

TECNICAS Y EXPERIMENTOS EN EDAFOLOGIA

Jaime Porta Casanellas

COL·LEGI OFICIAL D'ENGINYERS AGRONOMS DE CATALUNYA

JUSTIFICACIÓN A 2006

Técnicas y Experimentos de Edafología fue publicado en 1986 y recibió el *Premio Nacional del Libro Agrícola* de aquel año. En el Prólogo, el Dr. Enric Casassas i Simó, por aquel entonces Catedrático de Química Analítica de la Universitat de Barcelona y presidente del *Institut d'Estudis Catalans*, escribía que “el contenido del libro corresponde al de un texto de insólito valor didáctico que conduce al lector estudioso a la comprensión profunda de cada procedimiento, del *modus operandi* más adecuado en cada caso, de las razones que establecen límites a su campo de validez, de las estrategias adecuadas para luchar contra las causas de error”.

Estas palabras, especialmente laudatorias por proceder de quien proceden, podemos afirmar que se han visto confirmadas con el tiempo. El libro, agotado hace ya algunos años, se ha convertido en una obra clásica, buscada por aquellas personas que saben de su existencia y se interesan por los análisis de suelos. Las circunstancias no llevaron a plantear una segunda edición, que debería haber ampliado el número de técnicas de análisis y actualizado algunos aspectos. No obstante, el contenido del libro mantiene su valor didáctico para comprender de forma profunda los aspectos básicos de las técnicas incluidas. En estos años la bibliografía se ha ampliado considerablemente y la instrumentación ha evolucionado en gran manera. Por un lado, el hecho de que el libro, cuya vigencia permanece, esté escrito en español lo hace más accesible a ciertos sectores de estudiantes, todavía no muy concienciados de la importancia de dominar más de un idioma. Por otro, ni todos los laboratorios pueden acceder a equipos muy costosos, ni la automatización de los análisis deja de lado la necesidad de conocer los fundamentos de cada análisis y las causas de posibles errores.

Por todo ello, resulta encomiable que tanto el *Colegi Oficial d'Enginyers Agrònoms de Catalunya*, que promovió la edición, como los autores, se hayan decidido a utilizar las prestaciones de Internet, por medio de la página web “Protecció de sòls” de l'IEC, para poner *Técnicas y Experimentos de Edafología* a la disposición de los jóvenes edafólogos y edafólogas que quieran iniciarse en las técnicas de trabajo de análisis de suelos.

Narcís Teixidor i Albert

Enginyer Agrònom

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR
D'ENGINYERS AGRÒNOMS. LLEIDA

TÈCNICAS Y EXPERIMENTOS EN EDAFOLOGÍA

Jaime PORTA CASANELLAS

*Profesor de Edafología de la E.T.S.I. Agrónomos de Lleida
Universitat Politècnica de Catalunya*

Marta LOPEZ-ACEVEDO REGUERIN
Profesora de Edafología. U.P.C.

Rafael RODRIGUEZ OCHOA
Profesor de Edafología. U.P.C.



COL·LEGI OFICIAL D'ENGINYERS AGRÒNOMS
DE CATALUNYA

© J. Porta, 1986

Los textos del presente volumen han sido redactados por: Jaime Porta y Marta López-Acevedo con la colaboración de Rafael Rodríguez. (Técnicas 16 Sulfatos solubles y 18 Boro).

Publicado por: Col.legi Oficial d'Enginyers Agrònoms de Catalunya

Portada y maqueta: Blanca Marqués

Segunda edición revisada y ampliada, abril de 1986

ISBN: 84-600-4341-X

Depósito legal: B. 15.220 - 1986

Fotocomposición: T.T., S.A., (Tratamiento de Textos, S.A.)

Impreso en España

Impreso por Romanyà/Valls, S.A.

Verdaguer 1 - Capellades (Barcelona)

Para suministro:

Departamento de Ciencia del Suelo. ETSIA.

Alcalde Rovira Roure, 177 - 25006 Lleida (España)

Col.legi Oficial d'Enginyers Agrònoms de Catalunya

Passeig de Gràcia, 55, 6 - 08007 Barcelona

Índice del primer volumen

Prólogo a la primera edición	7
Prólogo a la segunda edición	8
Introducción	13
I. PREPARACIÓN	15
Preparación de la muestra	17
Determinación de la humedad de la muestra seca al aire	31
II. DETERMINACIONES PRELIMINARES	35
Reacción del suelo	37
Prueba previa de salinidad	49
III. DETERMINACIONES DE PROPIEDADES FUNDAMENTALES	57
Determinación de la materia orgánica	59
Determinación del carbonato cálcico equivalente	69
Poder clorosante: caliza activa y hierro extraíble	77
Determinación cualitativa del yeso	89
Determinación de la textura: ensayo del campo	93
Granulometría por sedimentación discontinua	97
IV. DETERMINACIONES RELACIONADAS CON LAS SALES SOLUBLES	129
Extracto de pasta saturada	131
Calcio y magnesio por complexometría	149
Sodio soluble por fotometría de llama	163
Carbonatos solubles y bicarbonatos	175
Cloruros	185
Sulfatos solubles	197
Sulfatos totales	205
Boro disponible en el suelo	213
V. CARACTERIZACIÓN DE LA FERTILIDAD QUÍMICA	229
Fósforo asimilable	235
Potasio asimilable	253
VI. EXPERIMENTOS EN EDAFOLOGÍA	263
Fertilidad física del suelo	265
Capacidad de intercambio catiónico: Movimiento de productos fitosanitarios en el suelo ..	267
Adsorción de aniones	269
Poder tampón del suelo	271
Temperatura del suelo	273
Movimiento de sales en el suelo: Caso del sulfato sódico	275



Prólogo a la primera edición

Las *Técnicas y Experimentos en Edafología* descritos por el Profesor Porta Casanellas del Departamento de Edafología de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos de Lérida, responden a un planteamiento muy claro y racional, consecuencia de un conocimiento profundo, tanto teórico como práctico, de estas técnicas y experimentos, así como de su significado, interpretación y aplicación en Edafología.

Los detalles que se prodigan a lo largo de la publicación, nunca son superfluos, sino que por el contrario deben ser tenidos muy en cuenta para lograr una aplicación correcta, ya que, no en vano, son consecuencia de la dilatada experiencia del autor, que ha podido comprobar repetidamente las consecuencias desfavorables que conlleva el no considerarlos.

La comprensión de la problemática que entraña la aplicación práctica de un método de análisis se facilita al alumno, tanto mediante numerosos cuadros y figuras, que dan una visión clara y sistematizada de las diferentes partes que constituyen cada una de las técnicas, como por la extensa y seleccionada bibliografía, que acompaña a cada una de ellas.

En definitiva, el Profesor Porta Casanellas, cuya preparación y competencia técnica ha dejado profunda huella en los Laboratorios Agrarios, y con cuya valiosa colaboración contamos en Comisiones y Grupos de Trabajo de expertos, pone, con esta serie de publicaciones que ahora inicia, en manos de los alumnos del Departamento de Edafología, un inestimable instrumento para el perfeccionamiento de su formación y el incremento racional de sus conocimientos de Edafología.

Rafael García Faure
Subdirector General de Laboratorios Agrarios
Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación
Madrid, Junio de 1982



Prólogo a la segunda edición

En un momento dado del transcurso de la historia de la química analítica, hacia mediados del presente siglo, se produjo en amplios círculos principalmente académicos de muchos de los países más avanzados una polémica alrededor de la propia definición de la disciplina, centrada particularmente en la diferenciación entre los conceptos de química analítica y de análisis químico. Plumas ilustres, como las de I.M. Kolthoff, N.H. Furman, H.H. Laitinen, entre las de muchos otros destacados investigadores, terciaron en la discusión, de la cual surgió el punto de vista actual según el cual la química analítica es la ciencia que estudia los fundamentos y las características de los procedimientos de identificación y de determinación cuantitativa y estructural de los sistemas materiales, mientras que el análisis químico es el arte de la aplicación de dichos procedimientos a los problemas prácticos.

Una de las causas de la discusión citada radicaba en la necesidad que sentían los profesionales de la química analítica de reivindicar el carácter científico intrínseco de la disciplina que cultivan, carácter puesto en duda en aquel entonces por amplios sectores de la comunidad química que, al considerar el análisis como una rama aplicada de la química al servicio de otras áreas de actividad, llegaban incluso a negarle un lugar en los planes de estudio de química.

Esta reivindicación académica, plenamente justificada en el momento en que se produjo, y aún parcialmente vigente en la actualidad frente a las opiniones de algunos planificadores universitarios a los que gusta ingenuamente considerarse renovadores, consiguió el objetivo que se había propuesto, pero tuvo en la práctica algunas consecuencias insospechadas, de entre las cuales interesa destacar aquí la aparición de una a modo de divorcio entre los teóricos y prácticos. En efecto, muchos de los círculos universitarios dedicados al cultivo de la química analítica se orientaron hacia el estudio de los aspectos más fundamentales, de interés más teórico, y tendieron a olvidar, cuando no a menospreciar, la aplicación de la disciplina a los problemas de la realidad práctica. Tomando al pie de la letra aquella definición del análisis químico, éste fue abandonado por dichos círculos a profesionales que llegaron a ser considerados no científicos. En consecuencia, amplias parcelas de la actividad analítica práctica, como el análisis clínico y el bioquímico, el análisis bromatológico, el análisis de muestras medio-ambientales y el aplicado a la ecología, el análisis agrícola en general y el edafológico en particular, el análisis de superficies, interfases y capas delgadas, por no citar más que algunas de estas parcelas, pasaron a evolucionar por separado, con desarrollos independientes entre sí e independientes del de la química analítica académica. Así fueron apareciendo revistas especializadas en cada uno de estos

campos o, por lo menos, en la mayoría de ellos, cada vez más heterogéneas entre sí, como pone de manifiesto el examen de las referencias bibliográficas que ilustran los artículos publicados en dichas revistas, entre cuyas referencias aparecen mayormente citadas otras revistas del ramo, como constituyendo un círculo cerrado, y sólo muy raramente se citan trabajos publicados en revistas de química analítica general. Fue el análisis clínico (y también los servicios centralizados de análisis elemental orgánico) el punto de partida de la automatización de los procedimientos analíticos; fue en los laboratorios de análisis aplicados a diversos de los campos citados antes donde se introdujo el microprocesador y el ordenador para el gobierno del instrumento analítico, el tratamiento de los resultados o hasta la informatización del propio laboratorio.

Ello no quiere decir que la actividad científica de algunos químicos analíticos académicos no consiguiera realizaciones importantes y hasta trascendentales para el desarrollo de los aspectos prácticos del análisis, tal como pone de manifiesto el panorama global actual de éste, tan diferente del de hace apenas cincuenta años. De escuelas de carácter eminentemente teórico surgieron, por ejemplo, la complexometría, los procedimientos de ataque del problema de la especiación química, los electrodos específicos para iones, y tantos otros avances que han dado lugar a cambios de rumbo espectaculares en el análisis práctico. Así surgió, también, una multitud de métodos instrumentales; así surgieron los conceptos de parámetros de calidad de los procedimientos, que tantas mejoras implicaron en estos procedimientos; así se introdujo en la química analítica la estadística, la teoría de la información y el conjunto de aplicaciones matemáticas que ha venido a denominarse quimiometría.

Pero otras escuelas, algunas muy próximas, olvidaron el rasgo esencial de la química analítica como ciencia, el de ser una búsqueda del conocimiento orientada hacia un fin, y un fin muy concreto, y al olvidar esta finalidad se esterilizaron en escolasticismos y bizantinismos, acumulando datos y datos de un dudoso interés científico, o logrando perfeccionamientos de un dudoso interés práctico, o insistiendo en la síntesis de series de nuevos reactivos de dudosa utilidad, en un hacer y rehacer como encajes de bolillos, en un tejer y destejer cual el de Penélope esperando a Ulises.

Y Ulises ha llegado en la forma de este moderno Leviatan que destruye amplias parcelas de la libertad de investigación, que parecía tan sagrada a los antiguos, que creían que, al exigir esencialmente creatividad, la investigación no puede, como tampoco la actividad artística, ser sometida a planificación. Pero esta pérdida progresiva de libertad se está produciendo en todos los países, como consecuencia del hecho de que, al convertirse la investigación cada vez más en una actividad que exige inversiones y subvenciones cada vez más cuantiosas, el científico debe competir con otros para ser tomado en consideración por los organismos de financiación y sus programas deben ser atractivos para estos organismos, los cuales, a su vez, tenderán a fomentar programas que estén orientados a resolver problemas reales que tenga planteados el ser humano, su sociedad, su ambiente. En estos terrenos el analista puede jugar con ventaja, dada la polivalencia de su campo de actividad, dada la variedad de finalidades a que su actividad puede dirigirse, si es capaz de recuperar desde las nuevas situaciones el sentido originario de su disciplina, aceptando con dignidad y con orgullo su papel al servicio de otras áreas, porque "al servicio de" significa que sirve, que es útil para estas otras áreas, al proporcionarles no sólo los datos que necesitan para resolver los problemas planteados, sino también su modo especial de pensar y de plantear el ataque a estos problemas para obtener de sus procedimientos la máxima información, y también su habilidad para someter a tratamiento los resultados experimentales.

Entre las más importantes de estas áreas se encuentra la edafología, que estudia estos entes naturales que son los suelos, tanto en su fisiografía y morfología superficial, su organización interna, sus características químicas, físicas, mineralógicas y biológicas, y su fertilidad, como en su origen y evolución. Puede decirse que la base de la metodología edafológica reside en la descripción detallada y la clasificación correcta de los suelos y de todos sus horizontes a partir de las tomas de muestras correspondientes y del examen y los análisis químicos (y físicos) de éstas en el laboratorio).

Entiéndase bien que este prologuista no intenta ahora defender el intrusismo del químico analítico en el terreno propio del edafólogo, ni tan solo reivindicar presuntas competencias profesionales. Intenta sólo enfatizar las ventajas y las virtudes de la colaboración interdisciplinar. Algunos problemas analíticos con que se enfrenta el edafólogo pueden exigir la colaboración de un analista máximamente experto; pero otros muchos no son propiamente problemas, pues están resueltos ya desde el punto de vista analítico, en el sentido de que existen ya procedimientos bien elaborados para resolverlos, con límites de detección o de cuantificación bien establecidos, con un abanico de efectos de interferencias y de matriz bien estudiado, y, sobre todo,

con un inventario detallado de causas de error y de los modos de evitarlas. El presente texto constituye un excelente repertorio de los procedimientos de este tipo, cuya descripción se completa en cada caso con la discusión de las características que se acaban de enumerar. Con una modestia no exenta de astucia, los autores evitan el uso en el título del adjetivo "analítica", pero el contenido del libro corresponde al de un texto de insólito valor didáctico que conduce al lector estudioso a la comprensión profunda de cada procedimiento, del *modus operandi* más adecuado en cada caso, de las razones que establecen límites a su campo de validez, de las estrategias adecuadas para luchar contra las causas de error.

Son los procedimientos de la química analítica, uno de los pilares básicos sobre los que se sostiene el edificio de la edafología y depende de la calidad de los resultados experimentales obtenidos la solidez de éste. La calidad de estos resultados viene dada por su exactitud y su precisión, fundamentalmente, pero también por la economía de tiempo y de medios y la elegancia en el modo de obtenerlos. Sólo la medida de la precisión de un procedimiento da los márgenes de la variabilidad de sus resultados, y tan significativos son estos márgenes como el resultado en sí mismo. Se requiere pues, una cierta experiencia y una habilidad profesional para la obtención de resultados experimentales de calidad y para extraer de ellos todo su contenido de información. En consecuencia, el edafólogo debe no sólo dominar las técnicas del trabajo analítico que su experimentación pueda requerir, sino poseer también en el grado necesario el hábito del mecanismo mental del químico analítico. Es de prever, dadas sus características, que el presente texto llegará a ser sin duda una herramienta fundamental para conseguir ambos objetivos.

Enric Casassas i Simó
Catedrático de Química Analítica.
U. Barcelona
President de l'Institut d'Estudis Catalans
Diciembre de 1985

Ils luttaiient avec des armes d'il y a vingt ans.

Soignet, 1972.

Introducción

Técnicas y experimentos en Edafología son el fruto de una no prolongada, pero si muy intensa labor profesional de los autores en diversos Departamentos de Suelos de los Laboratorios Agrarios Regionales dependientes del Ministerio de Agricultura y de su labor docente e investigadora en el Departamento de Ciencia del Suelo y Climatología de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos de Lérida, de la Universidad Politécnica de Catalunya.

La presente publicación se estructura en una serie de *técnicas de laboratorio* de las que se expone su objetivo, fundamento, principales causas de error, equipo, instalaciones y material, método operatorio, cálculos, interpretación y discusión de los resultados; unos *ejercicios de tutoría* al final de cada técnica; y una serie de *experimentos*.

Siempre que ello ha sido posible, se recogen las técnicas más recientes utilizadas hoy en laboratorios de gran capacidad de análisis. Se presta especial atención a las posibles causas de error, ya que la fiabilidad de los análisis y el control de calidad son algo fundamental en los laboratorios automatizados y que debe generalizarse a cualquier laboratorio.

La publicación se presenta en forma esquemática, si bien recoge todos aquellos detalles necesarios para una mejor comprensión de las manipulaciones. Se proponen unas tutorías al final de cada capítulo para permitir una autoevaluación del nivel de comprensión de los aspectos teóricos de cada técnica.

Por otro lado, con el fin de despertar el interés científico, se proponen una serie de experimentos que obligan a consultar bibliografía, observar fenómenos, obtener y discutir resultados, elaborar hipótesis, etc., es decir, ejercitarse en el método científico.

Con este enfoque se pretende lograr fomentar la habilidad, la comprensión y el interés del lector por el estudio del Suelo.

La publicación aparece en forma de fascículos, siendo éste el primero de ellos, en el que se presenta ya el esquema general de la obra. En temas específicos se cuenta con colaboraciones de especialistas, como es el caso de Rafael Rodríguez en la técnica referente al análisis del boro. Se agradecen las sugerencias de cuantos han tenido la amabilidad de leer el original en especial al Dr. R. Canela y al personal de los Departamentos de Suelos de los antiguos Laboratorios Agrarios Regionales del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, hoy Laboratorios Agrarios de las Comunidades Autónomas, sin cuya colaboración no hubiese sido posible el presente trabajo.

Lleida, 1985



PREPARACIÓN

I



Preparación de la muestra

1

Objetivo

La preparación de una muestra en el laboratorio comprende básicamente las siguientes operaciones:

- a) Ordenar las bolsas remitidas por el prospector de campo. La ordenación se hace por calicatas o sondeos y dentro de ellos por profundidades crecientes.
- b) Registrar las muestras en un libro de registro asignándoles un número que servirá para su identificación durante los análisis.
- c) Secar las muestras hasta que su humedad se equilibre con la del ambiente. Las muestras tomadas en el campo suelen tener un contenido de humedad que no está en equilibrio con la humedad ambiente. Para evitar pérdidas de peso en la muestra por evaporación de agua durante los análisis, lo que falsearía los resultados, se trabaja con muestras secas al aire, es decir, en equilibrio con la humedad ambiente. Sin embargo, esta humedad residual reviste importancia y deberá ser tenida en cuenta en los cálculos.
- d) Desmenuzar agregados, tamizar a 2 mm y homogeneizar, ya que todos los análisis se llevan a cabo sobre *tierra fina*, parte de la muestra que corresponde a la fracción de diámetro aparente inferior a 2 mm.

tierra natural → tamizado a 2 mm $\left\{ \begin{array}{l} \text{ELEMENTOS GRUESOS } \varnothing > 2 \text{ mm} \\ \text{TIERRA FINA } \varnothing < 2 \text{ mm} \end{array} \right.$

- e) Determinación del porcentaje de elementos gruesos y caracterización de los mismos.
- f) Pulverizar una parte de la muestra, ya que en determinados análisis, nitrógeno, materia orgánica, yeso, entre otros, se requiere una gran homogeneidad del material por trabajar con cantidades muy pequeñas. Teniendo en cuenta la heterogeneidad debida a la distinta composición de las partículas en relación con el tamaño, se procede al pulverizado hasta un diámetro inferior a 0.2 mm.
- g) Conservar la muestra adecuadamente para no alterar sus propiedades, en recipientes cerrados y en lugar seco.

Fundamento

Generalidades

El secado se hace extendiendo la muestra sobre una superficie no absorbente, trabajando generalmente a la temperatura ambiente hasta que esté «seca».

Para acelerar la operación se puede elevar la temperatura dentro de ciertos límites, para no ocasionar cambios irreversibles, o bien hacer circular aire caliente.

Se considera que la muestra está suficientemente seca cuando su contenido de humedad es tal que los agregados son *friables* (se desmenuzan al apretarlos entre los dedos) y no son adherentes, momento óptimo para el tamizado; si la muestra está demasiado seca los agregados pueden llegar a ser extremadamente duros en algunos casos.

