubo de lectura y de la porción del CO_2 que queda retenida en el ácido y en el líquido manométrico. **f** se puede obtener mediante calibración con carbonato de sodio o un suelo de contenido conocido de carbonato de calcio. La calibración con un suelo proveerá datos más exactos, siempre que los suelos por analizar sean semejantes al "patrón" ya que de este modo queda compensada, al menos en parte, la eventual descomposición incompleta de los carbonatos del suelo en las condiciones dadas. Así es $f = \% \cdot \text{mg} : \text{mm}$, donde **mg** es el peso en miligramos del patrón usado, **mm** el desplazamiento del cierre en milímetros y **%** el contenido de carbonato de calcio del patrón, en por ciento (en el caso del CO_3Na_2 : 94,35%). Mayores detalles relativos a la calibración de calcímetros volumétricos pueden consultarse en (Black, C.A., 1965). En nuestro caso (tubo de lectura de 3 mm de diámetro interior) se obtuvo un $f = 3,34$ a 20°C y 760 mm Hg.

Figura 4: Unidad armada, vista de perfil.

Referencias: a) suelo, b) microbalón, c) tubo de goma, d) gancho de alambre, e) tubo para el ácido, f) ácido, g) unión de tubo de caucho de siliconas, h) tubo - articulación de caucho de siliconas de pared gruesa, i) listón de madera perforado que sujeta los tubos de lectura (k) sobre la tabla - soporte (l), j) cierre líquido móvil, k) tubo de lectura de caucho de siliconas, l) tabla soporte del equipo; esta tabla puede apoyarse sobre la mesa, dejando sobresalir los elementos a)-h), o bien puede clavarse sobre sendos soportes de altura suficiente como para permitir el rebatimiento ilustrado en la Fig. 7. Las cifras son medidas en mm.

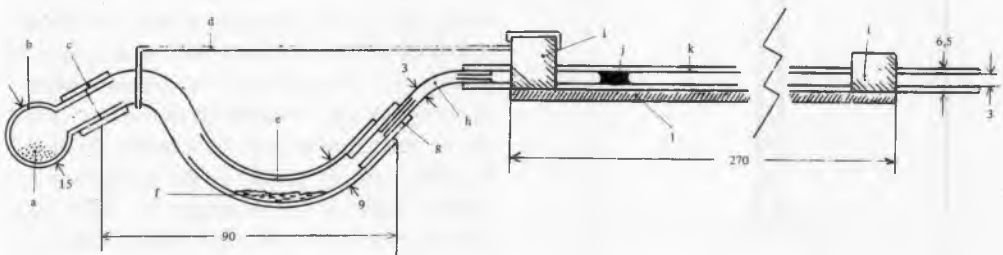


Figura 5: Equipo de 6 unidades (reducido), vista desde arriba.

Referencias: m) papel milimetrado. Las restantes referencias son similares a las de la Fig. 4. Las cifras son medidas en mm.

