

EVALUACIÓN DE PARÁMETROS DE CALIDAD PARA LA DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO EN SUELOS

QUALITY PARAMETERS EVALUATION FOR ORGANIC CARBON DETERMINING IN SOILS

*Johnbrynnner García Galvis**, *Maria Inés Ballesteros González***

Recibido: 16/06/05 – Aceptado: 12/12/05

RESUMEN

En el estudio de la cuantificación de carbono orgánico en suelos por el método Walkley-Black se compararon dos técnicas de análisis (colorimetría y volumetría) con el fin de evaluar los parámetros de calidad y así indicar la técnica más conveniente para implementarla en el análisis de suelos. Se determinó un intervalo lineal de 5 a 50 mg/mL de sacarosa a una longitud de onda de máxima absorción de 585 nm del ácido crómico reducido. Al comparar los dos métodos de cuantificación se encontraron evidencias de errores sistemáticos en el método volumétrico para los niveles evaluados (alto, medio y bajo) de concentración de sacarosa, mientras que por el método colorimétrico la cuantificación fue más exacta y además los valores de desviación estándar y coeficientes de variación fueron menores, parámetros que lo catalogan como el método más preciso.

Además, para tener un mayor soporte analítico se implementaron las metodologías en diferentes tipos de suelos; los resultados indicaron que el método colorimétrico para la determinación de carbono orgánico en suelos presentó menores costos y número de reactivos por análisis, y a su vez fue el que ofreció la mejor repetibilidad.

Palabras clave: carbono orgánico, método Walkley-Black, suelos, parámetros de calidad.

ABSTRACT

The organic carbon quantification in soils by the Walkley-Black method was studied using two analytical techniques (colorimetry and volumetry) to evaluate quality parameters of each one and point out the most convenient technique to be implemented in soil analysis. It was determined a linear interval, for sucrose, from 5 to 50 mg/mL with a maximum absorption wave length of 585 nm for reduced

* Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. Correo electrónico: johnbrynnner@yahoo.com

** Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.
Correo electrónico: miballesterosg@unal.edu.co

chromic acid. The comparison of the two quantifying methods showed systematic errors in the evaluated sucrose concentration levels (high, medium and low) for the volumetric method, whereas for the colorimetric method the quantification was more accurate and the standard deviation values and variation coefficients were lower, which indicates that the last one is the most precise method.

Moreover, the two methodologies were implemented with different soils and these results indicated that colorimetric method was less expensive and showed more repeatability in organic carbon quantification.

Key words: organic carbon, Walkley-Black method, soils, quality parameters.

INTRODUCCIÓN

La determinación de carbono orgánico ha recibido considerable atención en el análisis de suelos a consecuencia de su importancia en la fertilidad (1). El significado particular que tiene la materia orgánica (MO) del suelo con respecto a la fertilidad radica en que ésta influye sobre diversas propiedades del suelo, y además desempeña un papel primordial ya que es fuente de elementos nutritivos utilizados por la planta, como nitrógeno, fósforo y azufre, así como otros micronutrientes (2, 3).

Dada la importancia de confirmar que las metodologías usadas en dichos análisis rutinarios pueden aplicarse adecuadamente, se hace necesario garantizar la confiabilidad de las medidas para así asegurar que los datos obtenidos sean de alta calidad y por tanto el resultado de em-

plear metodologías analíticas seguras, reproducibles, fidedignas y adecuadas para la finalidad a la cual se han destinado, es decir, satisfacer las necesidades y expectativas de los agricultores (4, 5).

Existen varios procedimientos para la determinación del carbono orgánico (6, 7); dos técnicas muy utilizadas son la espectrofotometría y la volumetría, en las cuales la muestra de suelo se trata con un volumen suficiente de una solución de dicromato de potasio que actúa como agente oxidante en un medio fuertemente ácido, en una proporción determinada. Por tanto, en este trabajo se evaluaron algunos de los parámetros de calidad de las dos metodologías analíticas más frecuentemente utilizadas para la determinación de carbono orgánico; se establecieron así las características para la aplicación de las técnicas, así como sus limitaciones en la cuantificación y los posibles factores que afectan la medición.

MATERIALES Y MÉTODOS

Suelos

Se evaluaron tres tipos de suelos, con contenidos altos, medios y bajos de materia orgánica. Las muestras procedían de Mondoñedo (Cundinamarca), Rosario (Antioquia) y Villa de Leyva (Boyacá).