Principales causas de error

En cada una de las operaciones reseñadas se pueden cometer errores que incidirán en mayor o menor grado sobre la fiabilidad de los resultados. Algunos de estos errores pueden llegar a inutilizar la muestra para posteriores análisis, no por su destrucción sino por las transformaciones ocurridas en ella.

a) *Secado*

El secado acelerado por aumento de la temperatura puede afectar a algunos análisis posteriores. En el Cuadro n.º 1.1. se indican las principales causas de error y las observaciones a tener en cuenta en cada caso.

b) *Tamizado*

Esta operación laboriosa y molesta es una de las más importantes para todos los análisis posteriores. En el Cuadro n.º 1.1. se indican las principales causas de error y la forma de evitarlas.

c) *Determinación del porcentaje de elementos gruesos*

En el Cuadro n.º 1.1. se indican las principales causas de error y las observaciones a considerar.

d) *Pulverización*

En el Cuadro n.º 1.1. se indican las precauciones a tener en cuenta. El pulverizado de muestras formadas por materiales de diferentes densidades, tal como en las muestras de tierra, presenta problemas. La materia mineral de un suelo tiene una densidad real de 2600 Kg/m³ para la sílice; 2700 para los feldspatos; mientras que la de la materia orgánica es del orden de 1500.

e) *Conservación de la muestra*

Por lo general una muestra seca al aire es muy estable, sin embargo una conservación muy prolongada puede producir pequeños cambios en el pH y en el fósforo asimilable, principalmente. En el cuadro n.º 1.1. se indican las observaciones a tener en cuenta.

Tendencias actuales

La tendencia actual en análisis de suelos parece ser la de organizar un menor número de laboratorios pero con una dotación muy completa. En estos laboratorios se suele disponer de una cámara de secado con aire forzado a 30 °C. La mecanización del tamizado se ha generalizado.

La determinación de elementos gruesos se intenta evitar, por la poca representatividad de esta información, ya que en el muestreo en el campo se suele eliminar parte de los elementos gruesos. Para calcular el porcentaje de elementos gruesos deberá muestrearse un volumen completo, eliminar la tierra fina, lavando y recuperando finalmente los elementos gruesos que, una vez secos, se pesan.

El pulverizado se ha hecho totalmente necesario al predominar los análisis semimicro y micro. La conservación y manejo de las muestras se ve muy facilitada por el empleo de recipientes, bandejas, viales, etc., de plástico.

Para completar la interpretación de las propiedades del suelo resulta de interés la caracterización litológica y mineralógica de los elementos gruesos.

CUADRO N.º 1.1. Principales causas de error en la preparación de la muestra y determinación del % de elementos gruesos.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR	OBSERVACIONES
<p>A. Secado</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Temperatura de secado. 2. Pérdida de sales solubles en el papel utilizado para airear y secar las muestras. 3. Secado (en ciertas determinaciones especiales: nitratos, ión amonio, potenciales redox, etc.). 4. Secado al sol (en ciertas determinaciones especiales: índice inestabilidad estructural). 	<ol style="list-style-type: none"> 1. No elevar la temperatura de secado por encima de los 30 °C. 2. Secar las muestras en bandejas o en láminas de plástico limpias, o en papel de aluminio. 3. Realizar los análisis sobre muestras frescas, recién tomadas, con técnicas especiales. 4. Seguir rigurosamente las instrucciones dadas por el autor del método.
<p>B. Desmenuzado y tamizado</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Exceso de humedad en el momento del tamizado. 2. Rotura de elementos gruesos. 3. Contaminación entre muestras. 4. Sesgo en la tierra fina por dejar de tamizar una parte de la muestra formada por agregados difíciles de desmenuzar. 5. Falta de homogeneidad en la tierra fina. 6. Desechar como elementos gruesos nódulos calizos. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Dejar secar más la muestra. 2. Tamizar con la debida atención. 3. Limpiar adecuadamente los utensilios, bombos, molinos, etc., entre dos muestras consecutivas. 4. Desmenuzar los agregados al extender la muestra para que se seque, así como en días sucesivos. Tamizar en el momento óptimo (muestra friable). Desmenuzar con mazo de goma los agregados restantes. 5. Homogeneizar suficientemente la muestra recién tamizada. 6. Falsea el contenido real de carbonatos totales del horizonte.
<p>C. Porcentaje de elementos gruesos</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Sesgo de la muestra producido al muestrear en el campo. 2. Disminución del tamaño de los elementos gruesos por rotura en el tamizado. 3. Estimar como elementos gruesos agregados difíciles de desmenuzar. 4. Estimar como elementos gruesos partículas finas adheridas a ellos. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Estimar previamente en el campo el porcentaje de elementos gruesos, en volumen. 2. Tamizar con la debida atención, no prolongando esta operación innecesariamente. 3. Evitar que la muestra se seque de forma excesiva. Romper los agregados con un mazo de goma. 4. Cepillar e incluso lavar con agua los elementos gruesos después del tamizado, secarlos en estufa y pesarlos.
<p>D. Pulverizado</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Calentamiento excesivo de la muestra en el molino. 2. Contaminación por desgaste de la hélice del molino. 3. Clasificación de las partículas por densidades. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Disminuir el tiempo de pulverización o utilizar un molino con refrigeración. 2. Tamizar a mano en el caso de muestras en las que se vayan a analizar los elementos que componen la hélice. 3. Evitar los morteros automáticos de ágata con mano. Pulverizar a mano o con molinillo eléctrico del tipo de los de café.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR	OBSERVACIONES
▷ E. Conservación 1. Variaciones en aquellas determinaciones que requieren muestreos especiales. 2. Variación en el pH, fósforo, etc., en muestras standard.	1. Dar preferencia a estas muestras para su análisis. 2. Este problema se puede deber a un prolongado tiempo de conservación de este tipo de muestras.

Equipo, instalaciones y material

Equipo e instalaciones en el montaje de un laboratorio

a) *Secado.*

En la organización de un laboratorio de suelos se debe tener en cuenta para el secado de las muestras:

- tiempo de secado
- temperatura de secado
- forma de secado

En el Cuadro n.º 1.2. se puede observar la influencia del procedimiento y de la temperatura de secado sobre el tiempo para equilibrar la humedad de la muestra con la ambiente. Estos datos tienen interés ya que permiten comparar diversos procedimientos, si bien las cifras, al depender de la humedad inicial de las muestras, no tienen un valor absoluto.

CUADRO N.º 1.2 Influencia del procedimiento y de la temperatura de secado sobre el tiempo necesario para equilibrar la humedad de la muestra con la del ambiente (KEOGH and *al.* 1973, completado).

Procedimiento	Temperatura de secado	Tiempo requerido días	Observaciones
Aire forzado	30 °C	3-4	Muestra extendida en una bandeja
Aire forzado	30 °C	4	Muestra en una bolsa de papel
Aire	22 °C	14-21	Muestra en bolsa de papel
Aire	22 °C	16	Muestra en una bandeja
Aire forzado	22 °C	7-9	Muestra en una bolsa de papel.

El sistema preconizado consistirá en el secado de las muestras extendidas en bandejas de madera o de plástico apilables (Fig. 1.1.), dejadas en una cámara de aire forzado a 30 °C. Resulta ventajoso secar las muestras en carros con ruedas, lo que posibilita el manejo de series de muestras.

b) *Tamizado*

De los múltiples molinos diseñados para tamizar muestras de tierra, uno de los menos destructivos es el esquematizado en la fig. 1.2. Consiste en un bombo cuya pared es de malla inoxidable perforada con agujeros de 2 mm de diámetro. Una de las bases es fija y la otra permite la introducción de la muestra y un rodillo. Las características del rodillo a utilizar en cada caso dependerán de la fragilidad de los elementos gruesos. La muestra una vez que alcanza los 2 mm sale del bombo evitando posteriores roturas.

La habitación de tamizado deberá contar con una instalación extractora de polvo que no contamine el exterior.

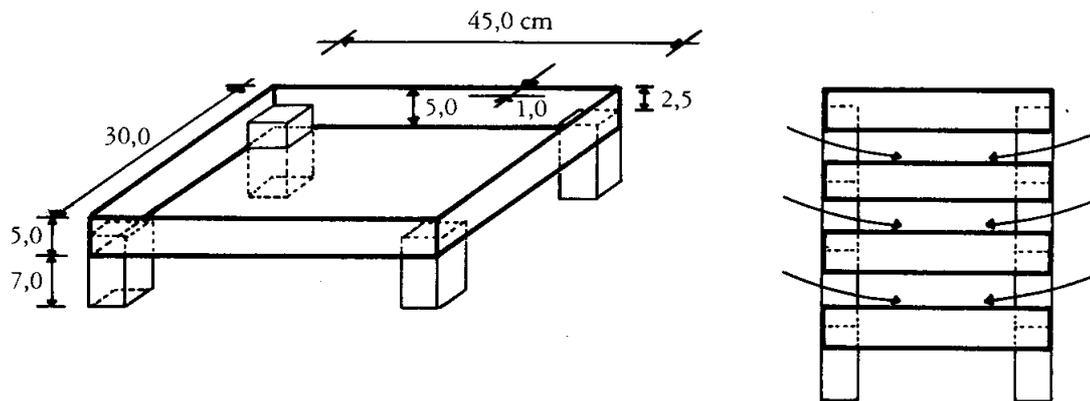


Fig. 1.1. Tipos de bandejas para el secado de las muestras.

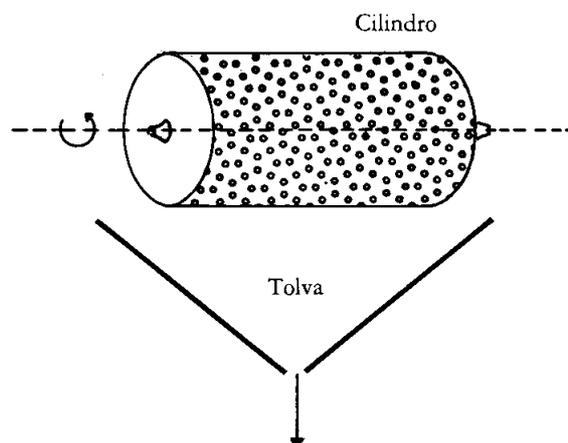


Fig. 1.2. Esquema de un molino para desmenuzar y tamizar muestras de tierra.

c) *Determinación del porcentaje de elementos gruesos*

Para la determinación del porcentaje de elementos gruesos se precisa una balanza tipo granatario, con una aproximación de ± 1 g.

d) *Pulverización*

Se suelen pulverizar las muestras con ayuda de un molinillo eléctrico del tipo de los de café, tomando ciertas precauciones para no afectar a la muestra, o bien manualmente con un mortero (Cuadro n.º 1.1).

e) *Conservación y manejo de las muestras*

Las muestras secas y tamizadas se guardan en recipientes de plástico con tapa, de unos 500-800 ml de capacidad, del tipo de los utilizados para helados o yogures y mayor volumen.

En el laboratorio se suele operar con bandejas de 10 a 15 recipientes ordenados por número de registro creciente. La organización del trabajo en serie permite importantes ahorros de tiempo, frente al procedimiento muestra a muestra.

Material

En el Cuadro n° 1.3. se indica el material necesario tanto en el método operatorio usual en un laboratorio bien dotado, como el material alternativo para otros casos.

CUADRO N.º 1.3. Material necesario para la preparación de la muestra.

MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
A. Secado 1. Bandejas de plástico.	1. Láminas de plástico, papel parafinado o de aluminio.
B. Tamizado 1. Molino de tamizar suelos. 2. Martillo de goma, plástico o de madera. 3. Brocha para limpiar el molino entre dos tamizados consecutivos. 4. Recipientes de plástico para conservar las muestras. 5. Máquina numeradora de etiquetas auto adhesiva (tipo supermercado).	1. Rodillo de madera o goma. Tamiz de malla de 2 mm , n.º 72 referencia UNE 7050. 4. Bolsas de plástico. 5. Rotulador para escribir sobre vidrio.
C. Porcentaje de elementos gruesos 1. Cápsula para secar los elementos gruesos en estufa.	
D. Pulverizado 1. Molinillo con refrigeración. 2. Brocha para limpiar entre dos pulverizados sucesivos. 3. Recipientes de plástico con tapa de 50 a 70 ml para conservar el pulverizado.	1. Molinillo eléctrico del tipo para café. Mortero de ágata de 8 a 10 cm de Ø o bien atomizadores. 3. Bolsas de plástico.

Método operatorio

En los cuadros referentes a los distintos métodos operatorios se intenta recoger la tendencia más reciente en cada caso, que aparece como Método operatorio usual. Se reconoce que muchos laboratorios no están a la altura de las circunstancias, por falta de las adecuadas dotaciones que se requieren para realizar determinadas técnicas analíticas en la actualidad.

Se aporta, pues, la técnica más aceptada en los laboratorios mejor dotados. Se indica como alternativa el método operatorio que se deberá seguir para adecuarse a las disponibilidades actuales, los métodos aplicables en laboratorios moderadamente bien equipados corresponden al nivel II de Golterman; el nivel III se refiere a los métodos que no son utilizables de forma generalizada.

Registro de muestras

Durante los análisis, resulta mucho más cómodo identificar las muestras con un número de registro que utilizar la codificación empleada por el prospector en el campo. En el cuadro n.º 1.5. se presenta un modelo de hoja de libro de registro. Este libro permite recopilar la información de todas las muestras que pasan por un laboratorio.

El número de registro se suele formar con dos números, el primero indica el orden correlativo de entrada y el segundo el año. Así, la primera muestra entrada en el laboratorio en el año 1977 tendrá por número de registro: 1/77.

Secado, tamizado y pulverizado

En el Cuadro n.º 1.4. se indica el método operatorio usual, así como las posibles alternativas que no afecten a la fiabilidad de los resultados.

CUADRO N.º 1.4 Método operatorio para la preparación de la muestra.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>A. Secado</p> <ol style="list-style-type: none">1. Extender las muestras en bandejas de plástico perfectamente limpias.2. Desmenuzar los terrones con una espátula o a mano, utilizando guantes.3. Anotar en cada bandeja la referencia de la muestra que contiene.4. Colocar la bandeja en la cámara de secado.5. Desmenuzar los terrones durante el secado.6. Verificar que las muestras están «secas». <p>B. Tamizado y porcentaje de elementos gruesos.</p> <ol style="list-style-type: none">1. Pesar la muestra seca al aire: P_t.2. Tamizar la totalidad de la muestra.3. Homogeneizar la tierra fina.4. Pesar los elementos gruesos: P_g. <p>C. Pulverizado</p> <ol style="list-style-type: none">1. Pulverizar una parte de la tierra fina.2. Conservar la fracción pulverizada en un recipiente de plástico con tapa.	<ol style="list-style-type: none">1. Extender las muestras en lámina de plástico, en papel parafinado o de aluminio.4. Dejar las muestras extendidas en un lugar seco en el que no haya polvo.

Determinación del porcentaje de elementos gruesos

En el Cuadro n.º 1.4 se indica la forma de proceder para determinar el porcentaje de elementos gruesos, así como el de tierra fina.

Caracterización de los elementos gruesos

La caracterización de los elementos gruesos (BERTHOIS, 1975) se puede hacer atendiendo a:

- su morfometría
- su litología y mineralogía

Morfometría de clastos.

La forma de los elementos gruesos (Fig. 1.3) se puede estudiar con ayuda de unos índices que definen el grado de redondeamiento o índice de desgaste:

$$I_R = \frac{2r}{L} \times 1000$$

donde:

L = eje mayor del canto o longitud máxima

r = radio más pequeño de curvatura que se mide en el plano principal del canto, es decir, el de mayor anchura, tomado en un plano perpendicular al eje mayor.

Otro índice utilizado es el que estima el grado de aplanamiento:

$$I_{AP} = \frac{L + a}{2e} \geq 1$$

donde:

a = anchura máxima (perpendicular a L)

e = espesor (medido en el plano definido por L y a)

Se debe cumplir que $L \geq a \geq e$ y que $b > \frac{L}{2}$

Por último se puede definir el índice disimétrico:

$$I_{AS} = \frac{1000 \times b}{L} > 500$$

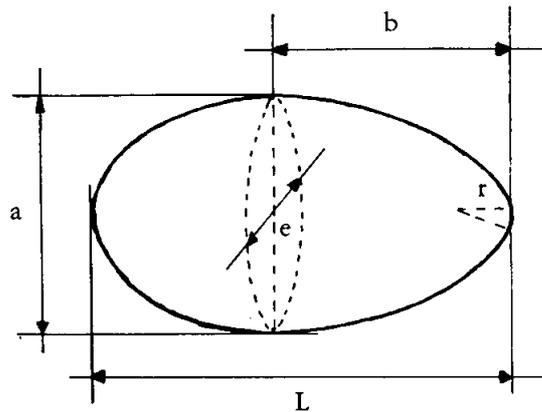


Fig. 1.3.—
Parámetros para
definir la
morfometría de los
clastos

Cálculos y expresión de los resultados

Los elementos gruesos se expresan en porcentaje en peso.

Sea P_t = peso total de la muestra (g)

P_g = peso de los elementos gruesos (g)

$$\% \text{ elementos gruesos} = \frac{P_g}{P_t} \times 100$$

$$\% \text{ tierra fina} = \frac{P_t - P_g}{P_t} \times 100$$

También puede ser de interés en algunos casos referir el peso de elementos gruesos al peso de tierra fina (PETROV, 1965):

$$\% \text{ elementos gruesos respecto a tierra fina} = \frac{P_g}{P_t - P_g} \times 100$$

Interpretación de los resultados y discusión

La existencia de elementos gruesos en un suelo puede favorecer las características físicas del mismo, por ejemplo, si tiene un exceso de arcilla en la tierra fina. No obstante, un porcentaje excesivamente elevado de elementos gruesos puede llegar a dificultar las labores y hacer perder valor agrícola a este suelo. En algunos casos incluso se hará necesario recurrir a un despedregado.

En la evaluación de los elementos gruesos hay que tener en cuenta la superficie recubierta de piedras, el tamaño y forma de las mismas.

a) Pedregosidad superficial

La pedregosidad superficial se puede evaluar siguiendo diversos criterios tales como los propuestos por la Comisión del Banco de Datos de Suelos del Ministerio de Agricultura (SINEDARES) o los del National Soils Handbook (S.C.S., 1983) que son los que se recogen en el Cuadro 1.6.

b) Tamaño de los elementos gruesos

Atendiendo al tamaño los elementos gruesos reciben distintas denominaciones (Cuadro n.º 1.7).

c) Morfometría de los elementos gruesos

La figura n.º 1.4. recoge las distintas formas que pueden presentar los elementos gruesos así como su denominación (HODGSON et al. 1976).

CUADRO N.º 1.6. Evaluación de la pedregosidad superficial (S.C.S. 1983)

CLASE	DENOMINACION	Superficie cubierta %	Separación en metros entre cantos o bloques		
			de 25 cm	de 60 cm	de 120 cm
0	No pedregoso	0.01	25	60	120
1	Pedregoso	0.01-0.1	8-25	20-60	37-120
2	Muy pedregoso	0.1-3.0	1-8	3-20	6-37
3	Extremadamente pedregoso	3.0-15	0.5-1	1-3	2-6
4		15-75	0.01-0.5	0.03-1	0.07-2
5		> 75			

CUADRO N.º 1.7. Denominación de los elementos gruesos atendiendo a su tamaño. (SINEDARES, 1981).

TAMAÑO	DENOMINACION
Ø en cm	
0.2-0.6	Gravilla (Grava fina)
0.6-2.0	Grava media
2.0-6.0	Grava gruesa
6.0-25.0	Cantos
25.0-60.0	Bloques

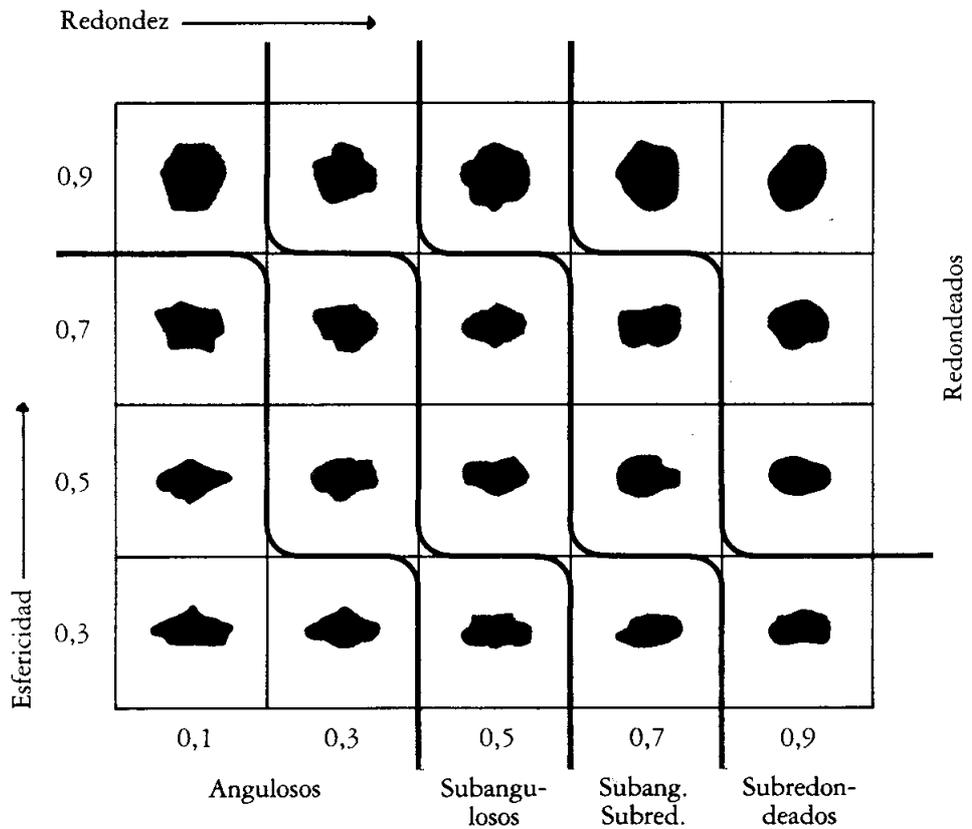


Fig. n.º 1.4.—
Forma y denominación de los elementos gruesos. (KRUMBEIN et al. 1955).