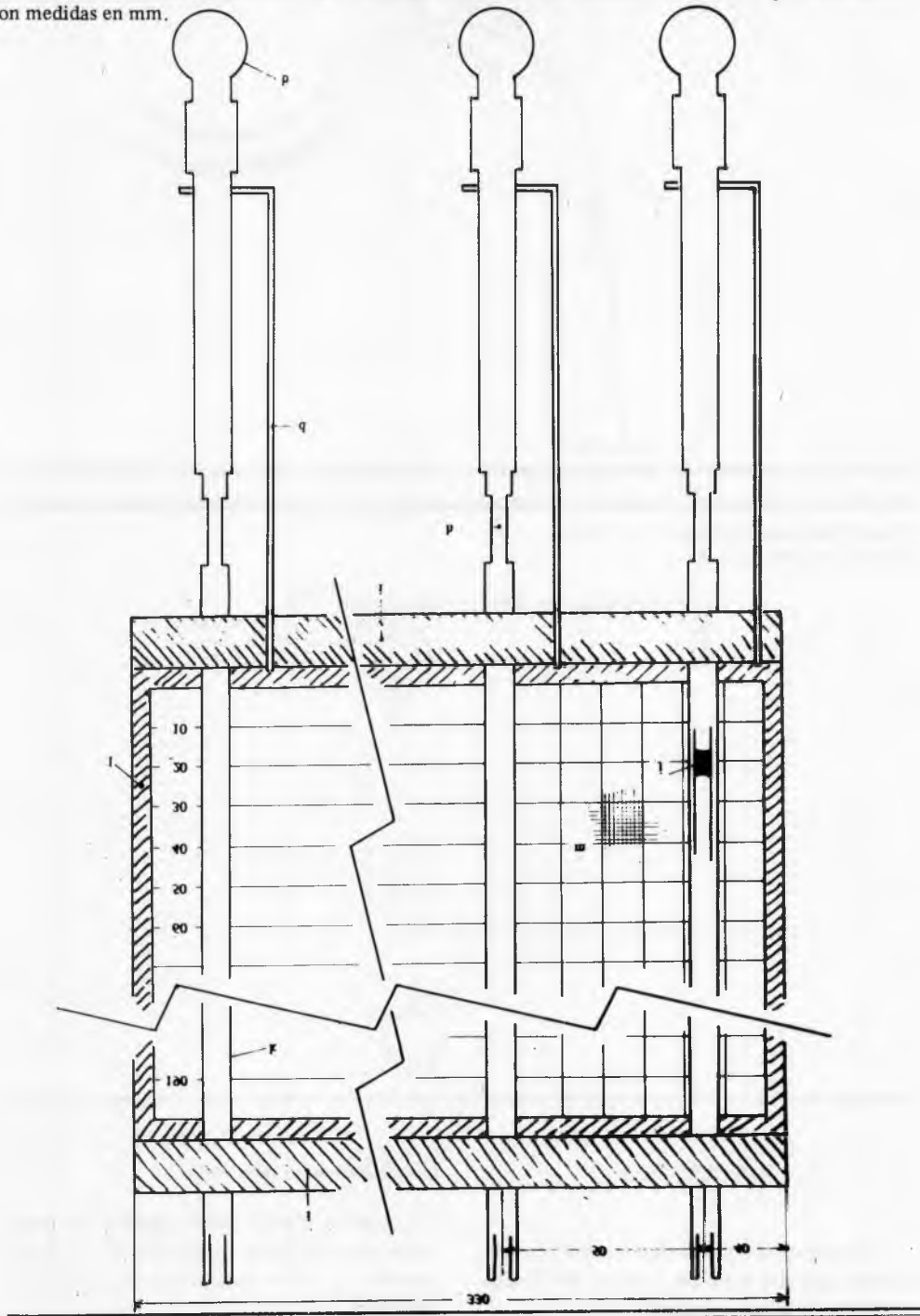


Figura 6: Transferencia del ácido al tubo para el ácido.

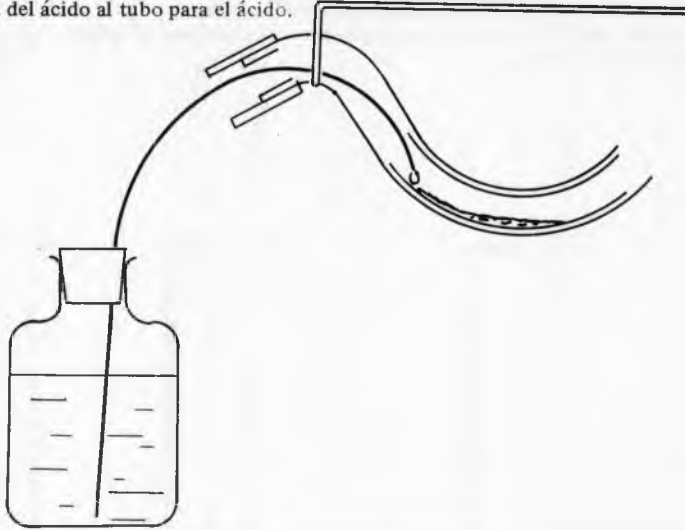
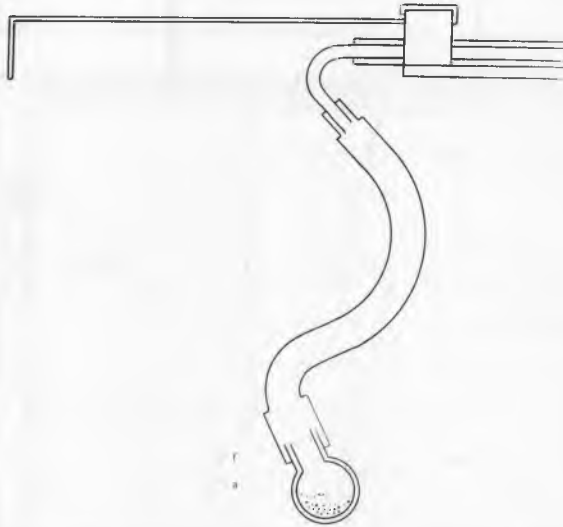


Figura 7: Mezclado del ácido con el suelo.
Referencias: Ver figura 4.



RESULTADOS

Con las cifras que se dan a continuación, se ilustrarán los aspectos básicos del funcionamiento de la Modificación.

Línealidad de la respuesta

Efectuando la determinación de carbonatos con distintas cantidades de la misma muestra, se obtienen resultados como los del cuadro 2.

•

CUADRO 2: Respuesta para distintas cantidades de una misma muestra.

mg muestra	mm desplazamiento	% CO ₃ Ca*
10,2	40,2	13,0
15,3	62,3	13,5
17,6	69,4	13,1
22,3	95,3	14,1
27,2	104,6	12,7
36,4	148,0	13,5

* En las condiciones de estas mediciones, era $f = 3,31$.

CUADRO 3: Contenido de CO₃ Ca según distintos métodos, en % referido a suelo seco al aire.