Método Walkley-Black

La determinación de carbono orgánico se hizo por el método Walkley-Black, en el cual el suelo se oxida con una solución de dicromato de potasio estandarizada, utilizando el calor producido por la dilución de ácido sulfúrico concentrado, en la solución crómica. La determinación se rea-

lizó valorando por retroceso la cantidad de dicromato que no ha sido reducido por la MO, con una solución de sulfato ferroso, utilizando como indicador difenilamina, y también se determinó por colorimetría, cuantificando el color verde del ácido crómico reducido a $\lambda_{\text{max}} = 585$ nm, el cual es proporcional a la materia orgánica que reacciona. Además, se realizó la respectiva curva de calibración con patrones de sacarosa R.A.

Técnica volumétrica

Se pesaron 0,30 g de muestra tamizada de suelo (2 mm) y se colocaron en un erlenmeyer de 250 mL, se agregaron 10 mL de solución de dicromato de potasio 0,17 M y 10 mL de ácido sulfúrico concentrado y se agitó vigorosamente durante un minuto. Se dejó reposar durante 30 minutos. Una vez frío, se diluyó con agua destilada hasta completar un volumen de 100 mL y se adicionaron 5 mL de ácido fosfórico concentrado. Se dejó reposar durante 10 minutos, se agregaron de 20 a 30 gotas de difenilamina al 0,5% y se valoró el exceso de dicromato con una solución de sulfato ferroso 1 M, teniendo en cuenta el paso de un color púrpura oscuro a un verde brillante, llevando un blanco para cada serie de muestras.

Técnica colorimétrica

En un erlenmeyer se colocaron 0,30 g de suelo seco pasado por un tamiz de 2 mm; se agregaron 10 mL de dicromato de potasio 0,17 M y 10 mL de ácido sulfúrico concentrado, agitando vigorosamente durante un minuto. Se dejó en reposo hasta alcanzar temperatura ambiente (aproximate-

madamente 30 min), posteriormente se completó un volumen de 150 mL con agua destilada, y se agitó de nuevo. Se dejó decantar y enfriar durante dos horas y el sobrenadante se transvasó a los tubos de ensayo, se dejó en reposo de un día para otro y se determinó la absorbancia a una longitud de onda de 585 nm ajustando el equipo con un blanco de reactivos. Se construyó la respectiva curva de calibración a partir de una solución patrón de sacarosa al 5%. Posteriormente, se prepararon las soluciones de trabajo: de la solución patrón se tomaron alícuotas de 5, 10, 15, 20, 25 y 50 mL, se depositaron en balones aforados de 100 mL y se llevaron a volumen. De cada una de las soluciones preparadas se tomaron 2 mL, y se siguió el mismo procedimiento descrito para las muestras de suelo.

Reactivos

Dicromato de potasio 0,17 M; ácido sulfúrico R.A.; ácido fosfórico R.A.; difenilamina 0,5%; sulfato ferroso 1 M; sacarosa R.A.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Verificación de los parámetros de las metodologías analíticas para la determinación de carbono orgánico en suelos

Después de realizar un barrido espectral en el espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda-1 UV-Visible entre 450 y 900 nm para el ácido crómico reducido de una solución de sacarosa R.A. de 10 mg/mL, se obtuvo el espectro que se muestra en la

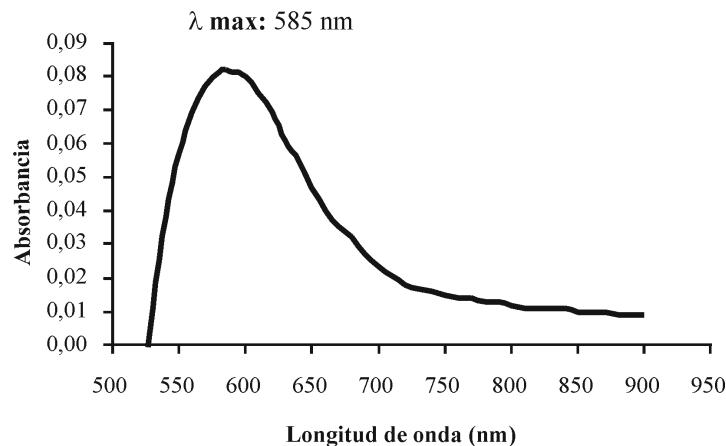


Figura 1. Espectro de absorción del ácido crómico reducido.

Figura 1, donde se presenta una longitud de onda de máxima absorción a 585 nm, valor que coincide con el reportado en la literatura. Una vez evaluada la longitud de máxima absorción, se construyó la curva de Ringbom utilizando soluciones patrón de sacarosa R.A., con concentraciones entre 0 y 100 mg/mL (Figura 2), encontrándose un intervalo lineal entre 5 y 50 mg/mL de sacarosa, el cual se esta-

bleció para la construcción de las respectivas curvas de calibración por el método colorimétrico.