Los valores del *índice de desgaste* se interpretan de acuerdo con los criterios recogidos en el Cuadro n.º 1.8.

CUADRO N.º 1.8 Índice de desgaste: interpretación.

I	EVALUACION DEL DESGASTE
0 0-100 1000	Desgaste mínimo Poco desgaste Forma esférica: desgaste máximo

Los valores del *índice de aplanamiento* no suelen superar el valor 3 a pesar de que en teoría pueden variar de 1 a infinito. Cuanto mayor es el valor de este índice más se aparta el clasto de la forma esférica.

El *índice disimétrico* es tanto mayor cuanto más se aparta la forma del clasto de la esférica.

d) *Litología y mineralogía de los clastos.*

Se determina teniendo en cuenta los conocimientos adquiridos al estudiar cristalografía, mineralogía y petrología.

Independientemente del hecho geológico se prestará mucha atención a las configuraciones de carácter edáfico que pueden presentarse, tales como pisolitos, concreciones, nódulos calizos, fragmentos de costra, alios, etc.

Bibliografía

- BERTHOIS, L. (1975): *Etude sédimentologique des roches meubles* 278 pp. Doin Editeur, Paris.
- Comisión del Banco de Datos de Suelos y Aguas. (1983): «SINEDARES, Manual para la descripción codificada de suelos en el campo». Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación de España. 137 pp.
- COPE, J.T. and C.E. EVANS (1985): «Soil Testing» Adv. in Soil Science (1): 201-228.
- DERRUAU, M. (1966): *Geomorfología*. 442 pp. Ariel.
- HODGSON et al. (1976): «Soil Survey Field Handbook». 99 pp. Rothamsted Experimental Station, Lawes Agricultural Trust.
- KEOGH, J.L. and MAPLES, R. (1973): «Evaluating Methods of Drying Soils for Testing». 16 pp. Agricultural Experiment Station. Fayetteville, Bull. 783.
- METSON, A.J. (1961): «Methods of Chemical Analysis for Soil Survey Samples». 208 pp. New Zealand Department of Scientific and Industrial Research. Bull. 12.
- Métodos Oficiales de Análisis (1975): «Métodos de análisis de suelos y aguas». 162 pp Ministerio de Agricultura de España.
- PETROV, A.P. (1965): in TYURIN, I.V. and al (1965): «Soil Survey». 356 pp. Israel Program for Scientific Translations. Jerusalem.
- PORTA, J. (1974): «Proyecto de Unidad Centralizada para análisis automáticos de suelos». Ministerio de Agricultura. Doc. difusión restringida.
- Soil Conservation Service (1983): «National Soils Handbook». U.S.D.A. - Washington.



Determinación de la humedad de la muestra seca al aire

2

Objetivo

Los análisis de suelos se realizan sobre *muestra seca al aire*, para evitar transformaciones irreversibles que podrían tener lugar con un secado más drástico. Para poder referir los resultados de todos los análisis a *peso de muestra seca* y vanalizar así el error que podría suponer un distinto grado de humedad ambiente entre laboratorios de una época del año a otra se determina el % de humedad.

Para definir el estado *seco* se ha convenido en fijar como temperatura de secado 105 °C, manteniendo la muestra en estufa hasta peso constante, lo que no siempre resulta correcto, como se verá más adelante. Este contenido de humedad puede denominarse *factor de humedad* (METSON, 1961).

Las expresiones *suelo seco* u *horizonte seco* designan un suelo o un horizonte cuya agua se encuentra a un potencial de - 1500 KPa (- 15 bars) o más negativo, por lo que el agua no está a disposición de las plantas mesofíticas (S.C.S. 1975).

La técnica que se describe puede emplearse para determinar la humedad de una muestra de suelo partiendo de condiciones diferentes de las de secado al aire.

Fundamento

Generalidades

El agua del suelo dejado al aire se equilibra con la humedad ambiente, la muestra no libera toda su agua debido a fenómenos higroscópicos. Con el secado del suelo en estufa se pretende eliminar este agua.

Principales causas de error

En el cuadro n.º 2.1. se recogen las principales causas de error en esta determinación.

CUADRO N.º 2.1. Principales causas de error en la determinación de la humedad de la muestra seca al aire.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR	OBSERVACIONES
1. Pérdida de agua de cristalización.	1. En muestras que contengan sales con agua de cristalización, tales como el yeso, deberá mantenerse la temperatura de secado inferior a 50 °C. Se prolongará el tiempo de secado.
2. Tiempo de secado insuficiente.	2. Prolongarlo y no introducir nuevas muestras en la estufa en el último período de secado.
3. Rehumectación de la muestra seca.	3. Tapar la caja o el pesa-filtros. Dejar enfriar en desecador.

Método de análisis y tendencias actuales

La humedad de la muestra seca al aire se suele determinar en una estufa corriente. Para acelerar el secado se puede emplear una estufa de secado al vacío.

La tendencia actual es la de emplear balanzas de lectura digital, ya que permiten trabajar con mayor rapidez y conectar su salida al ordenador.

Equipo, instalaciones y material

En el Cuadro n.º 2.2. se indica el equipo y material necesarios.

CUADRO N.º 2.2 Equipo y material necesario para el método operatorio usual.

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL MÉTODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
1. Estufa con regulación de temperatura para secar a 105 °C.	1. Estufa de vacío con regulación de temperatura, para secar a 105 °C.
2. Balanza tipo granatario con aproximación de ± 0.01 g.	2. Balanza granatario aproximación ± 0.1 g.
3. Caja de aluminio con tapa de cierre a presión.	3.1. Pesafiltros con tapa.
4. Espátula.	3.2. Cápsula de aluminio de un solo uso.
5. Desecador.	

Método operatorio

En el Cuadro n.º 2.3. se indica el método operatorio usual.

CUADRO N.º 2.3. Método operatorio para determinar la humedad de la muestra seca al aire.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
1. Tarar una caja de aluminio con tapa: P_c	1. Tarar un pesafiltros.
2. Anotar la referencia de la muestra en la caja.	

3. Pesar en la caja una cantidad de muestra seca al aire y tamizada a 2 mm: P_h .
4. Llevar a estufa destapando la caja.
5. Dejar secar.
6. Dejar enfriar en desecador.
7. Pesar la caja completa con la muestra secada: P_s .

Respecto al tiempo de secado en el Cuadro n.º 2.4. se recogen los criterios dados por algunos autores.

CUADRO N.º 2.4. Relación entre el peso de muestra y el tiempo de secado en la determinación de la humedad del suelo seco al aire.

PESO DE MUESTRA g	TIEMPO DE SECADO h	REFERENCIA
10 a 20 10	8 a 24 16-18	METSON, 1961 FAO, 1970
2 25 10	una noche peso constante 8	BEGHEIJN, 1971 U.S.S.L., 1954-69 HESSE, 1971

Cálculos y expresión de los resultados

La humedad del suelo seco al aire se expresa en gramos de agua por 100 gramos de muestra.

$$\% \text{ humedad} = \frac{P_h - P_s}{P_s - P_c} \times 100$$

Siendo:

P_h = peso de la cápsula y la muestra húmeda.

P_s = peso de la cápsula y la muestra seca.

P_c = peso de la cápsula.

Los resultados se expresan con una aproximación de $\pm 0,1$.

Interpretación de resultados y discusión

La humedad del suelo seco al aire suele oscilar entre un 2 y un 6%. Valores superiores permiten suponer que la muestra no fue secada suficientemente o que contenía yeso u otra sal con agua de cristalización.

En el caso de suelos orgánicos el contenido de humedad sobre suelo seco puede ser superior a 100 en muestras de campo sin desecación previa al aire.

Bibliografía

F.A.O. (1970): «Métodos físicos y químicos de análisis de suelos y aguas». Bol. n.º 10. FAO. Roma.

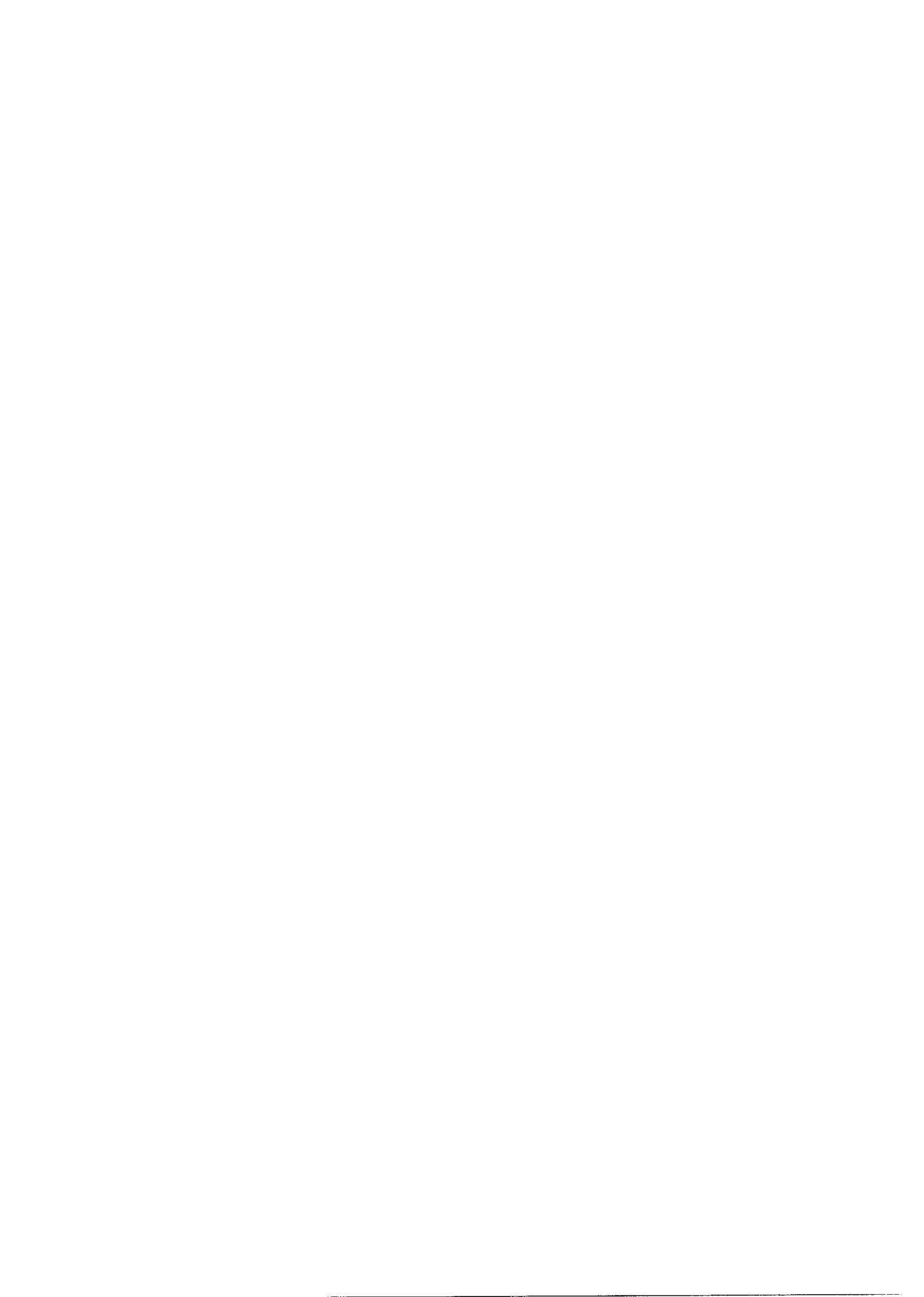
HESSE, P.R. (1971): «A textbook of soil chemical analysis». Murray. London.

USDA, (1973); «Investigación de suelos. Métodos de Laboratorio y procedimientos para lograr recoger muestras» 90 pp. Trillas. México.



**DETERMINACIONES
PRELIMINARES**

II



Objetivo

La reacción del suelo se caracteriza por medio del pH del sistema suelo-agua.

Las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo se ven influenciadas por la acidez o basicidad del medio. El pH influye sobre la movilidad de los diferentes elementos del suelo. En unos casos disminuirá la solubilidad con lo que las plantas no podrán absorberlos. En otros, el aumento de la solubilidad, debido a la acidez, p. ej., hará que la concentración alcance niveles de toxicidad, como es el caso del aluminio.

La génesis del suelo se ve influenciada por la «agresividad» de la solución del suelo, es decir, su acidez o alcalinidad.

A medida que aumenta la acidez del suelo, la flora bacteriana se ve desplazada por el predominio de una población de hongos, con lo que la nitrificación y otros procesos ligados a la actividad bacteriana se verán afectados por la acidificación del medio.

El objetivo del estudio de la reacción del suelo reside en poder llegar a un diagnóstico de las diversas condiciones que rigen en los procesos formadores del suelo, translocación de elementos, disponibilidad de nutrientes, problemas de toxicidad, actividad biológica, etc., complementando los resultados de este análisis con los obtenidos por otras técnicas.

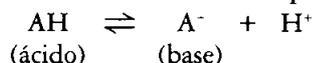
Como técnica preliminar se presenta el pH al agua, ya que su valor se utiliza corrientemente como criterio para decidir la necesidad de otros análisis o la manera de orientarlos. Sin embargo, hay otros pH del suelo cuya determinación puede resultar igualmente interesante, así el pH en cloruro potásico que, al compararlo con el pH al agua, da una indicación del grado de saturación del complejo de cambio; el pH en fluoruro sódico, útil para detectar la presencia de elementos amorfos en posibles horizontes spódicos o en andosoles, etc.

Fundamento

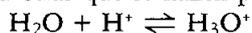
Principio del método

Las teorías sobre ácidos y bases, en especial el concepto protónico de Brönsted y Lowry de interés en el estudio de disoluciones acuosas, son aplicables al estudio de la solución del suelo y sus relaciones con la doble capa difusa.

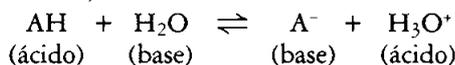
Los ácidos al disociarse ceden protones de acuerdo con la reacción:



Debido a que el protón H^+ tiene una densidad de carga extremadamente alta, polarizará las moléculas de agua u otras que se hallen presentes. El protón libre no tiene existencia:



pudiendo escribir,



La concentración de iones hidronio en la solución del suelo, *acidez real o actual*, expresada en mols/litro, es extremadamente baja. Para evitar la incomodidad de manejar cifras con tantos decimales, se ha introducido el empleo del pH, definido como el logaritmo negativo de la actividad de los iones H^+ .

$$\text{pH} = \log \frac{1}{(\text{H}^+)} = -\log (\text{H}^+)$$

La teoría de BRADFIELD (1923) según la cual los suelos ácidos eran aquellos en cuyas sedes de intercambio había un predominio de iones H^+ , ha sido contestada por los trabajos de PAVER y MARSHAL (1934), SCHOFIELD (1939, 1954, 1955).

La teoría del aluminio establece el predominio del aluminio como catión principal en las arcillas ácidas (COLEMAN, 1952, 1964; LOW, 1955). El comportamiento de las plantas en suelos ácidos viene condicionado por la presencia de aluminio en la solución del suelo, ya que es tóxico para las raíces. El aluminio en solución viene influenciado por el porcentaje de aluminio intercambiable, por lo que será este valor el que será necesario conocer para plantear un encalado.

El pH se mide potenciométricamente, basándose en la ecuación de Nernst. Se utiliza un electrodo de vidrio como *electrodo indicador*, es decir, aquel cuyo potencial varía al introducirlo en la solución suspensión suelo-agua, hasta que alcanza el equilibrio y se puede realizar la lectura. Es un electrodo de membrana (Fig. 3.1).

Como *electrodo de referencia* se emplea un electrodo de calomelanos saturado (ECS).

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \times 2,3 \times \log (\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$E = E_0 - \frac{2,3 RT}{nF} \times \text{pH}$$

El potencial de pila a 25 °C vendrá dado por:

$$E_p = E + 0,0591 \times \text{pH}$$

donde, E = potencial del electrodo.

E_p = potencial de pila.

R = 8,314 julios/°K y mol.

F = 96493 culombios.

n = n ° electrones transferidos.

El valor de E depende de:

– El potencial del electrodo de referencia.

– Los potenciales de unión (potencial del electrodo interno y potencial de asimetría debido a la membrana de vidrio que no es constante con el tiempo).

La f.e.m. del sistema sólo dependerá de la actividad de hidrogeniones en el electrodo indicador, en períodos cortos.

Los aparatos comerciales llevan su escala graduada en unidades de pH. Algunos constructores fabrican electrodos coaxiales para la medida del pH.

El pH medido es función, entre otros factores, de la dilución. De entre las muchas relaciones suelo-agua propuestas, se ha generalizado la 1:2,5; si bien la medida más adecuada es la realizada en una pasta saturada, ya que tiene en cuenta las diferencias texturales entre suelos (HESSE, 1971). La relación 1:2,5 ha sido recomendada por la ISSS (1930).

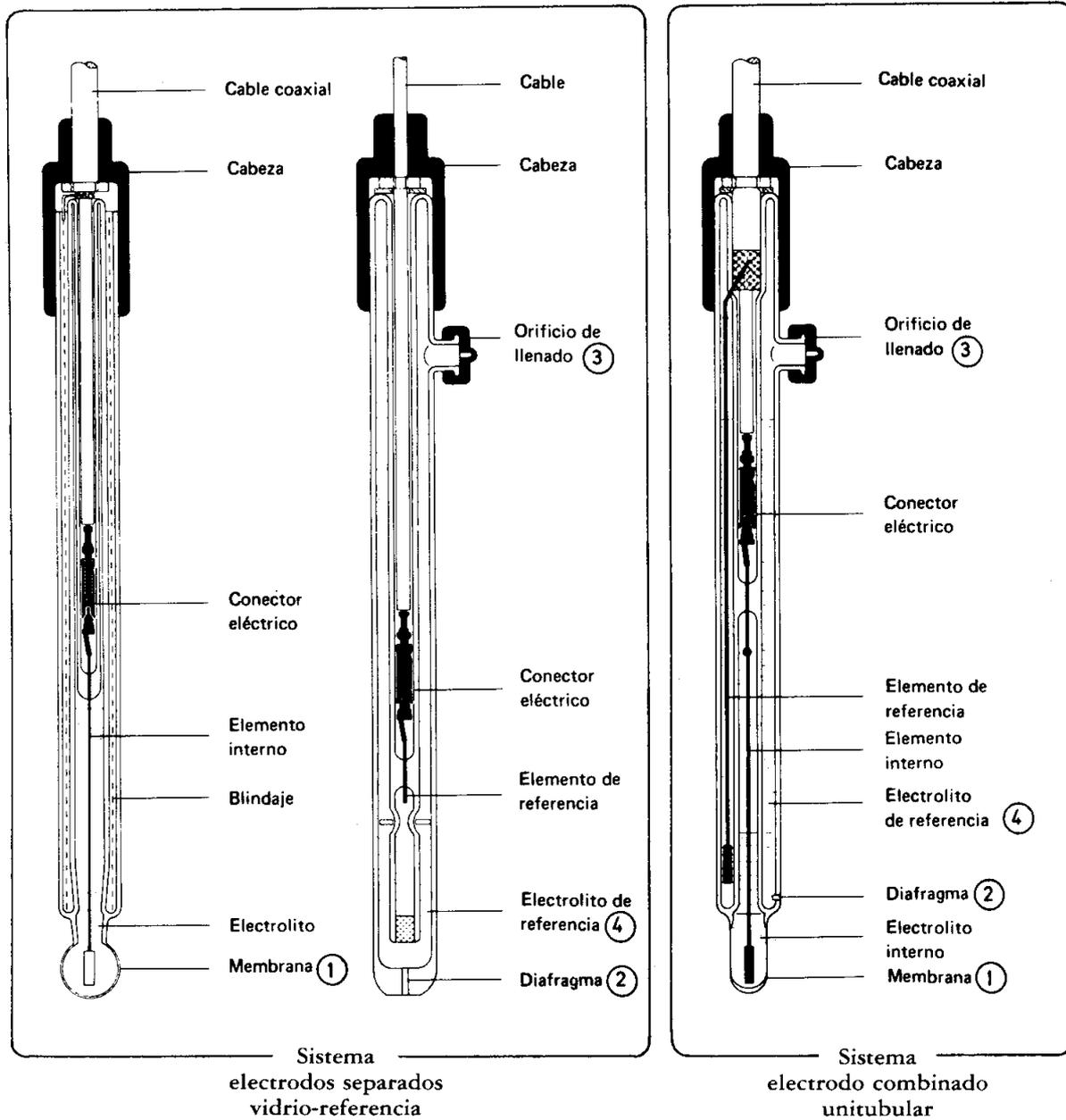


Fig. 3.1.— Electrodo de pH (Gentileza de Crison).

Rango y sensibilidad

El pH de las distintas categorías de suelos tiene un rango de valores comprendido entre 3.5 y 11.0, si bien los suelos cultivados suelen tener pH que oscilan alrededor de 7.0 ± 1.5 .