Suelo	Allison	Scheibler	Modificación
1	6,33 - 6,33	7,5 - 7,4	6,3 - 6,3
2	1,25 - 1,17	1,3 - 1,2	0,99 - 1,0
3	0,03 - 0,04	0,07 - 0,07	0,0 - 0,0*
4	5,83 - 5,92	5,8 - 6,1	5,9 - 6,0
5	2,86 - 2,79	3,1 - 3,1	2,7 - 2,9
6	4,37 - 4,25	4,5 - 4,5	4,5 - 4,6
7	5,33 - 5,33	5,4 - 5,9	5,0 - 4,9
8	13,1 - 13,2	13,5 - 13,9	13,0 - 13,5

* Este suelo no contiene carbonatos insolubles.

CUADRO 4: Resultados del análisis de CO₃ Ca, en %, de dos muestras con 10 repeticiones.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Suelo 2	0,99	1,00	0,95	0,88	0,89	1,03	0,90	1,00	0,92	0,89
Suelo 8	13,0	13,5	13,1	14,1	12,7	13,5	13,3	13,9	13,5	13,5

Promedio suelo 2: 0,95% CO₃ Ca; coeficiente de variación: 5,9%.

Promedio suelo 8: 13,4% CO₃ Ca; coeficiente de variación: 3,1%.

Exactitud

En el cuadro 3 se presentan los resultados del análisis por duplicado de algunas muestras mediante Allison, Scheibler y la Modificación.

Considerando a Allison variable de referencia, las correlaciones lineales tienen los siguientes parámetros:

Allison - Scheibler: $a = 0,0093$ $b = 1,048$ $r = 0,997$

Allison - Modificación: $a = -0,101$ $b = 1,014$ $r = 0,999$

Precisión

En el cuadro 4 se presentan 10 repeticiones de la muestra 2 y 10 repeticiones de la muestra 8. Las cantidades de suelo empleadas son de alrededor de 50 mg para la muestra 2 y alrededor de 30 mg para la muestra 8.

DISCUSION

Es sabido que los métodos que usan un ataque ácido en frío para liberar el CO_2 de los carbonatos, adolecen todos del inconveniente de que la descomposición de ciertos carbonatos (con alto porcentaje de magnesio) no es total. Este inconveniente se acepta, en procedimientos de rutina, a cambio de la posibilidad de una cuantificación gas-volumétrica del CO_2 desprendido, que es más simple y rápida que otras formas de cuantificación (gravimétrica, conductimétrica, colorimétrica, etc.). Por lo tanto, se compara la exactitud de la Modificación con un método que use calentamiento para la descomposición de los carbonatos (Allison) además de un método gas-volumétrico semejante, en principio, a la Modificación. Teniendo en cuenta los resultados presentados en los cuadros 3 y 4, puede concluirse que la Modificación es razonablemente precisa y por lo menos tan exacta como Scheibler. Dejando de lado los menores costos de equipo, drogas y espacio de mesada, por demás evidentes,

que presenta la Modificación, cabe examinar el aspecto de la velocidad, según se planteaba en la introducción.

Suponiendo que en Allison se trabaje con dos trenes de absorción y cuatro tubos de Nessbitt, un operario puede efectuar, aproximadamente, dos determinaciones cada 20 minutos ó sea 6 por hora. En el caso de Scheibler, suponiendo nuevamente que se disponga de dos equipos, se pueden hacer dos determinaciones en 15 minutos, en el mejor de los casos, ó sea 8 por hora. La modificación permite efectuar 6 determinaciones cada 15 minutos. Los 10 minutos de espera (con una breve interrupción a los 5 minutos) son justo suficientes para pesar la próxima tanda de 6 muestras y efectuar los cálculos. Por ello no habría ventaja en aumentar el número de unidades de medición más allá de 6 por equipo y operador. El lavado y secado del material de vidrio es más rápido en el caso de la Modificación que en los métodos restantes: los microbalones se lavan en pocos segundos con un delgado chorro de agua, se secan rápidamente debido al reducido camino de difusión del vapor de agua y toman rápidamente la temperatura del ambiente en el cual se hallan, debido a su reducida masa. Todas estas circunstancias son inherentes a la **reducción de escala** (menor cantidad de muestra usada para el análisis) de la Modificación con respecto a los otros métodos.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Allison, L. E. 1960. Wet-combustion apparatus and procedure for organic and inorganic carbon in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 24: 36.
- 2) Black, C. A. Editor. 1965. Methods of Soil Analysis (*Monografía N° 9* de la American Society of Agronomy), Vol. 2, Cap. 91 por L. E. Allison y C. D. Moodie, págs. 1379-1396.
- 3) Richter, M., G. Massen and I. Mizuno. 1973. Total organic carbon and "oxidizable" organic carbon by the Walkley-Black procedure in some soils of the Argentine Pampa. *Agrochimica* 17 (5): 462-473.
- 4) Schlichting, E. und H. P. Blume. 1966. *Bodenkundliches Praktikum*, Verl. Paul Parey, Hamburg und Berlin: 107-108.