En la evaluación del intervalo de 5 a 50 mg/mL por el método colorimétrico se encontraron muy buenos coeficientes de regresión lineal, superiores a 0,9994. Por otra parte, con el fin de verificar la existencia o no de datos anómalos en la regresión, se analizaron los gráficos de residuos en el diagnóstico de la regresión para cada una de las curvas de calibración. En todos se comprobó que hay una distribución satisfactoria de los residuos, como se observa en las Figura 3, en donde los residuos no tienen ninguna tendencia establecida ni ningún dato anómalo; por el contrario, presentan una distribución aleatoria, lo cual indica que los resultados no estuvieron sujetos a errores sistemáticos (8).

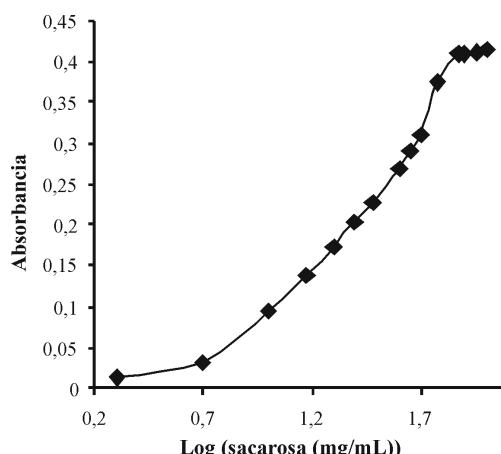


Figura 2. Curva de Ringbom obtenida en la determinación de carbono por el método calorimétrico.

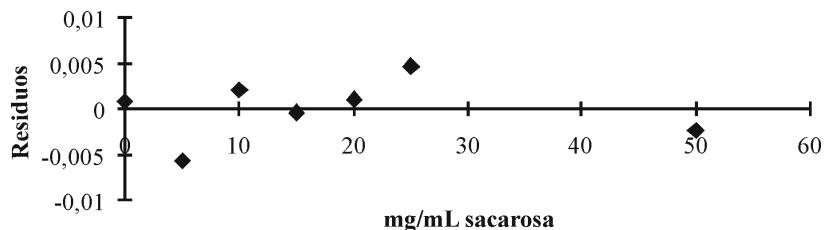


Figura 3. Gráfico de los residuos para la curva de calibración por el método colorimétrico.

Evaluación de los parámetros de calidad

Exactitud

Se realizó el estudio de los porcentajes de recuperación (porcentajes de error) para cada uno de los métodos, en los diferentes niveles de concentración de sacarosa (5, 10 y 50 mg/mL), con el fin de evaluar la exactitud. Los resultados que se encontraron al aplicar la prueba t-student para cada uno de los niveles de concentración de sacarosa (Tabla 1) utilizando como hipótesis nula el que “no existen errores sistemáticos en el análisis de sacarosa” mostraron que los valores t-student calculados en el método de

valoración por volumetría para las distintas concentraciones de sacarosa son mayores al compararlos con el t-tabulado (4g.1, $P=0,05$); por tanto, hay evidencia de la existencia de errores sistemáticos en la determinación, lo cual hace menos confiable la cuantificación de sacarosa. Por el contrario, en el método colorimétrico todos los valores t-student calculados son menores que el t-tabulado (4g.1, $P=0,05$), lo cual indica que para los niveles de concentración de sacarosa analizados no hay evidencia de la existencia de errores sistemáticos y por tal razón la cantidad de sacarosa cuantificada no muestra diferencias significativas con los valores esperados.

Tabla 1. Resultados prueba t-student de los métodos volumétrico y colorimétrico para cada uno de los niveles de concentración de sacarosa

		% Recuperación promedio	Desviación estándar (mg/mL sacarosa)	t-student ($P=0,05$)
Método volumétrico	50 mg/mL sacarosa	94,73	0,309	19,04
	10 mg/mL sacarosa	92,95	0,345	4,58
	5 mg/mL sacarosa	87,50	0,086	9,68
Método colorimétrico	50 mg/mL sacarosa	100,61	0,258	2,64
	10 mg/mL sacarosa	100,33	0,088	0,87
	5 mg /mL sacarosa	96,85	0,248	0,56

Precisión del sistema

Con el fin de evaluar la precisión o, mejor, la repetibilidad instrumental se hizo el análisis de la precisión del sistema para los mismos tres niveles de concentración de sacarosa utilizados para la evaluación de la exactitud; todos los ensayos se realizaron bajo las mismas condiciones, es decir, el mismo experimentador, con los mismos instrumentos, en el mismo laboratorio y durante el mismo día. Para la evaluación de este parámetro se determinaron las desviaciones estándar y los coeficientes de variación (CV) para cada nivel de concentración de sacarosa estudiado; se observó que los coeficientes de variación fueron menores en la técnica colorimétrica comparados con la valoración por retroceso; por tanto, tuvo una mejor repetibilidad instrumental el resultado obtenido por el método colorimétrico, como se observa en la Figura 4.