Los equipos comerciales corrientes cubren este rango, si bien hay que tener en cuenta que para medir *pH superiores a 9.0* el electrodo de vidrio debe ser especial, en el sentido de tener sustituido el sodio del vidrio por litio (HESSE, 1971). Los pHmetros comerciales suelen proporcionar resultados con una aproximación de ± 0.1 unidad de pH. En la actualidad los equipos digitales suelen tener una sensibilidad de ± 0.01 unidad de pH, si bien para fines agronómicos suele ser suficiente una aproximación de ± 0.1 .

Principales causas de error e interferencias

En el cuadro n.º 3.1. se recogen las principales causas de error así como las posibles interferencias.

CUADRO N.º 3.1. Principales causas de error e interferencias en la determinación del pH.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
1. Manejo inadecuado del electrodo de vidrio en su puesta en servicio.	1. Antes de empezar a utilizar un electrodo de vidrio deberá dejarse durante un cierto tiempo en una solución de un ácido diluido. (Véase instrucciones del fabricante).
2. Conservación inadecuada del electrodo de vidrio.	2. Un electrodo de vidrio puesto en servicio no deberá dejarse en seco, sino en agua desmineralizada, en caso contrario pierde su capacidad para medir el pH.
3. Medida de pH superiores a 9.0 con electrodos de vidrio corrientes.	3. Utilizar electrodos de vidrio especiales, en los que el sodio del vidrio ha sido sustituido por el litio.
4. Conservación del electrodo de calomelanos.	4. El electrodo de calomelanos está abierto y absorbe oxígeno que afecta a su f.e.m. Para evitarlo, debe llenarse el electrodo con una solución 3M de KCl, si en el interior del electrodo aparecen cristales de KCl, se aconseja añadir agua desm. para disolverlos. Mantener así a lo largo de la vida del electrodo. La abertura debe estar destapada durante el uso.
5. Envejecimiento de los electrodos.	5. El manual de instrucciones del pH-metro indica la equivalencia entre la unidad de pH y el potencial. Al envejecerse el electrodo esta relación varía, con lo que no se consigue calibrar el pH-metro con las dos soluciones standars. Para conseguirlo habrá que actuar sobre el dispositivo (generalmente un tornillo) previsto por el constructor, para aumentar la sensibilidad del aparato.
6. Puesta en funcionamiento del pH-metro.	6. La mayoría de los pH-metros requieren un cierto tiempo para estar a régimen, por lo que no pueden realizarse medidas inmediatamente después de conectar el aparato a la red. Generalmente, los pH-metros en servicio están conectados siempre a la red, incluso en los momentos en que no se trabaja con ellos. Si el pH-metro estuvo fuera de servicio durante largo período, el tiempo de precalentamiento puede llegar a ser de varias horas. El tiempo será tanto más largo cuanto más húmeda fuese la atmósfera en que estaba el aparato, ya que para que esté a régimen debe llegar a evaporarse toda el agua de los circuitos.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
<p>7. Errores en el manejo del pH-metro.</p>	<p>7. El potencial de asimetría debido a la membrana del electrodo de vidrio varía con el tiempo. Esto obliga a calibrar el pH-metro con una solución standard antes y a lo largo de la serie de medidas que se realicen.</p>
<p>8. Almacenamiento prolongado de las soluciones standard para el calibrado del pH-metro.</p>	<p>8. Las soluciones standards tienen una vida limitada. La de pH = 4.00 a 20 °C, a base de ftalato, debe prepararse cada dos semanas; mientras que la de pH = 9.22 a 20 °C, a base de bórax, cada mes (HESSE, 1971). La conservación en nevera puede prolongar la duración.</p>
<p>9. Soluciones standard en mal estado: aparición de algas.</p>	<p>9. En algunas ocasiones un almacenamiento inadecuado o excesivamente prolongado posibilita la aparición de algas en la solución. Cuando esto ocurra habrá que desechar la solución. Para evitarlo se añade cloroformo o timol al prepararlas.</p>
<p>10. Manejo inadecuado de las soluciones standard.</p>	<p>10. La fracción de solución standard tomada debe utilizarse una sola vez o, como máximo, a lo largo de una misma serie de lecturas. Al finalizar la serie de medidas no debe recuperarse la fracción de solución standard utilizada.</p>
<p>11. Desplazamiento de hidrogeniones de las sedes de intercambio.</p>	<p>11. Provoca la aparición de nuevos iones hidrogeniones en la solución, que interfieren en la medida, dando un pH más bajo de la acidez real.</p>
<p>12. La presencia de sales solubles.</p>	<p>12. Las sales solubles influyen sobre las actividades iónicas dando lugar a los errores de actividad. Para standardizar este efecto puede medirse el pH en KCl, o en Ca Cl₂.</p>
<p>13. Error debido al efecto del CO₂.</p>	<p>13. La formación de H₂CO₃ puede hacer bajar el valor del pH de forma notable. Este efecto es importante en suelos de pH superior a 7.0. En análisis corrientes no se tiene en cuenta esta interferencia. No obstante, para que los resultados sean reproducibles deberá dejarse suficiente tiempo para que la solución-suspensión se equilibre (METSON, 1961). Evitar exponer innecesariamente al aire las soluciones standard de pH superior a 7.0, especialmente aquellas a base de boratos.</p>
<p>14. Errores debidos al muestreo.</p>	<p>14. El pH en el campo puede variar a lo largo del año, por lo que a la hora de interpretar un valor aislado hay que tener en cuenta esta posible variación.</p>
<p>15. Error de lectura por el efecto del potencial de unión del líquido.</p>	<p>15. Para minimizar este efecto, el electrodo indicador debe sumergirse bien en la parte sedimentada, mientras que el de referencia debe estar cerca de la superficie de la suspensión. Para verificar que no existe este efecto, se moverán horizontalmente los electrodos sin agitar, debiendo permanecer constante el pH (LOVEDAY, 1974). Si el suelo tiene un poder tampón alto este efecto es mínimo.</p>

Tendencias actuales

En la actualidad se ha abandonado la construcción de los pH-metros de galvanómetro con escala de aguja indicadora, pasándose a los modelos digitales.

Para laboratorios de grandes series se construyen cadenas con varios electrodos, lectura simultánea y registro de lecturas con impresora o conexión directa a ordenador.

Equipo, instalaciones y material

Equipo e instalaciones

En el Cuadro n.º 3.2. se indica el equipo necesario. En la fig. 3.2. se esquematiza el tablero de mandos de algunos modelos de pH-metro.

Material

En el Cuadro n.º 3.2. se indica el material necesario para la determinación del pH.

Reactivos

En el Cuadro n.º 3.3. se indican los reactivos necesarios para esta determinación.

CUADRO N.º 3.2. Equipo y material necesario para la determinación del pH.

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
A. Equipo general. 1. Granatario con precisión de ± 0.01 g. 2. Agitador y núcleo magnético. 3. Termómetro.	1. Granatario con precisión de ± 0.1 g. 2. Agitar con varilla de vidrio de forma manual.
B. Equipo específico. 1. pH-metro. 2. Electrodos de vidrio y calomelanos.	2. Electrodo coaxial.
C. Material para realizar el análisis. 1. Recipiente de 100 ml de capacidad con tapa. 2. Espátula. 3. Dosificador automático de émbolo de 25 ml de capacidad.	1. Vaso de 100 ml forma alta. 3. Bureta con columna de 25 ml, o bien un dosificador para 25 ml.
D. Material para preparar los reactivos. 1. Dos matraces aforados de 500 ml. 2. Varilla de vidrio.	1. En el caso de no disponer de soluciones concentradas preparadas del tampón: – Vaso de precipitado de 500 ml. – Dos matraces aforados de 1000 ml. – Pipeta de doble enrase de 1 ml.

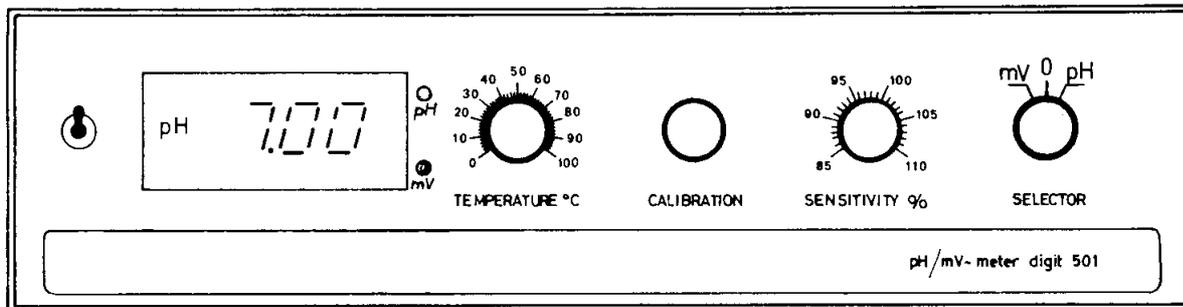


Fig. 3.2.- pH-metro: Esquema del tablero de mandos. (Gentileza de Crison).

CUADRO N.º 3.3. Reactivos para la determinación del pH.

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS														
1. Solución tampón preparada de pH = 4.00 a 20 °C (ampolla).	1. Solución tampón de biftalato potásico 0.05 M. - Secar la sal a 110 °C durante 2 horas. - Disolver 10.21 g de la sal en agua des. Añadir agua des. hasta casi un litro. - Añadir 1 ml de cloroformo o un cristal de timol de unos 10 mm de Ø. - Enrasar a 1 litro con agua desmineralizada. Esta solución tiene un pH = 4.00 en el intervalo de temperatura entre 15 y 30 °C.														
2. Solución tampón preparada de pH = 8.00 a 20 °C. (ampolla).	2. Solución tampón de KH ₂ PO ₄ 0.025M y Na ₂ HPO ₄ 0.025 M. - Secar cada sal a 110 °C durante 2 horas. - Disolver 3.44 g de KH ₂ PO ₄ y 3.55 g Na ₂ HPO ₄ en agua desmineralizada. Añadir agua desmineralizada hasta completar casi 1 litro. - Añadir 1 ml de cloroformo o un cristal de timol de unos 10 mm de Ø (aprox. 1 g). - Enrasar a 1 litro con agua desmineralizada. Esta solución tiene los siguientes valores de pH de acuerdo con la temperatura:														
	<table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>t °C</th> <th>pH</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>20</td> <td>8.00</td> </tr> <tr> <td>25</td> <td>7.96</td> </tr> <tr> <td>30</td> <td>7.94</td> </tr> <tr> <td>35</td> <td>7.92</td> </tr> <tr> <td>40</td> <td>7.90</td> </tr> <tr> <td>50</td> <td>7.85</td> </tr> </tbody> </table>	t °C	pH	20	8.00	25	7.96	30	7.94	35	7.92	40	7.90	50	7.85
t °C	pH														
20	8.00														
25	7.96														
30	7.94														
35	7.92														
40	7.90														
50	7.85														

Método operatorio

En el Cuadro n.º 3.4. se indica la secuencia de operaciones a realizar en la determinación de pH.

CUADRO N.º 3.4. Método operatorio para la determinación del pH del suelo en la relación 1:2.5.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>A. Preparación de las muestras para la lectura del pH.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Pesarse 10 g de suelo seco al aire y tamizado a 2 mm, en el recipiente o botella apropiados. 2. Añadir 25 ml de agua desmineralizada con dosificador. 3. Agitar con un barrote magnético durante 5 minutos. 4. Dejar en reposo para que se equilibre la solución durante unos 30 minutos. <p>B. Calibrado del aparato.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Llevar la solución tampón a una temperatura a la que se conozca con toda precisión el valor de su pH. 2. Lavar con agua desmineralizada y secar ligeramente los electrodos con un pañuelo de papel (esta operación deberá repetirse entre cada dos medidas sucesivas). 3. Introducir los electrodos para realizar la medida, dejando que se estabilice antes de leer el pH. 4. Con el mando de calibrado llevar la aguja o lectura digital al pH correspondiente al standard. 5. Verificar el pH de la otra solución standard y en caso de observar desviaciones actuar sobre el mando de corrección de temperatura. 6. Verificar el pH del primer standard. <p>C. Medida del pH de las muestras.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Tomar las muestras preparadas en A y agitarlas inmediatamente antes de la lectura. 2. Introducir los electrodos y no realizar la lectura hasta que deje de oscilar. 3. Lavar el electrodo y proseguir las lecturas. 	<ol style="list-style-type: none"> 2. Con bureta. 3. Agitar vigorosamente con varilla o de forma manual. <ol style="list-style-type: none"> 1. Leer y seguir las instrucciones dadas por el constructor del pH-metro. Realizar la corrección de temperatura con el mando apropiado. <ol style="list-style-type: none"> 2. El electrodo de vidrio debe sumergirse bien en la parte sedimentada, mientras que el de calomelanos debe quedar en la solución-suspensión sobrenadante. 3. Cada diez o quince lecturas deberá verificarse que el calibrado sigue siendo correcto, procediendo como en B, de no ser así se procederá a la oportuna corrección. Releer las últimas muestras si se superaron las quince muestras sin recalibrar.

Expresión de los resultados

El pH de un suelo se expresa en unidades de pH, generalmente con una aproximación de $\pm 0,1$ unidad (Cuadro n.º 3.5).

CUADRO N.º 3.5. Información: pH Agua (1:2.5)

FECHA

ANALISTA

N.º	REFERENCIA	pH
1	8.00	
2	4.00	
3	8.00	
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		
12	STANDARD	
13		
14		
15		

N.º	REFERENCIA	pH
16		
17		
18		
19		
20		
21		
22		
23		
24	STANDARD	
25		
26		
27		
28		
29		
30		

Interpretación de resultados y discusión

a) Evaluación

Los valores de pH se evalúan de acuerdo con los criterios recogidos en el Cuadro n.º 3.6. utilizados por el USDA (1971).

CUADRO N.º 3.6. Interpretación de resultados de pH (USDA 1971).

VALOR DEL pH	EVALUACION
< 4.5	Extremadamente ácido
4.5- 5.0	Muy fuertemente ácido
5.1- 5.5	Fuertemente ácido
5.6- 6.0	Medianamente ácido
6.1- 6.5	Ligeramente ácido
6.6- 7.3	Neutro
7.4- 7.8	Medianamente básico
7.9- 8.4	Moderadamente básico
8.5- 9.0	Ligeramente alcalino
9.1-10.0	Alcalino
> 10.0	Fuertemente alcalino

b) Relaciones con otras propiedades del suelo.

1. Movilidad de elementos del suelo.

El pH del suelo afecta a la movilidad de los diferentes elementos del suelo. En la Fig. 3.3. se recoge el gráfico debido a TRUOG en el que se muestra la evolución de la solubilidad en función del pH, modificado por LUCAS, R.E. et al (1970).

2. Desaturación del complejo adsorbente.

En principio no se puede afirmar que exista una relación universalmente válida entre el pH de un suelo y el porcentaje de saturación de bases. No obstante es posible inferir alguna información a partir de los valores de pH (Cuadro n.º 3.7).

CUADRO N.º 3.7 Algunas relaciones entre el pH y la saturación de bases.

pH	ESTADO DEL COMPLEJO ADSORBENTE	CATEGORIAS POSIBLES DE LOS SUELOS
3-3.5	Distrofia, desaturación	Algunos oxisoles y ultisoles Suelos de sulfatos ácidos.
4.0	$V \leq 10\%$	
7-8.5	Tendencia a la saturación	Suelos con carbonatos
11-12	Domina Na^+ y Mg^{2+}	Suelos alcalinos, sódicos

c) pH y taxonomía de suelos.

El valor del pH tiene interés para clasificar los diferentes tipos de humus, entre otros criterios.

En Soil Taxonomy (1960) se indica que, si bien en general el pH en KCl es más bajo que el pH en agua, en los horizontes óxicos, por el contrario, el pH en KCl es mayor que el pH al agua.

En la identificación de los materiales sulfurosos (Sulfidic materials) se utiliza un ensayo rápido de campo consistente en la comparación del pH del material antes y después de haberlo tratado con agua oxigenada.

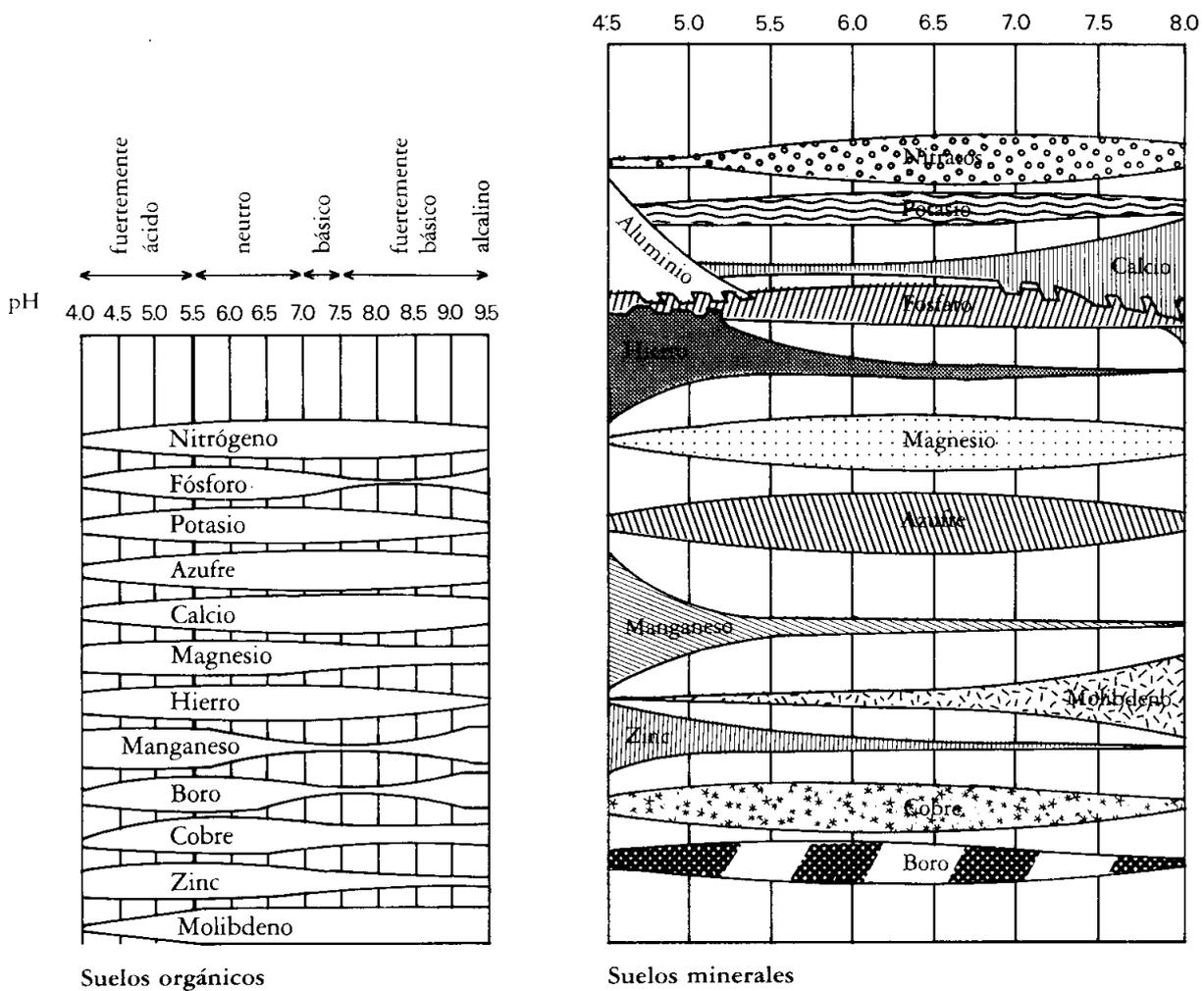


Figura n.º 3.3. Solubilidad de los distintos elementos en función del pH (LUCAS et al 1970).

Ejercicios de tutoría

1. Justificar por qué es superior a 7.0 el pH de un suelo rico en carbonatos.
2. ¿Qué indicaciones da el pH de un suelo medido en agua en relación con la cantidad de cal a aplicar para elevar dicho pH?
3. ¿Cómo interpretaría y qué decisiones tomaría si no consigue el calibrado del pH-metro con las dos soluciones tampón?
4. Uno de los electrodos de un pH-metro debe saturarse con KCl ¿cuál y por qué?
5. ¿Qué otras aplicaciones conoce de un pH-metro, qué otras determinaciones podría realizar con él?
6. Al realizar la medida del pH de un suelo en el laboratorio se han obtenido valores superiores a 9.0. Se desea verificar este resultado, para lo cual se procede del siguiente modo:
 - a. Se consulta con el prospector para recabar información acerca del estado de los cultivos.
 - b. Se consulta la descripción de campo, concretamente en lo referente a la estructura.
 - c. Se repite el análisis con diferentes tiempos hasta la lectura.
 - d. Se consultan los resultados referentes a carbonato cálcico equivalente y a carbonato magnésico. ¿Qué concordancias debe obtener y qué explicación propone para el caso en que el pH efectivo en campo sea inferior a 9.0?