Precisión del método

Para tener un mejor soporte analítico de las dos técnicas empleadas para la deter-

minación de carbono orgánico en suelos (7, 10, 11), se seleccionaron tres muestras de suelos con diferentes contenidos de materia orgánica, procedentes de Mondoñedo (Cundinamarca), Rosario (Antioquia) y Villa de Leyva (Boyacá); estos suelos se analizaron en cinco ocasiones diferentes bajo las mismas condiciones de análisis, es decir el mismo experimentador, los mismos equipos y el mismo día.

Se observó que, al comparar ambas técnicas, en todas las muestras de suelos es mayor el porcentaje de carbono orgánico determinado por colorimetría que por volumetría (Tabla 2), lo cual indica que la valoración por volumetría está sujeta a errores sistemáticos que no permiten cuantificar tan eficientemente la cantidad de materia orgánica en el suelo.

En la Figura 5 se nota que, al implementar las dos metodologías, por el método colorimétrico en todos los suelos se obtienen porcentajes de coeficientes de variación mucho menores que los obtenidos en la valoración por volumetría. En esta última técnica el intervalo de los coe-

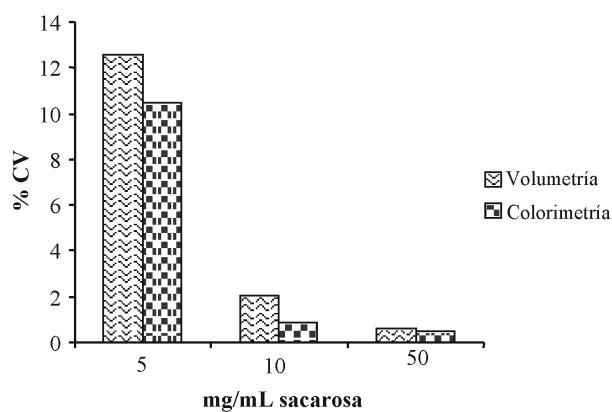


Figura 4. Coeficientes de variación de los métodos volumétrico y colorimétrico para cada uno de los niveles de concentración de sacarosa.

Tabla 2. Resultados de porcentaje de carbono orgánico promedio y coeficiente de variación encontrados en los diferentes tipos de suelos utilizados para la implementación

Suelo	Método volumétrico		Método colorimétrico	
	% CO	% CV	% CO	% CV
Mondoñedo	1,32	5,83	1,88	2,16
Rosario	3,28	3,78	3,42	1,82
Villa de Leyva	9,28	2,64	9,34	1,19

ficientes de variación estuvo entre 2,64 % y 5,83 %, mientras que por colorimetría fue mucho menor: entre 1,19 % y 2,16 %.

Evaluación aproximada del costo y tiempo de análisis

Para completar la evaluación de los criterios de calidad se determinó el costo aproximado de reactivos por análisis y del tiempo de análisis (4). Al analizar el costo aproximado de reactivos por muestra de suelo en pesos colombianos, es evidente (Tablas 3 y 4) que los costos son mayores en la valoración por volumetría debido al mayor gasto y mayor número de reactivos utilizados en la determinación. Los costos por análisis, los cuales incluyeron los

reactivos utilizados para la corrección por el blanco de reactivos, fueron 2,4 veces mayores en la valoración por volumetría que por colorimetría.

Se debe aclarar que por volumetría el resultado del análisis se obtiene el mismo día, mientras que por colorimetría se obtiene de un día para otro, debido al tiempo que la solución debe dejarse en reposo para que sedimenten las partículas presentes de suelo y así no haya interferencia en la solución al momento de realizar la medición. Además de que la técnica colorimétrica tiene un menor costo de reactivos por análisis de muestra, también esta técnica presentó la mejor repetibilidad de análisis.