Bibliografía

- BRADFIELD, R. (1923): «*The nature of the acidity of the colloidal clay of acid soils*». J. of the Am. Chem. Soc. 45, 11: 2669-2678.
- COLEMAN, N.T. (1952): «*A thermodynamic approach to the study of ion exchange*». Soil Sc. 74, 2: 115-125.
- COLEMAN, N.T. and W.G. THOMAS, (1964): «*Buffer curves of acid clays as affected by the presence of ferric iron and aluminium*». Soil Sci. Soc. of Am. Proc. 28,2: 187-190.
- Comisión de Métodos Oficiales de Análisis de Suelos y Aguas 162 pp. Ministerio de Agricultura 1975.
- HESSE, P.R. (1971): «*A textbook of Soil Chemical Analysis*». 520 pp. John Murray,
- LOVEDAY, J. (1974). «*Methods for Analysis of Irrigated Soils*». 208 pp. Commonwealth Agricultural Bureau.
- LOW, P.F. (1955). «*The role of aluminium in the titration of bentonite*». Soil Science Soc. of Am. Proc. 19,2: 135-139.
- LUCAS, R.E. et al (1970) in DONAHUE, R.L. and al (1977): «*Soils. An introduction to soils and plant growth*». 626 pp. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- METSON, A.J. (1961): «*Methods of Chemical Analysis for Soils Survey Samples*». 208 pp. New Zeland Department of Scientific and Industrial Research.
- OATES, K.M. and E.J. KAMPRATH (1983): «*Soil Acidity and Liming*». Soil Sci. Soc. Am. J. (47): 686-692.
- PAVER, H. and C.E. MARSHALL, (1934): «*The role of aluminium in the reaction of clays*». Chemistry and Ind. 750-760.
- SCHOFIELD, R.K. and TAYLOR, A.W. (1955): «*The measurement of Soil pH*». Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 19: 164-167

Objetivo

La prueba previa de salinidad tiene por objeto detectar si una de las causas de posibles problemas en los cultivos es el exceso de sales solubles en el suelo. Para diagnosticar si existe o no riesgo de daños por salinidad, se recurre a la medida de la conductividad eléctrica (C.E.) de un extracto de suelo.

En el caso de la prueba previa se trabaja con extractos diluidos que pueden prepararse de forma cómoda y rápida, de manera que el análisis puede realizarse sistemáticamente en todas las muestras que se reciban en un laboratorio.

Cada vez que en la prueba previa se detecte que el suelo está salinizado, habrá que profundizar el estudio acercándose más a las condiciones de campo, se preparará un extracto de pasta saturada en lugar de extractos más diluidos, para analizar en él cationes, aniones y C.E.

Fundamento

Principio del método

La presión osmótica de la solución del suelo es función del contenido de sales solubles de éste. A medida que aumenta la presión osmótica, la succión que deben ejercer las raíces para obtener agua va siendo cada vez mayor, hasta llegar un momento en que la planta no es capaz de extraer agua del suelo, produciéndose lo que se conoce como *sequía fisiológica*.

Las medidas de presión osmótica son difíciles de llevar a cabo por lo que no se han generalizado. El Laboratorio estadounidense de Riverside (RICHARDS, 1954) puso de manifiesto la correlación existente entre la presión osmótica y la conductividad eléctrica de la solución del suelo. A partir de este momento la detección de problemas debidos al exceso de sales solubles se ha visto muy facilitada.

La C.E. es la inversa de la resistividad o resistividad específica (ρ):

$$R = \rho \times \frac{l}{A}$$

donde, R = resistencia en Ohm

ρ = resistividad

l = longitud del conductor en cm

A = sección del conductor en cm²

En el caso de líquidos se suele emplear $1/\rho$:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A}$$

la ecuación de dimensiones de la conductividad es:

$$\left[\frac{1}{\rho} \right] = [\Omega^{-1}] \times [L^{-1}]$$

Las unidades clásicas de medida son el Ω^{-1}/cm , que se suele expresar como mho/cm , habiéndose normalizado la medida a 25°C . Esta unidad es demasiado grande, por lo que se usa el mmho/cm y el $\mu\text{mho}/\text{cm}$. El S.I. ha propuesto el empleo del Siemens (S) en lugar del mho, 1 dS/m equivale a 1 mmho/cm.

La C.E. se mide con el conductímetro que en esquema no es sino un puente de Wheatstone en el que una de las resistencias corresponde a la de la solución problema, mientras que otra es variable y permite igualar los potenciales A y B de forma que por el galvanómetro G no pase corriente (Fig. 4.1).

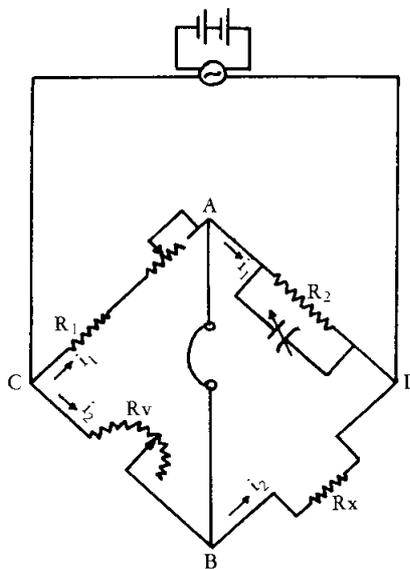


Fig. 4.1.- Esquema de un conductímetro.

$$V_A - V_B = i_1 \times R_1 - i_2 \times R_v = 0$$

$$V_A - V_B = i_1 \times R_2 - i_2 \times R_x = 0$$

de donde:

$$R_x = \frac{R_2}{R_1} \times R_v = \text{cte} \times R_v$$

Se puede construir la escala de medida de forma que dé directamente $1/R_x$, es decir, la conductividad.

Rango y sensibilidad

Con el presente ensayo no se pretende alcanzar más que una aproximación grosera, por lo que no tiene objeto hablar de sensibilidad. Los conductímetros corrientes permiten lecturas desde 0 a 1500 mmho/cm y de 0 a 500 $\mu\text{mho}/\text{cm}$.

Principales causas de error e interferencias.

En el Cuadro n.º 4.1. se indican las principales causas de error.

CUADRO N.º 4.1 Principales causas de error en la medida de la CE en extractos 1:5.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
1. Precipitación del carbonato cálcico.	1. Añadir una gota de hexametáfosfato sódico. Esta cantidad supone tan solo un aumento en sodio del orden de 0.5 ppm si se utiliza un hexametáfosfato de 0.1% y el extracto es 10 g en 50 ml.
2. Falta de calibrado del conductímetro.	2. Antes de iniciar la lectura se debe proceder al calibrado del conductímetro y entre lecturas comprobar que el calibrado se mantiene.
3. Contaminación de las muestras.	3. Lavar la célula de conductividad entre dos lecturas consecutivas.

CUADRO N.º 4.3. Reactivos para la prueba previa de salinidad.

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<ol style="list-style-type: none"> 1. Solución de cloruro potásico 0.05 M preparada: 3.725 g KCl. agua desm. c.s.p 1000 ml. 2. Soluciones de cloruro potásico 0.005 M y 0.0005 M, preparadas diluyendo la anterior. 3. Solución de hexametáfosfato sódico 0.1 % preparada en el siguiente orden: 0.1 g de hexametáfosfato sódico agua desmineralizada para disolver. agua c.s.p. 100 ml. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Solución saturada de yeso preparada: 5 g de yeso 1000 ml de agua desmineralizada.

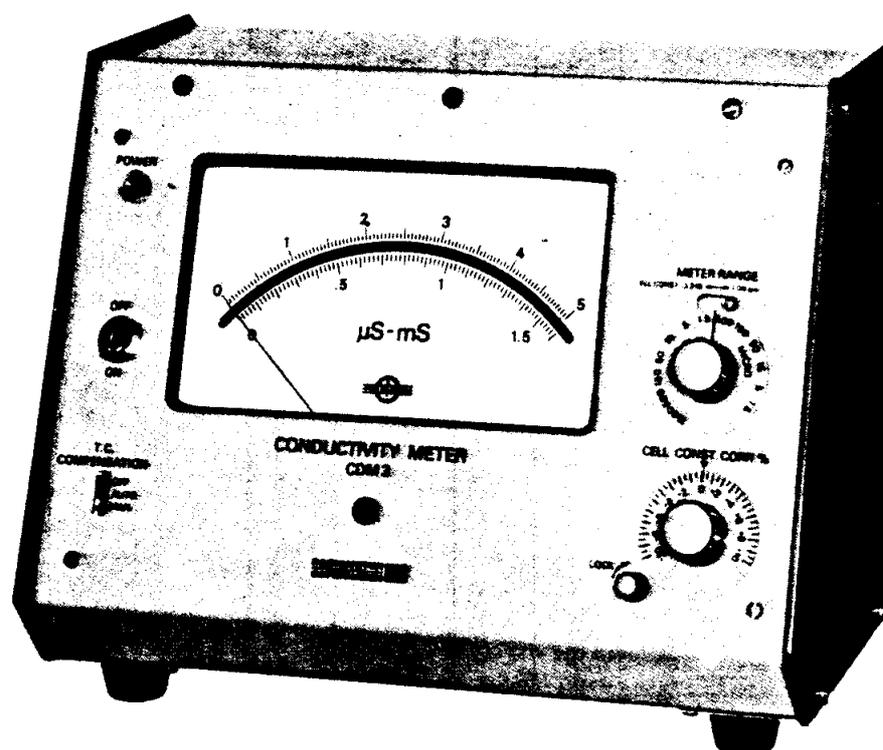


Figura n.º 4.2.-
Esquema del tablero
de mandos del
conductímetro
(Gentileza
Radiometer
Copenhagen).

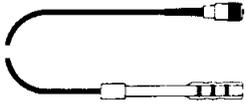
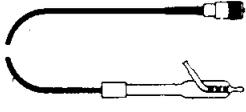
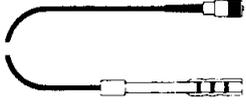
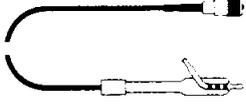
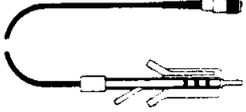
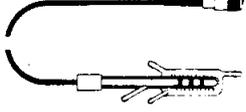
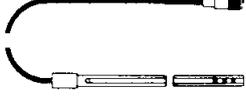
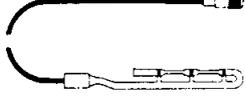
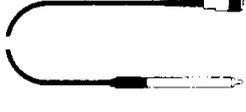
TIPO	Inmersión	Flujo y pipeta	Inmersión	Flujo y pipeta	Pipeta termostataza	Flujo termostatzado	Inmersión	Autocompen- sador de temperatura	Autocompen- sador de temperatura	Inmersión
Constante de célula	 1.0 cm ± 10%	 0.4 - 1.1 cm	 1.0 cm ± 10%	 0.316 cm ± 10%	 0.316 cm ± 10%	 0.316 cm ± 10%	 0.316 cm ± 10%	 5 cm + 20% - 0%	 0.05 cm + 0% - 50%	 100 cm
Temperatura máxima	100 °C	100 °C	100 °C	100 °C	100 °C	100 °C	90 °C	100 °C	100 °C	100 °C
Profundidad mínima de inmersión	55 mm		55 mm				35 mm			8 mm
Anchura máxima	19 mm		19 mm				10.5 mm	20 mm	20 mm	9.5 mm
Volumen mínimo de muestra		~ 0.6 ml			~ 1 ml	~ 3.5 ml			~ 1 ml	
Respuesta					99% < 25 sec.	99%: 10 ml/min. 99.9%: 5 ml/min.				
Aplicaciones	Medidas en macromuestras	Medidas continuas o micromedidas	Medidas en macromuestras	Medidas continuas o micromedidas	Medidas en micromuestras a temperatura constante	Medidas continuas a temperatura constante	Medidas en tubos de ensayo de pequeño diámetro	Conductividad específica entre 200 uS/cm y 20 mS/cm.	Conductividad específica por encima de 20 mS/cm.	Valoraciones conductimétricas
Platinizado	+									

Figura n.º 4.3.- Diversos tipos de células de conductividad. (Gentileza de Radiometer)

Método operatorio

En el Cuadro n.º 4.4. se indica el método operatorio usual.

CUADRO N.º 4.4 Método operatorio para la prueba previa de salinidad.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS						
<p>A. Preparación del extracto</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Pesar 10 g de muestra y pasar a un frasco de 100 ml. 2. Añadir 50 ml de agua desm. y tapar. 3. Agitar mecánicamente durante 30 minutos para que se equilibre la solución. 4. Dejar en reposo durante unos minutos. 5. Filtrar a través de un papel de filtro. 6. Añadir una gota de hexametáfosfato sódico del 0.1 % 7. Leer la conductividad, habiendo calibrado previamente el conductímetro. <p>B. Calibrado del conductímetro.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Conectar el conductímetro. 2. Medir la temperatura t °C de la solución standard. 3. Calcular la C.E. que debe marcar el conductímetro a la temperatura t °C. 4. Introducir la célula en la solución standard y calibrar de forma que la aguja pase a marcar la C.E. calculada antes. 5. Verificar el aparato utilizando otras soluciones standard. 6. Leer la C.E. de las soluciones. 	<ol style="list-style-type: none"> 3. Si no se dispone de agitador, agitación manual durante una hora con una frecuencia de 1 agitación de 1 minuto cada cuarto de hora. 5. En el caso de que el filtrado inicial esté turbio, desecharlo. <p>Las soluciones standards de cloruro potásico tienen las siguientes C.E. en mmho/cm. a 25 °C:</p> <table> <tbody> <tr> <td>0.05 M</td> <td>6.66</td> </tr> <tr> <td>0.005 M</td> <td>0.719</td> </tr> <tr> <td>0.0005 M</td> <td>0.074</td> </tr> </tbody> </table> <ol style="list-style-type: none"> 6. Si se desea realizar la corrección de temperatura, deberá medirse ésta. 	0.05 M	6.66	0.005 M	0.719	0.0005 M	0.074
0.05 M	6.66						
0.005 M	0.719						
0.0005 M	0.074						

Cálculos y expresión de los resultados

Por lo general, en la prueba previa de salinidad no se procede a corregir la temperatura, ya que se considera que es un ensayo aproximado. No obstante, si se desea referir la lectura a 25 °C, se procederá:

$$C.E._{25\text{ °C}} = C.E._t \cdot f_t$$

siendo

$C.E._{25\text{ °C}}$ = conductividad eléctrica a 25 °C

$C.E._t$ = conductividad eléctrica medida a la temperatura t °C

f_t = factor de corrección de temperatura (Cuadro n.º 11.11).

Los resultados se expresarán en mmho/cm o en μ mho/cm, o mejor en dS/m.

Interpretación de resultados y discusión

Se suele considerar que pueden existir problemas debido al exceso de sales si la salinidad del extracto 1:5 es superior a 0,2 mmho/cm. La gravedad del problema depende de la resistencia de los diferentes cultivos a la salinidad.

La prueba previa de salinidad da unas indicaciones muy pobres, de ahí que sólo pueda utilizarse como ensayo para diagnosticar un problema, sin que permita desentrañar la naturaleza de éste.

Para el estudio de la salinidad del suelo habrá que recurrir a otro enfoque, estudio del extracto de pasta saturada (Técnica 11).

Muchos son los autores que han pretendido hallar correlaciones entre las C.E. de diversos extractos de un mismo suelo, con el fin de ahorrar trabajo de laboratorio. En el Cuadro n.º 4.5 se recogen los datos que muestran la falta de uniformidad de los factores de conversión entre las conductividades eléctricas de los extractos 1/5 y de pasta saturada. Se estudiaron (PORTA et al. 1980) 76 muestras procedentes del Campo de Níjar (Almería).

CUADRO N.º 4.5 Los factores de conversión entre CE_s y $CE_{1/5}$ no tienen una validez universal: Ejemplo de factores de conversión obtenidos en muestras procedentes del Campo de Níjar (Almería).

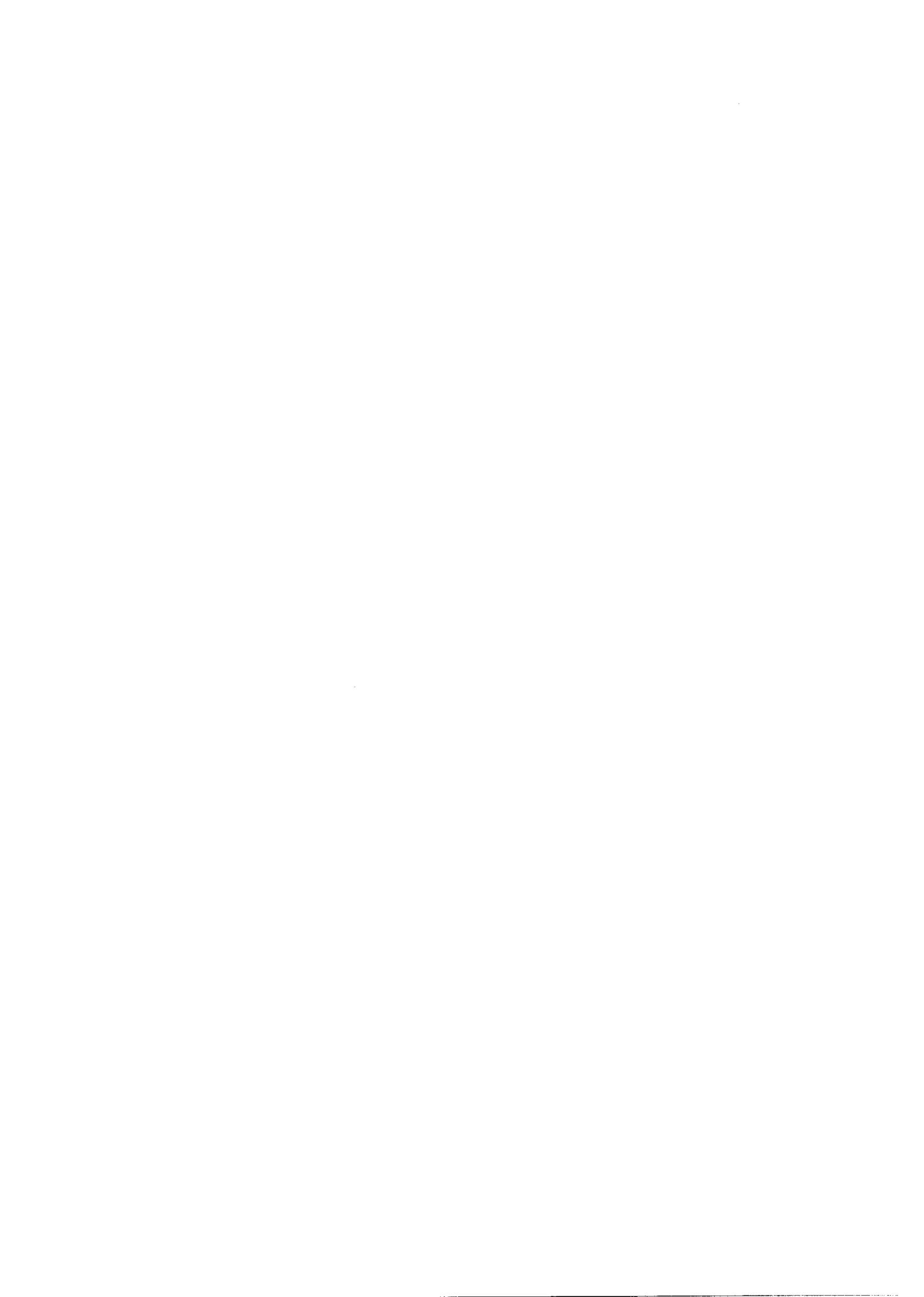
Profundidad	N.º muestras	Factor de conversión $CE_s/CE_{1:5}$	$\bar{X} \pm \sigma_{t 95\%}$
		\bar{X}	
enarenado	1	11.60	
0- 15	7	9.12	9.12 ± 3.98
0- 30	17	8.07	8.07 ± 5.42
15- 45	7	9.64	9.64 ± 4.97
30- 60	15	7.93	7.93 ± 3.77
45- 75	6	9.20	9.20 ± 6.00
60- 90	6	9.58	9.58 ± 5.27
75-105	6	10.40	10.40 ± 5.36
90-120	6	9.64	9.64 ± 4.10
105-135	5	10.50	10.50 ± 8.57
conjunto perfil	76	9.30	9.30 ± 2.76

Bibliografía

- Comisión de Métodos Oficiales de Suelos y Aguas (1975): «*Métodos Oficiales de Análisis*». Ministerio de Agricultura.
- PORTA, J. Marta LOPEZ ACEVEDO y R. DANES (1980) «*Los suelos del Campo de Níjar*». Caja Rural Provincial de Almería 93 pp.
- RICHARDS et al (1954): «*Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos*». 172 pp. Limusa. México.

**DETERMINACIONES DE
PROPIEDADES
FUNDAMENTALES**

III



Determinación de la materia orgánica

5

Objetivo

En el suelo el carbono puede hallarse de diferentes formas:

- compuestos inorgánicos (carbonatos, CO_2 , etc.).
- compuestos orgánicos, restos de animales y plantas más o menos transformados y los productos derivados de ellos, que constituyen el humus.
- forma elemental (carbón, grafito, etc.)

El conjunto de todas las formas bajo las que se presenta el C representa el *carbono total del suelo*. No obstante, el análisis que se suele realizar y los datos que corrientemente se manejan se refieren únicamente a la fracción oxidable, que sólo incluye los compuestos orgánicos a que se ha hecho mención anteriormente.