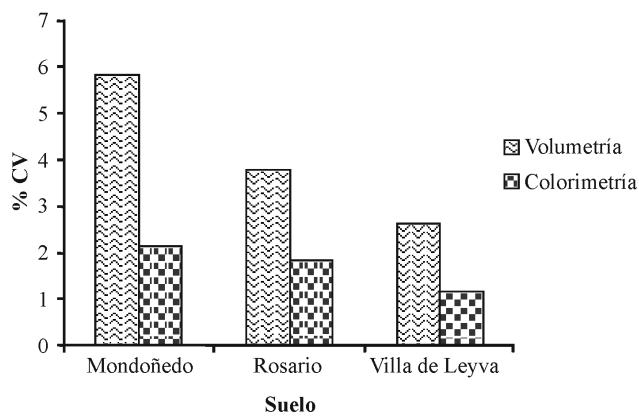
**Figura 5.** Coeficientes de variación del método volumétrico y colorimétrico en la cuantificación de carbono orgánico en los diferentes suelos utilizados.

Tabla 3. Costo aproximado de reactivos por muestra de suelo en pesos por el método volumétrico Walkley-Black

Reactivos	Cantidad de reactivo	Precio reactivo (pesos)	Cantidad/muestra	Valor en pesos/muestra
Dicromato de potasio R.A.	1000 g	277.000	0,49 g	136
Ácido sulfúrico R.A.	1 L	89.000	≥ 11 mL	979
Ácido fosfórico R.A.	2,5 L	327.000	5 mL	654
Sulfato ferroso R.A.	1000 g	247.000	2,78 g	687
Difenilamina	100 g	381.000	≥ 0,0021 g	8
Costo aproximado de reactivos por muestra (pesos)				2.464
Costo aproximado de reactivos por análisis* (pesos)				4.928
Tiempo de análisis				45 minutos

* Costo aproximado de reactivos por muestra más blanco de reactivos.

Tabla 4. Costo aproximado de reactivos por muestra de suelo en pesos en la determinación de materia orgánica por colorimetría

Reactivos	Cantidad de reactivo	Precio reactivo (pesos)	Cantidad/muestra	Valor en pesos/muestra
Dicromato de potasio R.A.	1.000 g	277.000	0,49 g	136
Ácido sulfúrico R.A.	1 L	89.000	10 mL	890
Costo aproximado de reactivos por muestra (pesos)				1.026
Costo aproximado de reactivos por análisis* (pesos)				2.052
Tiempo de análisis				30 minutos

* Costo aproximado de reactivos por muestra más blanco de reactivos.

CONCLUSIONES

Al comparar los dos métodos de cuantificación de carbono orgánico se encontró que hay evidencias de errores sistemáticos en el método volumétrico para los niveles alto, medio y bajo de concentración de sacarosa, mientras que por el método colorimétrico la cuantificación fue más exacta. En promedio se obtuvieron valores más altos de porcentaje de carbono orgánico en suelos por el método colorimétrico que en la valoración por volumetría. Además, los valores de desviación estándar y los coeficientes de variación fueron también menores, lo que indica que es el

método más preciso. El método colorimétrico presentó menores costos y número de reactivos por análisis, a la vez que ofreció la mejor repetibilidad.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Demolon, A. (1966). Crecimiento de vegetales cultivados. Barcelona: Ediciones Omega, pp. 199-224, 251-257.
- Fassbender, H. W. (1975). Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina. Instituto Interame-

- ricano de Ciencias Agrícolas de la OEA, pp. 221-223.
3. Mengel, K.; Kirkby, E. A. (1982). Principles of Plant Nutrition. International Potash Institute, pp. 11-24.
 4. Kateman, G.; Buydens, L. (1993). Quality Control in Analytical Chemistry, 2nd ed. New York: Wiley, pp. 79-114, 140-155.
 5. Taylor, J. K. (1981). Quality Assurance of Chemical Measurements. *Anal. Chem.* **53**, 1588-1596A.
 6. Jackson, M. L. (1958). Soil Chemical Analysis, 2nd ed. Englewood Cliffs, N. J.: Prentice, pp. 183-185.
 7. Navarro, G.; Navarro, S. (2000). Química agrícola. España: Ediciones Mundi-Prensa, pp. 141-146.
 8. Harvey, D. (2002). Química analítica moderna. España: McGraw-Hill, pp. 27-37, 41-65, 493-499.
 9. Miller, J. C.; Miller, J. N. (2002). Estadística y quimiometría para química analítica, 4^a ed. Madrid: Prentice may, pp. 21-35, 111-115, 125-130, 189-194.
 10. Taylor, J. K. (1983). Validation of Analytical Methods. *Anal. Chem.* **55**, 600A-603A.
 11. Kratochvil, B.; Taylor, J. K. (1981). Sampling for Chemical Analysis. *Anal. Chem.* **53**, 924A-938A.