El interés de este análisis reside en:

- obtener una información indirecta acerca de las propiedades físicas del suelo, ya que la m.o. influye en la retención de agua, en la estructuración y aireación del suelo.
- interpretar aspectos relacionados con la nutrición de las plantas.
- poder llegar a conocer la relación C/N que da una indicación sobre la velocidad de mineralización de la m.o., es decir, de la actividad de los microorganismos del suelo.
- permitir aplicar determinados criterios taxonómicos.
- efectuar la corrección en los cálculos referentes a los análisis granulométricos, etc.

Fundamento

Principio del método

La determinación cuantitativa de la materia orgánica se realiza analizando el carbono orgánico.

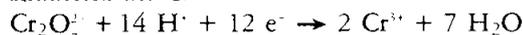
Los métodos de análisis para el carbono orgánico se basan en la oxidación de éste. Pueden agruparse en dos clases:

- *métodos por vía seca*, basados en la medida del CO_2 desprendido en una combustión. Su precisión es mayor que la de otros métodos.

— *métodos por vía húmeda*, basados en una oxidación parcial con un agente oxidante. El grado de oxidación logrado dependerá de las condiciones en que tenga lugar la reacción, con aporte de calor, o sin él. Este hecho hace necesaria la utilización de un factor estadístico, que correlacione el C oxidable determinado con la técnica de oxidación seguida y el C oxidable determinado por vía seca. Este factor no tiene un carácter universal.

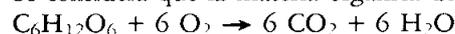
El método por *vía húmeda* se fundamenta en las siguientes reacciones:

a) *Reducción del Cr^{VI}*

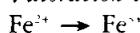


b) *Oxidación de la materia orgánica.*

Se considera que la materia orgánica del suelo se comporta como un hidrato de carbono (glucosa):



c) *Valoración del exceso de oxidante con una sal ferrosa*



Rango y sensibilidad

Este método es aplicable a tomas de muestra que contengan menos de 20 mg de C en valor absoluto.

La repetibilidad de los resultados es dudosa si el suelo contiene un porcentaje de m.o. superior al 15%.

La mínima cantidad de muestra pulverizada a tomar es de 0.0625 gramos, por debajo de este peso la repetibilidad de los resultados es baja (SOIGNET, 1972). En el caso de muestras muy ricas en m.o. es preferible duplicar la cantidad de dicromato potásico y ácido sulfúrico a disminuir excesivamente el peso de muestra.

La sensibilidad del método es de 0.3 a 0.8% de materia orgánica.

Principales causas de error e interferencias

En el Cuadro n.º 5.1. se recogen las principales causas de error del método así como las posibles interferencias y la forma de evitarlas.

CUADRO N.º 5.1 Principales causas de error e interferencias en la determinación volumétrica de la materia orgánica.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
1. Granulometría inadecuada de la muestra.	1. Pulverizar la muestra para que la toma analizada sea representativa.
2. Tiempo de ataque desigual para las muestras y el blanco.	2. Respetar escrupulosamente el tiempo de ataque indicado: 30 min.
3. Las sustancias oxidables (Mn ²⁺ y Fe ²⁺) presentes en el suelo pueden consumir parte del dicromato potásico, lo que falseará los resultados.	3. Difícil de eliminar. Dejar que las muestras se aireen convenientemente antes del análisis. La interferencia del ión Mn ²⁺ produce como máximo un error menor del 6%.
4. La presencia de hierro férrico frena el progreso de la reacción.	4. Añadir ácido ortofosfórico que presenta una acción complexante frente al hierro, o bien añadir fluoruro sódico cuya acción es análoga a la del ácido ortofosfórico.
5. El ión cloruro presente en el suelo puede oxidarse consumiendo parte del dicromato según la reacción: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Cl}^- + 14 \text{H}^+ \rightarrow 3\text{Cl}_2 + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	5. Precipitar los cloruros añadiendo sulfato de plata (se utiliza H ₂ SO ₄ que contenga sulfato de plata al 2%). Un contenido de Cl ⁻ del 1% causa un error del 0.1% de carbono orgánico, tan sólo.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
<p>6. El factor de Van BEMMELEN que se utiliza generalmente para pasar de carbono orgánico a m.o. es sumamente criticable, ya que está basado en la composición de la materia orgánica de suelos turbosos y no en la de los suelos corrientes (ROBINSON, 1960); en los suelos tropicales el % de C.O. en la m.o. oscila entre el 40 y el 53% (BEGHEIJN et al. 1971).</p> <p>7. Uso inadecuado del factor de recuperación del carbono orgánico.</p>	<p>6. Para trabajos de precisión deberá determinarse este factor en cada caso. Para análisis de rutina se suele aplicar: 1,72 si % C < 5.8% 2,00 si % C > 5.8%</p> <p>7. Usar el factor que corresponda según el tipo de ataque que haya tenido lugar.</p>

Método de análisis y tendencias actuales

Se utilizará el método de vía húmeda, con valoración manual.

En el momento actual a nivel mundial, se observan dos tendencias al organizar el análisis de la materia orgánica en laboratorios de serie:

- *métodos por vía seca*; se basan en una combustión de la muestra en un horno, recogida del CO₂ desprendido sobre una solución de sosa que se carbonata. El cambio de conductividad de la solución se traduce en una señal eléctrica que se registra.
Por comparación con la señal obtenida con una escala de patrones, se puede llegar a determinar el porcentaje de C. O. de la muestra.

Esta metodología presenta la ventaja de exigir muy poca preparación de la muestra, sin embargo, al ser equipos de elevado costo su uso no se ha generalizado (Figura n° 5.1).

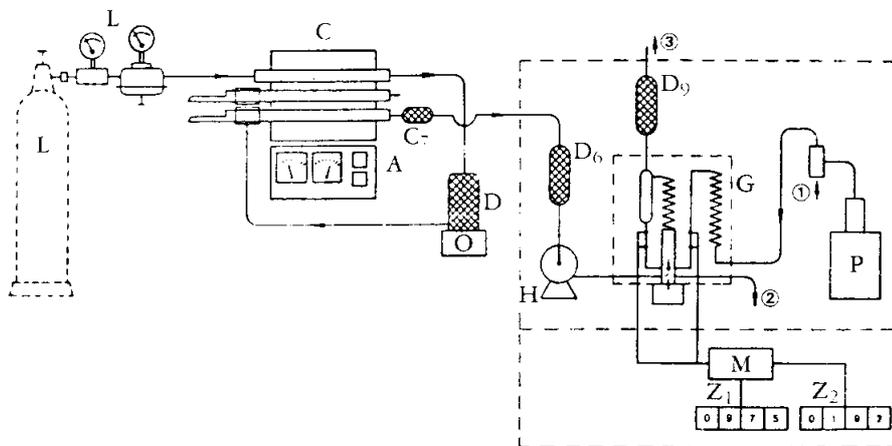


Figura n°. 5.1. Autoanalizador de carbono por el principio de la conductividad eléctrica diferencial (Gentileza de Carbmomat).

- *métodos por vía húmeda*: el fundamento es el que se ha expuesto anteriormente. La automatización consiste en substituir la valoración manual por una colorimetría directa de los iones Cr^{III} (coloración verdosa) que se forman por reducción de los iones Cr^{VI} y que son proporcionales a la cantidad de carbono oxidado. La lectura se hace a 590 nm, pudiendo automatizarse, ya sea trabajando en forma secuencial o bien en flujo continuo (autoanalizador).
La valoración manual también puede sustituirse por una determinación potenciométrica.

Equipo, instalaciones y material

Equipo e instalaciones

En el Cuadro n.º 5.2. se indica el equipo necesario. En cuanto a instalaciones se requiere una vitrina con extractor de gases.

Material

En el Cuadro n.º 5.2. se indica el material necesario, así como algunas alternativas.

Reactivos

En el Cuadro n.º 5.3. se indican los reactivos necesarios.

CUADRO N.º 5.2. Equipo y material necesario para la determinación volumétrica de la materia orgánica.

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
A. Equipo general. <ol style="list-style-type: none">1. Balanza analítica con una precisión de ± 0.1 mg.2. Agitador magnético con calefacción y núcleo magnético.	<ol style="list-style-type: none">2. Agitar manualmente y calentar con gas o resistencia eléctrica.
B. Material para realizar el análisis. <ol style="list-style-type: none">1. Molinillo de café.2. Recipiente de plástico con tapa, de unos 50 ml de capacidad, para conservar la muestra pulverizada.3. Espátula vibratoria.4. Matraz erlenmeyer de 300 ml de vidrio Pyrex.5. Dosificador automático a pistón rápido de 10 ml de capacidad y error inferior a ± 0.02.6. Dosificador para H_2SO_4 concentrado.7. Bureta con cero automático de 10 ml en 1/20.	<ol style="list-style-type: none">1. Mortero.3. Espátula.5. Pipeta de 10 ml de doble enrase (para el dicromato).6. Bureta (para el sulfúrico concentrado).7. Bureta de 10 ml de capacidad en 1/20 (para la sal ferrosa).
C. Material para preparar los reactivos. <ol style="list-style-type: none">1. Vaso de precipitado de 500 ml.2. Matraz aforado de 1000 ml.3. Embudo de vidrio de 10 mm de diámetro del vástago.4. Probeta de 25 ml.5. Vaso de precipitado de 100 ml.6. Matraz aforado de 100 ml.	<ol style="list-style-type: none">1. Material equivalente.

CUADRO N.º 5.3. Reactivos para la determinación volumétrica de la materia orgánica.

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>1. Dicromato potásico 1 N, preparado en matraz aforado de 1000 ml:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. desecar en estufa a 105 °C una noche 2. disolver 49.05 g de dicromato potásico (calentar ligeramente para favorecer la disolución) 3. agua desmineralizada c.s.p. 1000 ml. <p>2. Acido sulfúrico concentrado de $d = 1,84$ (concentración de sulfúrico no inferior al 96%).</p> <p>3. Sal de Mohr 0,5 N, preparada en matraz aforado de 1000 ml en el siguiente orden:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 196.1 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sal de Mohr) 2. 800 ml de agua desm. que contenga 20 ml de H_2SO_4, disolver la sal. 3. agua desm. c.s.p. 1000 ml. <p>4. Ortofenantrolina preparada en el siguiente orden:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 1.48 g de ortofenantrolina monohidratada 2. 0.7 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 3. disolver en agua desmineralizada 4. agua desmineralizada c.s.p. 100 ml (viraje de verde a rojo) <p>5. Acido fosfórico concentrado.</p>	<p>1. En el método colorimétrico resulta más adecuado el dicromato potásico del 8%.</p> <p>2. En el caso de que se tema la interferencia de cloruros añadir al ácido sulfúrico, sulfato de plata a razón de 20 g/l.</p> <p>3. El sulfúrico debe verterse en el agua. En el caso de no disponer de sal de Mohr puede utilizarse sulfato ferroso 0,5 N (verificar que esté en perfectas condiciones, color verde). Se preparará:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 140 g de $\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2. añadir agua dsmineralizada y disolver 3. 15 ml de H_2SO_4, dejar enfriar 4. agua desm. c.s.p. 1000 ml <p>4. También puede utilizarse difenilamina en solución sulfúrica, preparada en el siguiente orden:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 0.5 g de difenilamina 2. 20 ml de agua des. 3. 100 ml de ácido sulfúrico (viraje de pardo negrozco o violeta a verde). <p>5. Se puede substituir por NaF.</p>

Método operatorio

En el Cuadro n.º 5.4. se indica la secuencia de operaciones a realizar en el análisis.

En el Cuadro n.º 5.5. se presenta un modelo impreso para anotar los resultados.

Para tener en cuenta las condiciones experimentales de la oxidación se realiza un ensayo en blanco, repitiendo las operaciones del Cuadro n.º 5.4. pero sin muestra, es decir, a partir de 3, por lo que no es necesario conocer exactamente la normalidad de la solución de dicromato.

En el caso de que se tenga duda sobre si se ha superado ya el punto de viraje, se puede añadir una cantidad exactamente medida de dicromato potásico (0.5 ml por ejemplo) y proseguir luego la valoración, lo que evita tener que repetir todo el análisis.

CUADRO N.º 5.4. Método operatorio para la determinación volumétrica de la materia orgánica.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
1. Pulverizar en mortero o con molinillo de café unos 10 g de muestra seca, de forma que el polvo resultante pase por un tamiz de 0.2 mm.	1. El pulverizado de muestras formadas por materiales de diferentes densidades, tal como ocurre en las muestras de tierra, presenta problemas. Se puede producir una separación según densidades (caso de los morteros automáticos).
2. Pesarse entre 0.5 y 1 g de muestra (que contenga menos de 20 mg de C).	2. En muestras muy oscuras se pesará menor cantidad que en las claras. En los suelos con un contenido inferior a 1% m.o. se pesarán 2 g. Por debajo de 0.0625 g la repetibilidad del análisis no es buena.
3. Añadir con el dosificador de doble émbolo 10 ml de solución 1 N de dicromato potásico, imprimiendo un movimiento de giro al erlenmeyer para asegurar una mezcla íntima.	3. En el caso de carecer de dosificador de doble émbolo se puede utilizar una pipeta de 10 ml.
4. Añadir lentamente y agitando, 20 ml de ácido sulfúrico concentrado, con dosificador.	4. En caso de carecer de dosificador, se utilizará una bureta.
5. Agitar suavemente para asegurar el contacto íntimo de los reactivos con la muestra. Evitar que se adhieran partículas en las paredes del erlenmeyer fuera del contacto de la solución.	
6. Dejar el erlenmeyer en reposo durante 30 minutos.	6. A ser posible encima de una placa de amianto.
7. Añadir unos 100 ml de agua desmineralizada y dejar enfriar.	
8. Añadir 10 ml de ácido fosfórico concentrado.	8. Se puede sustituir el ácido fosfórico añadiendo con espátula unos 1.5 g de NaF.
9. Añadir 4 ó 5 gotas del indicador (ortofenantrolina).	9. El viraje es más nítido que con la difenilamina.
10. Valorar con la solución ferrosa, anotando el volumen gastado. (Viraje de verde a pardo rojizo).	10. Si la muestra tomó una coloración verdosa al añadir el dicromato y el ácido, o bien se reduce más del 80% del dicromato, se deberá repetir el análisis pesando menos muestra.
11. Hacer un ensayo en blanco.	

Cálculos y expresión de resultados

De acuerdo con el fundamento del método, la valoración por retroceso con la sal ferrosa permite determinar el exceso de dicromato potásico. Por diferencia se calcula el dicromato gastado, equivalente al carbono orgánico contenido en la muestra.

$$\% \text{ C orgánico} = (V_B - V_M) \text{ ml} \times N_{\text{Fe}} \frac{\text{meq}}{\text{ml}} \times \frac{12 \text{ mg C}}{4 \text{ meq C}} \times \frac{1}{p \text{ g suelo}} \times \frac{100 \text{ g suelo}}{100 \text{ g suelo}} \times \frac{1 \text{ g C}}{1000 \text{ mg C}} \times f$$

donde: V_B = volumen de sal ferrosa gastado en el ensayo en blanco.

V_M = volumen de sal ferrosa gastado con la muestra.

N_{Fe} = normalidad de la sal ferrosa.

p = peso de la muestra en g.

f = factor de recuperación (de acuerdo con la técnica operatoria seguida, en este caso su valor es 1.29).

CUADRO N.º 5.5. Información: MATERIA ORGANICA (Volumetría).

DICROMATO

NORMALIDAD:

VOLUMEN:

FECHA

ANALISTA

N.º	N.º REGISTRO	PESO MUESTRA P (g)	VALORACION SAL FERROSA V (ml)	COMPROBACION SAL DE MOHR BLANCO-MUESTRA	% C	% M.O.
1	BLANCO					
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10	STANDARD					
11						
12						
13						
14						
15						

El factor de recuperación f depende de la intensidad con que tenga lugar la oxidación del carbono orgánico. En el método empleado, sin aporte de calor, se supone una recuperación del 77% de carbono orgánico de la muestra.

En el Cuadro n.º 5.6 figuran los valores de f para otras técnicas operatorias posibles.

Para pasar de carbono orgánico a materia orgánica, se debe multiplicar por el factor de VAN BEMMELEN, deducido estadísticamente y que supone que la m.o. del suelo contiene un 58% de carbono orgánico.

$$\% \text{ m.o.} = \% \text{ C} \times 1.72$$

Los resultados se expresan como porcentaje de materia orgánica.

CUADRO N.º 5.6. Factores de recuperación del C orgánico según método de ataque.

METODO	% DE C DETERMINADO (C VIA HUMEDA/C VIA SECA)	FACTOR PROPUESTO
Walkley-Black sin aporte de calor	60 a 80%	1,66 a 1,25
Peech et al.	75%	1,33
Allison (M. Walk) sin aporte de calor.	59 a 74% bajos cont. 81 a 94% niveles altos.	1,69 a 1,35 1,23 a 1,06
Walkley-Black calentando	89%	1,12
W-B calentando según Chapman-Pratt	87%	1,15
ANNE (calentando)	97,6%	1,02

Interpretación de resultados y discusión

Desde un punto de vista taxonómico

La mayoría de sistemas de clasificación de suelos tienen en cuenta el porcentaje de materia orgánica como criterio taxonómico.

En la Clasificación propuesta por F.A.O., así como en Soil Taxonomy el dato de m.o. se relaciona con el de arcilla para definir los suelos minerales y distinguirlos de los orgánicos (Fig. 5.2.).

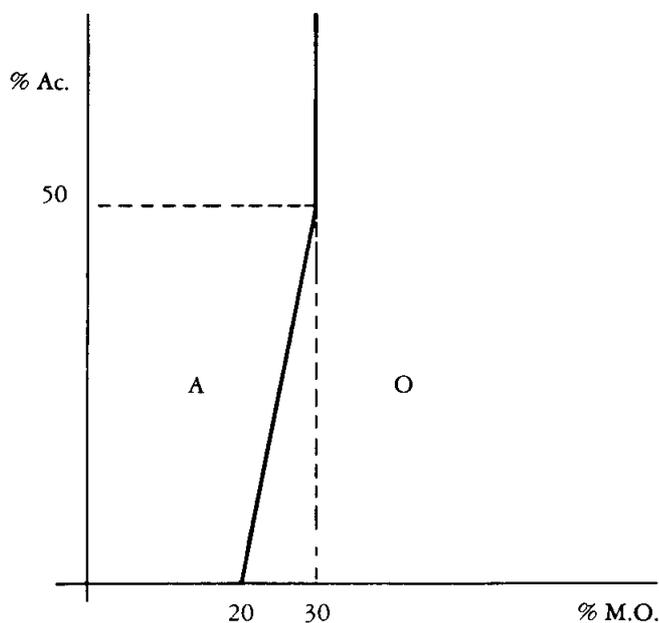


Fig. 5.2.- Suelos minerales y suelos orgánicos según Soil Taxonomy (1975).

Algunos epipedones también presentan exigencias en lo referente a contenido de m.o., así por ejemplo el mollico y el umbrico deben tener más del 1%.

En clasificaciones de humus se utiliza la relación C/N como criterio taxonómico, entre otros, para diferenciar los humus.

Desde un punto de vista agrícola

No existe un criterio objetivo para interpretar el contenido de m.o. de un suelo.

La denominación de un suelo en función de su nivel de m.o. depende mucho de los niveles medios de m.o. en los suelos de la zona donde se trabaja.

Por otro lado, el valor absoluto del contenido de m.o. da poca información, por lo que interesará relacionarlo con otras características del suelo. En general, el contenido de m.o. se interpreta relacionándolo con el de nitrógeno. La relación C/N de un suelo cultivado suele oscilar entre 11 ± 2 . En suelos forestales la relación C/N puede alcanzar un valor de hasta 40.

Un contenido bajo de m.o. será más preocupante en suelos de textura gruesa, ya que en ellos la mineralización de la m.o. es más intensa a igualdad de las demás condiciones.

Una vez fijado el nivel óptimo de m.o. que debe contener el suelo, de acuerdo con las características ecológicas de la zona, el valor actual determinado en el análisis se utilizará para establecer el balance húmico y calcular así los aportes a realizar.

Un contenido muy elevado de m.o. podrá relacionarse en algunos casos con problemas de hidromorfismo.

Ejercicios de tutoría

1. Sabiendo que los pesos atómicos de Cr = 52.01; O = 16; K = 39.1, determinar el peso de dicromato potásico necesario para preparar 1 litro y medio de una solución 1.8 N.
2. Justifique la acción del fluoruro sódico en la determinación de la materia orgánica.
3. Explique como afecta a los resultados aplicar el factor de recuperación de Walkley-Black sin aporte de calor, a un análisis realizado según la técnica de Anne: dicromato potásico del 8%, ácido sulfúrico concentrado, oxidación de 5 minutos contados desde que se inicia la ebullición.
¿Los resultados serán por exceso o por defecto, por qué?
4. Justificar por qué la determinación de la m.o. en un Aquept puede dar valores por exceso, sino se tiene en cuenta las características de esta categoría de suelos para evitarlo.
5. ¿Qué formas de carbono se determinan por un método por vía seca, cuáles son las posibles interferencias para conocer el contenido de m.o. del suelo?

Bibliografía

- BEGHEIJN, Th. and SCHUYLENBORGH, J. van (1971): «*Methods for the analysis of soils*». Wageningen.
- Comisión de Métodos Oficiales de Suelos y Aguas (1975): «*Métodos Oficiales de Análisis*». Ministerio de Agricultura.
- HESSE, P.R. (1971): «*A textbook of Soil Chemical Analysis*». 520 pp. John Murray.
- METSON A.J. (1961): «*Methods of Chemical Analysis for Soil Survey Samples*». 208 pp. New Zealand Department of Scientific and Industrial Research.
- SOIGNET (1972) Comunicación personal.
- S.C.S. (1975): «*Soil Taxonomy*». Agriculture Handbook n.º 436. U.S.D.A.

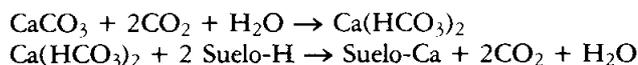
Determinación del carbonato cálcico equivalente

6

Objetivo

La determinación del carbonato cálcico equivalente en un suelo, tiene interés por su valor diagnóstico de diversas propiedades del suelo: estructura, actividad biológica, bloqueo de nutrientes, análisis granulométrico, etc. Sin embargo, el contenido total no da una idea exacta de la importancia que los carbonatos tienen en los procesos químicos del suelo. Por este motivo, en aquellos casos en que el análisis de carbonatos sea positivo y superior a una cifra que se suele fijar entre un 8 y un 10%, se deberá completar la información dada por el análisis de carbonatos totales con la referente a *caliza activa*.

La caliza activa se define como la fracción de carbonatos de tamaño inferior a 50 μm . Por su gran superficie relativa es fácilmente soluble en agua cargada de CO_2 .



La solución del suelo se enriquece en iones bicarbonato, lo que parece estar asociado a problemas de clorosis férrica. Además el complejo adsorbente se enriquece paulatinamente en calcio de cambio.

El conocer el contenido de carbonatos totales, también tiene interés desde un punto de vista taxonómico, para poder definir los horizontes *cálcico* y *petrocálcico* de acuerdo con los criterios del Soil Taxonomy System.

Fundamento

Principio del método

Al tratar con ácido clorhídrico un suelo que contenga carbonatos se desprende CO_2 , según la siguiente reacción:



Si dicha reacción se lleva a cabo en un dispositivo cerrado (calcímetro), a presión y temperatura constantes y no se desprenden otros gases, la medida del volumen de CO_2 desprendido permitirá calcular el contenido de carbonatos.

Rango y sensibilidad

Los calcímetros corrientes suelen estar graduados de 0 a 100 ml con subdivisiones de 0.2 en 0.2 ml. El límite inferior es el 0% y el superior el 100% de carbonatos, sin embargo este último no tiene por qué coincidir con el 100 de la escala.

Los calcímetros son aparatos muy sencillos pero poco precisos, su error de medida suele oscilar entre el 5 y el 10%, dependiendo del hermetismo del sistema y del rigor con que trabaje el operador.

Por ejemplo, para un contenido de 32,1% se ha determinado un intervalo de confianza de $32,1 \pm 2,5$ con 95% de probabilidad.

Principales causas de error e interferencias

Las principales causas de error se pueden deber a dos puntos:

- defectos operatorios
- interferencias de tipo químico.

En el Cuadro n.º 6.1 se recogen las principales causas de error y las posibles interferencias así como las observaciones a tener en cuenta en cada caso.

Método de análisis y tendencias actuales

El método que se utiliza es el del calcímetro de Bernard (Figura n.º 6.1.) por su sencillez, rapidez, y coste reducido.

La tendencia actual parece ser la de pasar a métodos más precisos basados en la medida del CO₂ desprendido. Este gas se recoge sobre una solución de hidróxido sódico que se carbonata. La variación de la conductividad eléctrica de la solución al carbonatarse da una medida del CO₂ desprendido, es decir del contenido de carbonatos de la muestra (Sistema Carmhograph 8, véase «Determinación de la materia orgánica», técnica número 5).

CUADRO N.º 6.1. Principales causas de error e interferencias en la determinación de carbonatos totales (calcímetro Bernard).

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
<p>A. Defectos operatorios.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Variación de temperatura en el interior del erlenmeyer durante un ensayo. 2. Variación de las condiciones de trabajo a lo largo de una serie de análisis (temperatura ambiente). 3. Falta de estanqueidad en las uniones del calcímetro. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. No tomar el erlenmeyer con la mano y menos por su base, asirlo con unas pinzas o con una tira de papel por el cuello, si se hace con la mano. 2. Intercalar en la serie muestras control. Hacer los cálculos con un blanco analizado en igualdad de condiciones que las muestras. 3. Verificar antes de iniciar los análisis. Las uniones deben hacerse con piezas de vidrio esmerilado, engrasadas.
<p>B. Interferencias de tipo químico.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Absorción de CO₂ en la solución del calcímetro. 2. Elevado contenido de materia orgánica en la muestra. 3. Elevado contenido de MnO₂ en la muestra. 4. Suelos con elevado contenido de carbonatos cálcico-magnésicos. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Cambiar la solución periódicamente cada vez que vire el indicador de la columna del rosa al amarillo. 2. Destruir previamente la materia orgánica por ataque con H₂O₂. 3. Atacar la muestra con un ácido que contenga un agente reductor, añadido inmediatamente antes del análisis. Así, 3 g de FeCl₂ · 4H₂O por cada 100 ml de HCl 1:1. 4. Utilizar un método específico para estos casos, ya que la reacción del MgCO₃ con el HCl es muy lenta.

Equipo, instalaciones y material

Equipo y Material

En el Cuadro n.º 6.2. se indica el equipo y material necesarios.

Reactivos

En el Cuadro n.º 6.3. se indican los reactivos necesarios, así como la forma de prepararlos.

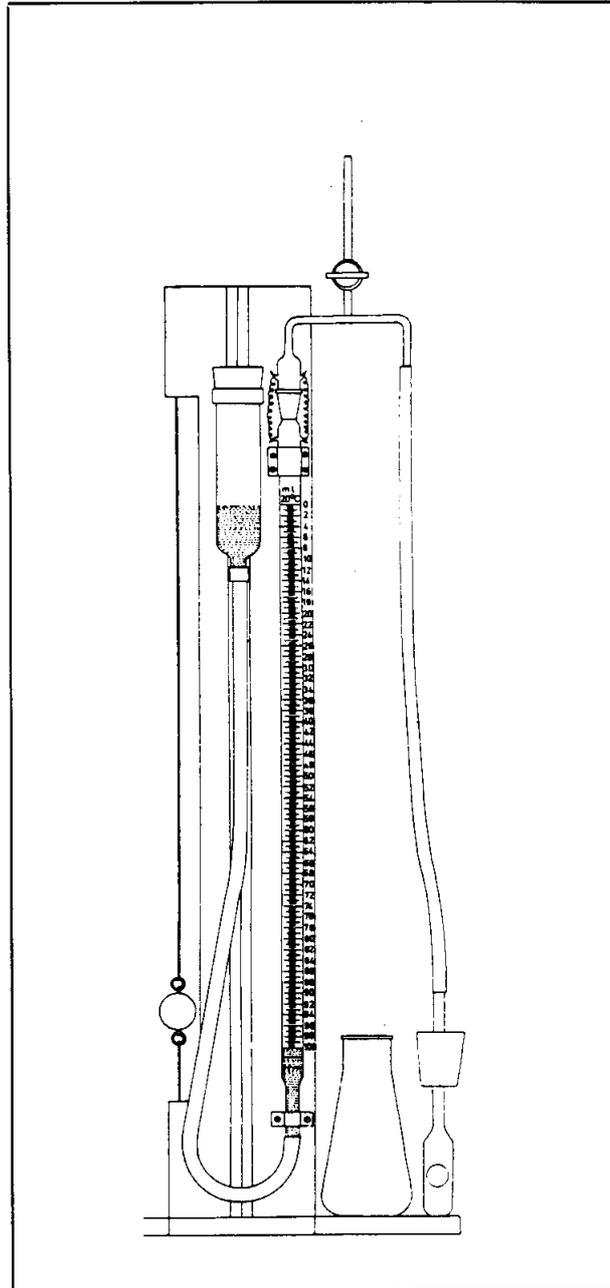


Figura n.º 6.1.- Esquema del calómetro de BERNARD.

CUADRO N.º 6.2. Equipo y material necesario para la determinación de carbonatos totales (calcímetro Bernard).

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
<p>A. Equipo general.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Balanza analítica con precisión de $\pm 0,1$ mg. 2. Agitador magnético con núcleo. <p>B. Equipo específico.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Calcímetro Bernard <p>C. Material para realizar el análisis</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Cápsula de porcelana para el ensayo previo. 2. Matraz erlenmeyer de 250-300 ml. 3. Espátula vibratoria. 4. Tubo de plástico de unos 10 ml de capacidad. 5. Pinzas de madera para sujetar el erlenmeyer durante el análisis. 6. Pinzas para introducir los tubos de plástico en los erlenmeyer. <p>D. Material para preparar los reactivos.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Probeta de 10 ml. 2. Matraz aforado de 100 ml. 3. Probeta de 50 ml. 4. Vaso de precipitado de 500 ml. 5. Probeta de 500 ml. 	<ol style="list-style-type: none"> 2. Agitar manualmente. 3. Espátula. 4. Tubos de cristal. 5. Sujetar el erlenmeyer por la boca con ayuda de una tira de papel.

CUADRO N.º 6.3 Reactivos para la determinación de carbonatos totales (calcímetro BERNARD).

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<ol style="list-style-type: none"> 1. Acido clorhídrico del 10% preparado en el siguiente orden: <ul style="list-style-type: none"> - 10 ml de HCl concentrado. - agua desmineralizada c.s.p. 100 ml. 2. Acido clorhídrico 1:1 preparado en el siguiente orden: <ul style="list-style-type: none"> - 50 ml de HCl concentrado. - agua desmineralizada c.s.p. 100 ml. 3. Solución para la columna manométrica del calcímetro preparada en el siguiente orden: <ul style="list-style-type: none"> - 100 g de NaCl. - 1 g de NaHCO_3. - 350 ml de agua. 	

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
▷ disolver y añadir: – unas gotas de rojo de metilo. – H ₂ SO ₄ diluido, agregándolo lentamente hasta reacción ácida. Agitar para eliminar el exceso de CO ₂ . 4. Carbonato cálcico p.a. perfectamente seco.	

Método operatorio

En el Cuadro n.º 6.4. se indica el método operatorio usual y las posibles alternativas.

En el Cuadro n.º 6.5. se presenta un modelo de impreso que puede ser útil para anotar los resultados.

CUADRO N.º 6.4. Método operatorio para la determinación de carbonatos totales (calcímetro Bernard).

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
1. Pulverizar la muestra seca en mortero o con molinillo de café. 2. Calibrado de calcímetro. El calibrado inicial se hará con CaCO ₃ puro, perfectamente seco y finamente pulverizado, menor de 100 mesh, pesando con aproximación de ± 0.1 mg las siguientes cantidades: – peso alrededor de 0.1 g. – peso alrededor de 0.2 g. – peso alrededor de 0.3 g. 3. Ensayo cualitativo previo. Tomar un poco de muestra en una cápsula y estimar el contenido de carbonatos según la efervescencia con unas gotas de ácido clorhídrico al 10%. 4. Ensayo con las muestras. Pesarse un peso p de muestra pulverizada (de 0.2 a 5 g según el ensayo cualitativo previo), colocar en un erlenmeyer de 300 ml. 5. Humedecer la muestra con unos ml de agua desmineralizada. 6. Colocar en el erlenmeyer un tubo de ensayo con unos 10 ml de ácido clorhídrico del 50%. 7. Conectar el erlenmeyer con la muestra y el tubo con clorhídrico al calcímetro, apretando bien el tapón de caucho. 8. Con la llave del calcímetro abierta para mantener en el interior del sistema la presión atmosférica, enrasar la bureta a cero moviendo el depósito del calcímetro a lo largo de la guía.	2. Antes de cada serie de medidas y al final de éstas se debe calibrar el aparato, ya que el volumen medido es función de la presión y de la temperatura. Este calibrado tiene por finalidad adecuar los cálculos a las lecturas de muestras, ya que para que el resultado sea correcto las lecturas L y L', obtenidas con las muestras y con el CaCO ₃ puro, deben ser del mismo orden de magnitud. 3. Este ensayo permite estimar la cantidad de muestra que es necesario pesar para realizar el análisis. 4. Todos los análisis de una misma serie deberán realizarse en erlenmeyer de idéntico volumen. 6. En el caso de que haya derrame o se observe la mínima efervescencia, repetir el análisis.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>9. Cerrar la llave.</p> <p>10. Inclinando el erlenmeyer, que se mantiene sujeto por la boca con unas pinzas, verter de forma progresiva el ácido sobre la muestra, agitando suavemente para favorecer el ataque. Mantener la presión interior igual a la atmosférica bajando el depósito a medida que va teniendo lugar la reacción.</p> <p>11. El final de la reacción se reconoce al quedar estacionario el líquido del calcímetro, se dejará de agitar, se igualarán los niveles de ambas ramas y se procederá a anotar la lectura L de la bureta, que corresponde al volumen de CO₂ desprendido.</p>	

Cálculos y expresión de resultados

Para hacer los cálculos se empleará, de las tres lecturas (L') con el carbonato cálcico puro, la *que más se acerca a la de la muestra*.

En el caso de que todas las lecturas correspondientes a carbonato cálcico puro difieran en ± 10 de la muestra *no se calculará* el resultado y se repetirá el análisis pesando una cantidad de muestra cuya lectura L sea comparable a una de las L'.

Los resultados se expresan en gramos de CaCO₃ en 100 g de muestra:

$$\% \text{ carbonatos totales} = \frac{L \text{ cm}^3 \text{ CO}_2 \text{ muestra}}{L' \text{ cm}^3 \text{ CO}_2 \text{ blanco}} \times \frac{p' \text{ g CaCO}_3}{p \text{ g muestra}} \times \frac{100 \text{ g suelo}}{100 \text{ g suelo}}$$

donde: L = lectura con la muestra.

L' = lectura con el CaCO₃ puro.

p = peso de muestra (g)

p' = peso de CaCO₃ (g)

Interpretación de resultados y discusión

Debe observarse que los resultados de pH y de carbonatos totales están relacionados, de forma que si el suelo es ácido no hay presencia de carbonatos, excepto si ha sido encalado recientemente.

Los carbonatos tienen una acción positiva sobre la estructuración del suelo y sobre la actividad microbiana. Un exceso de carbonatos puede crear problemas en la nutrición de las plantas por antagonismo con otros elementos.

La determinación de carbonatos totales tiene interés desde un punto de vista taxonómico (Soil Taxonomy System, 1975), ya que en ellas se basa la definición de los horizontes *cálcico* y *petrocálcico*.

Ejercicios de tutoría

1. Discutir qué limitaciones presenta el método de BERNARD en la determinación de los carbonatos totales de un suelo.
2. ¿En cuál de los niveles establecidos por GOLTERMAN situará el método del calcímetro?
3. Calcule en función del % de carbonatos el peso de muestra que debe tomarse, si la columna manométrica tiene una graduación hasta 150, para que la lectura resulte comparable a la del blanco, que con 0.5 g dio una lectura de 125.

CUADRO N.º 6.5 Información: CARBONATO CALCICO EQUIVALENTE

FECHA:

ANALISTA

N.º	REFERENCIA	PESO MUESTRA	LECTURA	% CaCO ₃
1	CaCO ₃	0,1___		
2	CaCO ₃	0,2___		
3	CaCO ₃	0,3___		
4	STANDARD			
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13	CaCO ₃			
14	STANDARD			
15				
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23				
24				

4. Representar la curva de distribución de carbonatos en función de la profundidad para los dos perfiles de acuerdo con los datos del cuadro adjunto.

MUESTRAS	PROFUNDIDAD	PESO MUESTRA	LECTURA	% CaCO ₃
1	0-20	0.9000	22.0	
2	20-60	1.0683	25.0	
3	60-90	0.3474	60.0	
1	0-20	0.3205	15.0	
2	20-55	0.3190	16.4	
3	>55	0.4380	21.2	
blanco 1	—	0.1	20.0	
blanco 2	—	0.3	70.0	

5. ¿Qué requisitos debe cumplir el líquido que lleva la columna manométrica del calcímetro?

Bibliografía

- Comisión de Métodos Oficiales de Suelos y Aguas (1975): «*Métodos Oficiales de Análisis*». Ministerio de Agricultura.
- DEMOLON, A. et LEROUX, D. (1952): «*Guide pour l'étude expérimental du sol*». 251 pp. Gauthier-Villars, Paris.
- ORSINI, L. (1975): «*Quelques méthodes d'analyse des sols utilisées en Agronomie*». Station Agronomique de l'Aisne. Laon.

Poder clorosante: Caliza activa y hierro extraíble

7

Objetivo

Ciertas plantas presentan amarilleamientos que de una forma genérica se denominan *clorosis*. Dado que muchas de estas clorosis se presentan en suelos calizos, a veces se habla de *clorosis caliza* y, en otros casos, por suponer que la enfermedad fisiológica que sufre la planta se debe a un bloqueo en la absorción o en la utilización del hierro se llama *clorosis férrica*.

Diversos autores franceses, HOUDAILLE *et al.* (1984), DEMOLON (1926), entre otros, se interesaron por el estudio de la velocidad de ataque de la caliza del suelo, con el fin de determinar su actividad. Pronto se vió que el contenido en carbonatos totales no constituye el factor determinante de la clorosis férrica.

La caliza puede entrar a formar parte de las diferentes fracciones granulométricas del suelo. No obstante, sólo las fracciones más finas, por ser las más activas químicamente, serán las que más interferirán el normal desarrollo de las plantas. Estas fracciones finas de caliza se acotan superiormente en 50 μm (DUCHAUFOR, 1972), fracción que recibe el nombre de *caliza activa*. Otros autores prefieren definir la caliza activa, atendiendo a criterios químicos, como la «fracción de la caliza total que reacciona con una solución de oxalato amónico N/5, después de una agitación de dos horas (C.E.S.O.C.A. 1972).

El objetivo de la presente técnica reside en determinar el contenido de caliza activa, para utilizarlo como índice en el diagnóstico de los riesgos de clorosis que puede suponer un determinado suelo para cultivos sensibles. Sin embargo, no hay que olvidar que puede haber otros factores desencadenantes de una clorosis, tales como la materia orgánica biodegradable, el contenido en agua del suelo, en concreto debido a lluvias en primaveras frías, la textura arcillosa, etc. (JUSTE *et al.* 1980).

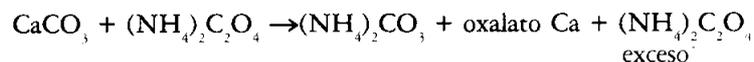
Por otro lado, el valor de la caliza activa no siempre resulta suficiente para evaluar los riesgos de clorosis férrica. Algunos autores han investigado y puesto de manifiesto que se obtienen mejores correlaciones haciendo intervenir, además de la caliza activa, el *hierro extraíble* con oxalato amónico, lo que llevó a JUSTE *et al.* (1972) a proponer un índice del poder clorosante (I.P.C.). Esta técnica, así como la propuesta por MORLAT *et al.* (1981) de extracción del hierro con EDTA o la de LINDSAY *et al.* (1979) que utiliza DTPA como extrantante del hierro, también serán objeto de atención, si bien siguen teniendo el inconveniente de no tomar en consideración todos los factores de medio que rigen el comportamiento de la planta.

Por último hay que indicar que algunas clorosis pueden ser provocadas por ataques de nemátodos, lo que viene a complicar más aun el problema (BELLO, 1985).

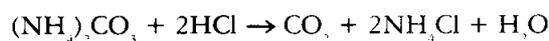
Fundamento

Principio del método de la caliza activa

El método clásico para determinar la caliza activa (DROUINEAU, 1953) se basa en que la caliza de tamaño fino reacciona con una solución de oxalato amónico, precipitando el calcio en forma de oxalato cálcico:



Si se sigue el método propuesto por NIJELSOHN *et al.* (1960), se valorará por calcimetría el carbonato amónico formado:



Este método substituye al original propuesto por DROUINEAU, que se basaba en la valoración con permanganato potásico (K Mn O_4) del exceso de oxalato amónico, previamente transformado en ácido oxálico, por acción del ácido sulfúrico.

Principio del método del hierro extraíble

El cálculo de los índices del poder clorosante se basa en la determinación del hierro extraído por medio de soluciones que presentan cierto poder complexante, oxalato amónico, EDTA, DTPA, etc. Este hierro, denominado *hierro fácilmente extraíble*, se determina por absorción atómica.

El índice definido por JUSTE *et al.* (1972) viene dado por la expresión:

$$\text{I.P.C.} = \frac{\text{caliza activa (\%)}}{(\text{Fe ext})^2 \text{ (ppm)}} \cdot 10^4$$

Rango y sensibilidad

La utilización del calcímetro de Bernard hace que la precisión del análisis no sea muy elevada. El error de medida suele hallarse entre un 5 y un 10% dependiendo del hermetismo del sistema y de la meticulosidad del operador.

Principales causas de error e interferencias

Las causas de error pueden ser debidas a:

- defectos operatorios.
- interferencias de tipo químico.

El método descrito evita algunas de las interferencias que presentaba el método de DROUINEAU, concretamente la debida a la presencia de m.o. que podía colorear el líquido, lo que dificultaba la valoración, si previamente no se aclaraba por acción de un precipitado gelatinoso de alúmina.

Por otro lado, la presencia de iones Ca^{2+} procedentes del yeso suponían una interferencia imposible de eliminar. En el Cuadro nº 7.1 se describen las principales causas de error del método elegido.

Método de análisis y tendencias actuales

El método de NIJELSOHN resulta más rápido que la modificación al método de DROUINEAU propuesta por GEHU-FRANCK (C.E.S.O.C.A. 1972). El método cuya utilización se propone es el aprobado como oficial por la Comisión de Métodos de Análisis del Ministerio de Agricultura.

Las tendencias actuales se orientan hacia la sustitución del calcímetro de Bernard por un aparato de mayor precisión, tipo Carmhograph (véase Determinación de carbonatos y de la materia orgánica). Por otro lado, dadas las críticas que ha recibido esta extracción como método para diagnosticar el riesgo de clorosis férrica, existe la tendencia a abandonarla, sustituyéndola o complementándola con la determinación del hierro extraíble. La metodología adoptada es la de la Estación Agronómica de Angers (Francia) basada en la extracción del hierro con EDTA (MORLAT *et al.* 1981).

CUADRO N.º 7.1 Principales causas de error e interferencias en la determinación de la caliza activa por el método de NIJELSOHN.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
<p>A. Defectos operatorios</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Actuaciones sobre la granulometría de la muestra, tales como pulverizado, etc. 2. Variación de temperatura en el interior del erlenmeyer durante el ensayo calcimétrico. 3. Variación de las condiciones de trabajo a lo largo de una serie de análisis (temperatura ambiente). 4. Falta de estanqueidad en las uniones del calcímetro. <p>B. Interferencias de tipo químico</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Absorción de CO₂ en la solución del calcímetro. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Realizar el análisis sobre muestra tamizada a 2 mm. 2. No tomar el erlenmeyer con la mano y menos por su base, asirlo con unas pinzas o con una tira de papel por el cuello, si se hace con la mano. 3. Intercalar en la serie muestras control. Hacer los cálculos con un ensayo en blanco analizado en igualdad de condiciones que las muestras. 4. Verificar el calcímetro antes de iniciar los análisis. Las uniones deben hacerse con piezas de vidrio esmerilados y engrasadas. <ol style="list-style-type: none"> 1. Renovar periódicamente la solución manométrica para que esté saturada de CO₂.

Equipo, instalaciones y material

Equipo e instalaciones

En el Cuadro n.º 7.2. se indica el equipo necesario. En cuanto a instalaciones no se requiere ninguna específica.

Material

En el Cuadro n.º 7.2. se indica el material necesario, así como algunas alternativas.

Reactivos

En el Cuadro n.º 7.3. se indican los reactivos necesarios.

CUADRO N.º 7.2 Material y equipo para la determinación de la caliza activa y del hierro extractible con EDTA.

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
<p>CALIZA ACTIVA</p> <p>A. Equipo general</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Balanza analítica con precisión de ± 1 mg. 2. Agitador mecánico. <p>B. Equipo específico</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Calcímetro. 	

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
<p>▷ C. Material para realizar el análisis</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Erlenmeyer de 500 ml con tapón esmerilado. 2. Embudo. 3. Erlenmeyer de 250-300 ml para el calcímetro. 4. Pinzas de madera para sujetar el erlenmeyer durante el ensayo. <p>D. Material para preparar los reactivos</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Matraz aforado de 1000 ml. 2. Matraz aforado de 100 ml. 3. Pipeta de 50 ml. 4. Vaso de precipitado de 1000 ml. <p>HIERRO EXTRAIBLE</p> <p>A. Equipo General</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Balanza analítica con precisión de ± 1 mg. 2. Granatario con precisión de ± 0.01 g. 3. Estufa con regulación de temperatura. 4. Desecador. 5. Agitador y núcleo magnético. 6. Mortero de ágata. 7. Tamiz de 250 μm. 8. Agitador rotatorio. 9. Centrifuga refrigerada con velocidad de hasta 1600 r.p.m. <p>B. Equipo Específico.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Espectrofotómetro de absorción atómica. <p>C. Material para realizar el análisis.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Espátula. 2. Tubos de centrifuga de 50 ml. 3. Recipientes con tapa de 50 ml de capacidad. 4. Pipetas de doble enrase de 5; 15; 20 y 30 ml. 5. Matraces aforados de 100 ml. <p>D. Material para preparar los reactivos.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Cristalizador de vidrio de unos 6 cm de \emptyset. 2. Vasos de precipitado de 100 y 500 ml. 3. Embudo de vidrio de unos 6 cm \emptyset. 4. Matraces aforados de 100 y 1000 ml. 5. Varilla de vidrio suficientemente larga para perforar la ampolla de la solución de 1000 ppm de Fe. 6. Pipeta de doble enrase de 10 ml. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Cualquier otro recipiente susceptible de ser agitado. 3. Probeta de 50 ml.

CUADRO N.º 7.3 Reactivos para la determinación de la caliza activa y del hierro extractible con EDTA.

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>A. CALIZA ACTIVA.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Acido clorhídrico 1:1 preparado en el siguiente orden: <ul style="list-style-type: none"> - 50 ml de HCl concentrado - agua desmineralizada c.s.p. 100 ml. 2. Solución de oxalato amónico 0,2 N preparado en el siguiente orden: <ul style="list-style-type: none"> - 14.212 g de oxalato amónico. - agua desmineralizada c.s.p. 1000 ml. 3. Carbonato cálcico p.a. perfectamente seco. 4. Solución para la columna manométrica del calcímetro preparada en el siguiente orden: <ul style="list-style-type: none"> - 100 g de NaCl - 1 g de Na HCO₃ - 350 ml de agua desmineralizada, disolver. - unas gotas de rojo de metilo - H₂SO₄ diluido, agregándolo lentamente hasta reacción ácida. - Agitar para eliminar el exceso de CO₂. <p>B. HIERRO EXTRAIBLE</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Solución de EDTA-Na₂ a pH 4.8. preparado en el siguiente orden: <ul style="list-style-type: none"> - desecar en estufa a 80 °C EDTA-Na₂ - dejar enfriar en desecador - pesar 7.445 g de EDTA-Na₂ - agua desmineralizada c.s.p. 1000 ml. 2. Solución madre de 1000 ppm de Fe. Diluir a 1000 ml una ampolla preparada que contenga 1 g de Fe. 3. Solución madre de 100 ppm de Fe. Preparada en el siguiente orden: <ul style="list-style-type: none"> - Verter en un vaso de forma aproximada más de 10 ml de la solución madre de 1000 ppm de Fe medido con la graduación del propio vaso. - Pipetear 10 ml de la solución de 1000 ppm de Fe y llevarlo a un marraz aforado de 100 ml. - Añadir agua desmineralizada c.s.p. 100 ml. Homogeneizar. 	<ul style="list-style-type: none"> - Debe evitarse contaminar la solución madre. Lo que sobre de la solución de 1000 ppm no debe recuperarse. - Utilizar pipeta de doble enrasedado.

Método operatorio

En el Cuadro n.º 7.4. se indica el método operatorio usual y las posibles alternativas para determinar la caliza activa y en el Cuadro n.º 7.5. el del hierro extractible.

CUADRO N.º 7.4 Método operatorio usual para la determinación de la caliza activa.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<ol style="list-style-type: none"> 1. Pesar entre 2.5 y 10 g de tierra fina, seca, con una precisión de ± 1 mg. 2. Pasar a un erlenmeyer, generalmente de 500 ml. 3. Añadir 250 ml de oxalato amónico, medidos con un matraz aforado y tapar. 4. Agitar durante 2 horas en agitador mecánico. 5. Filtrar sin recoger el filtrado inicial. 6. Calibrado del calcímetro. El calibrado inicial se hará con CaCO_3 puro, perfectamente seco, y finamente pulverizado, menor de 100 mesh, pesando con aproximación de ± 0.1 mg las siguientes cantidades: <ul style="list-style-type: none"> -peso alrededor de 0.1 g. -peso alrededor de 0.2 g. -peso alrededor de 0.3 g. 7. Pipetear 25 ml del filtrado y pasarlos a un erlenmeyer de 300 ml adecuado para lecturas en el calcímetro. 8. Colocar en el erlenmeyer un tubo de ensayo con unos 10 ml de ácido clorhídrico del 50%. 9. Conectar el erlenmeyer con la muestra y el tubo con clorhídrico al calcímetro, apretando bien el tapón de caucho. 10. Con la llave del calcímetro abierta para mantener en el interior del sistema la presión atmosférica, enrasar la bureta a cero moviendo el depósito del calcímetro a lo largo de la guía. 11. Cerrar la llave. 12. Inclinando el erlenmeyer, que se mantiene sujeto por la boca con unas pinzas, verter de forma progresiva el ácido sobre la muestra, agitando suavemente para favorecer el ataque. Mantener la presión interior igual a la atmosférica bajando el depósito a medida que va teniendo lugar la reacción. 13. El final de la reacción se reconoce al quedar estacionario el líquido del calcímetro. Se dejará de agitar, se igualarán los niveles de ambas ramas y se procederá a anotar la lectura V de la columna manométrica, que corresponde al volumen de CO_2 desprendido. 	<ol style="list-style-type: none"> 6. Antes de cada serie de medidas y al final de éstas se debe calibrar el aparato, ya que el volumen medido es función de la presión y de la temperatura. Este calibrado tiene por finalidad adecuar los cálculos a las lecturas de muestras, ya que para que el resultado sea correcto las lecturas V y V', obtenidas con las muestras y con el CaCO_3 puro, deben ser del mismo orden de magnitud. 8. En el caso de que haya derrame o se observe la mínima efervescencia, repetir el análisis.

CUADRO N.º 7.5 Método operatorio para determinar el hierro extractible con una solución de EDTA (sal disódica) a pH 4.8.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>A. Extracción del hierro.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Pulverizar la muestra seca al aire en mortero de ágata hasta que toda ella pase por un tamiz de 250 μm. 2. Pesar 500 mg de muestra en tubo de centrifuga de 50 ml. 3. Añadir 40 ml de solución de EDTA y tapar. 4. Agitar 30 minutos en agitador rotatorio. 5. Quitar el tapón y centrifugar unos 20 minutos a 16000 r.p.m. 6. Recuperar el sobrenadante. 7. Hacer un ensayo en blanco. <p>B. Medida por absorción atómica del hierro extraído.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Preparar una escala de patrones de 0; 5; 15 y 30 ppm de Fe de la siguiente manera: <ul style="list-style-type: none"> – Pipetear 0; 5; 15 y 30 ml de la solución de 100 ppm de Fe y llevarlos a matraces aforados de 100 ml. – Añadir 40 ml de la solución de extracción (EDTA) – Añadir agua desmineralizada c.s.p. 100 ml. Homogeneizar. 2. Calibrar el aparato de AA con la escala de patrones preparada trabajando en concentraciones. 3. Leer el Fe extraído directamente en el extracto obtenido en el punto 6 del apartado A. 	<ol style="list-style-type: none"> 3. Utilizar pipeta de doble enrase. <ol style="list-style-type: none"> 1. Los valores de la escala de patrones a preparar depende del equipo de AA que se emplee. <ul style="list-style-type: none"> – Utilizar pipetas de doble enrase. – Utilizar pipeta de doble enrase. 2. Según el equipo utilizado habrá que proceder de distinta manera.

Cálculos y expresión de los resultados

a) Contenido en caliza activa.

De acuerdo con el método operatorio, el contenido de caliza activa, que se suele expresar referido a 1000 g de suelo, vendrá dado por:

$$\% \text{ caliza activa} = \frac{P' \text{ g CaCO}_3}{V' \text{ cc}} \times \frac{V \text{ cc}}{25} \times \frac{250}{P \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g suelo}}{1000 \text{ g suelo}}$$

donde: P' = peso de CaCO_3

V' = volumen de CO_2 desprendido con el CaCO_3

V = volumen de CO_2 desprendido en el análisis

P = peso de muestra

En el Cuadro n.º 7.6. figura un modelo de impreso para anotar los resultados de la caliza activa, a veces se denomina *índice de actividad*, cuyo valor varía entre 10 y 190, por lo general.

CUADRO N.º 7.6 Información: Caliza activa

FECHA:

Nº.	Nº REGISTRO	PESO MUESTRA g.	LECTURA CALCIMETRO	% CALIZA ACTIVA
1	CaCO ₃	0,1___		
2	CaCO ₃	0,2___		
3	CaCO ₃	0,3___		
4	STANDARD			
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15	STANDARD			
16				
17				
18				
19				
20				

Volumen pipeteado = 25 cc.

b) *Contenido en hierro extraíble (EDTA).*

De acuerdo con el método operatorio, el contenido del suelo en hierro extraíble con EDTA vendrá dado por:

$$\text{ppm Fe} = \frac{(L_m - L_b) \text{ mg Fe}}{1000 \text{ ml sol. extracción}} \times \frac{40 \text{ ml sol. extracción}}{P \text{ g muestra}} \times \frac{1000 \text{ g muestra}}{1 \text{ Kg muestra}} = \frac{(L_m - L_b) \times 40}{P}$$

siendo $(L_m - L_b)$ = ppm de Fe de la solución de extracción después de haber descontado las ppm de Fe obtenidas en el ensayo en blanco (al haber trabajado en concentraciones las lecturas que se obtienen en el aparato dan directamente ppm).

P = peso de muestra en g

Interpretación de resultados y discusión

Caliza activa e índice de actividad

Los cultivos más sensibles a la presencia de caliza activa en el suelo son la viña, melocotonero, cítricos, etc.

No existe acuerdo entre los diferentes autores acerca del significado del índice «caliza activa» y de cómo interpretar estos resultados, dado que la clorosis férrica no sólo depende de la caliza activa sino también de otros factores ecológicos y a veces, puede deberse a ataques de nemátodos.

En el Cuadro n° 7.7 se recoge la escala de resistencia de los portainjertos comerciales de viñedo, para unas «condiciones de medio normales, sin que haya factores limitantes que lo perturben» (HIDALGO, 1969). Con un índice de actividad de 70 el espárrago suele presentar clorosis; un valor de 90 hace que los melocotoneros sobre franco estén cloróticos, llegando a morir si el índice es 100, con independencia de que estén sobre franco o sobre ciruelo (ANDRE, 1974).

CUADRO N.º 7.7 Escala de resistencia de los portainjertos comerciales de viñedo para unas condiciones de medio «normales» (HIDALGO, 1969)

PORTAINJERTOS	% CALIZA ACTIVA
Riparia Gloria	0-6
3.306 Couderc: Riparia Tomentosa X Rupestris Martin	0-11
3.309 Couderc: Riparia X Rupestris	0-11
44-53 Malegue: (Cordifolia X Rupestris Lot) X (Rupestris X Riparia Grand Glabre)	0-11
101-14 Millardet-Grasset: Riparia Gloria Montpellier X Rupestris	0-11
19.617 Castel: (Mourviedro X Rupestris) X Riparia Martineau	0-11
Rupestris de Lot	0-14
31 Richter: Berlandieri Resseguier núm. 2 X Novo Mexicana	0-14
57 Richter: Berlandieri Resseguier núm. 1 X Rupestris Martin	0-17
99 Richter: Berlandieri des Sorres X Rupestris Lot	0-17
110 Richter: Berlandieri Resseguier n.º 2 X Rupestris Martin	0-17
420 A Millardet-Grasset: Berlandieri X Riparia	0-20
5 B B Teleki-Köber: Berlandieri X Riparia	0-20
8 B Teleki: Belandieri X Riparia	0-30
150-15 Malegue: Berlandieri X (Aramon X Rupestris núm. 1 Gauzin)	0-30
161-49 Couderc: Riparia X Berlandieri	0-40
333 Escuela Montpellier: Cabernet Sauvignon X Berlandieri	0-40
41 B Millardet-Grasset: Chasselas X Berlandieri	0-40

Índice de poder clorosante de JUSTE et al. (1972)

A pesar de las limitaciones, el índice de poder clorosante propuesto por JUSTE et al. (1972), ha sido utilizado para establecer umbrales de resistencia para portainjertos de viñedo (Cuadro n.º 7.8).

CUADRO N.º 7.8 Patrones de viñedo: Caliza activa e índice de poder clorosante.

INDICE DE PODER CLOROSANTE (JUSTE et al. 1972)	CALIZA ACTIVA %	PORTAINJERTOS
0- 2	0- 4	Vialla
0- 5	0- 6	Riparia Gloire
0-10	0-11	3309, 101-14
0-20	0-14	Rupestris de Lot
0-30	0-17	SO ₄ , 99R, 110R, 1103P
0-40	0-21	420A, 5BB
0-60	0-25	161-49, 140Ru
> 60	0-40	41B, 333EM

Poder clorosante: Hierro extraído con EDTA (MORLAT et al. 1981)

Existe poca bibliografía sobre este nuevo índice del poder clorosante, en el Cuadro n.º 7.9 se aportan algunos datos referidos a patrones de viñedo.

CUADRO N.º 7.9 Portainjertos en viñedo y poder clorosante. (Station Agronomique d'Angers, 1985).

INDICE DE PODER CLOROSANTE	PORTAINJERTOS	EFEECTO
0- 3	3309 - Riparia 101 - 14	No o débilmente clorosante
3- 5	Rupestris, SO ₄ 99R - 5BB	Débil a moderadamente clorosante
5-10	41B - 161 - 49 333 EM	Moderadamente clorosante
10-15	Fercal	Fuertemente clorosante
> 15		Muy fuertemente clorosante

Ejercicios de tutoría

1. Discutir la aplicabilidad del método propuesto por *Drouineau* para la determinación de la caliza activa de un suelo con horizonte gypico.

2. Al leer el mapa de suelos de una comarca se observan las siguientes unidades taxonómicas: Typic Dystrochrept, Calcixerollic Xerochrept, Typic Palexeralf, indicar en cuáles de ellas es esperable que se presenten problemas de clorosis férrica.

Bibliografía

- ATKINSON, D. et al. (1980): «*Mineral nutrition of fruit trees*». Butterworths. Ed. London, 435 pp.
- BELLO, A. (1985): Comunicación personal.
- CARPENA, O. et al. (1968): «*Técnica de muestreo foliar en albaricoquero y melocotonero*». II Col. Europeo y Mediterráneo. Control de la fertil. plantas cult. Sevilla.
- C.E.S.O.C.A. (1972) «*Travaux pratiques*». Université de Bordeaux II.
- COMISION METODOS OFICIALES (1974) «*Métodos Oficiales de Análisis: Suelos y Aguas*». Ministerio de Agricultura de España. Madrid.
- DROUINEAU, G. (1952) «*Guide pour l'étude expérimentale du sol*». Paris.
- GEHU-FRANCK «*Méthode Drouineau modifié*». Bull. Sté. Botanique de France, 106:209.
- HOUDAILLE, F. et M. SEMICHON (1894): «*Chlorose et calcaire*». Rev. Vit. 345-347.
- JUSTE, C et R. POUGET (1972): «*Appréciation du pouvoir chlorosant des sols par un nouvel indice faisant intervenir le calcaire actif et le fer facilement extractible. Application au choix des portogreffes de la vigne*». C.R. Acad. Agric. Fr. 58; 352-364.
- JUSTE, C. et R. POUGET (1980) «*Rôle de certains caractéristiques du sol sur la sensibilité des plantes à la chlorose*». Bull. AFES 1: 37-44.
- LINDSAY, W.L. and W.A. NORWELL (1978): «*Development of a DPTA soil test for zinc, iron, manganese and copper*» Soil Sci. Soc. Am. J., 42: 421-428.
- MORLAT et CORUBE (1981) «*Caratérisation de quelques composantes du potentiel chlorosant des différents milieux carbonatés dans le vignoble du Val de Loire*». Connaissance de la Vigne et du Vin. 4: 229-245.
- NIJELSOHN, L. y PIZARRO, O.C. (1960) «*Un procedimiento para la determinación del calcáreo activo en suelos orgánico-yesosos*». Bol. Tec. 2. Prov. Agropecuario.
- VIRO, P.J. (1955): «*Use of ethylendiamine tetracetic acid in soil analysis experimental*». Soil Sc. 79: 459-465.

Objetivo

La presencia del yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en el suelo puede afectar a dos niveles diferentes:

– a nivel agronómico, debido al especial comportamiento de este mineral. Es poco soluble, pero lo suficiente para que el Ca^{2+} puesto en solución cree problemas con el abonado fosfatado, en el sentido de provocar retrogradaciones.

Además, un exceso de yeso puede dificultar el paso de las raíces debido al endurecimiento excesivo de los horizontes gypsicos durante la estación seca.

La presencia de yeso evitará procesos de alcalinización en la mejora de suelos afectados por la salinidad.

– a nivel analítico, interesa detectar la presencia de esta sal para orientar adecuadamente determinados análisis: concretamente todas las desecaciones deberán realizarse a menos de $50\text{ }^\circ\text{C}$ para evitar la pérdida del agua de cristalización; los análisis granulométricos serán difíciles, presentándose frecuentemente floculaciones, etc.

Por estos motivos interesa disponer de un ensayo cualitativo para detectar la presencia de este componente en el suelo.

El análisis cuantitativo, más difícil de llevar a cabo, se realizará cuando se haya detectado el problema e interese profundizar más en él.

Fundamento

Principio del método

El método se funda en la precipitación del yeso en líquidos menos polares que el agua, por ejemplo en acetona.

Rango y sensibilidad

El método detecta la presencia de yeso cuando éste se halla en una cantidad de por lo menos 3 meq/l, lo que corresponde a 0.26 g de yeso/100 g de suelo si el extracto es 1/10.

La solución se satura de yeso para valores de alrededor de 30 meq/l, es decir unos 2.6 g de yeso/100 g de suelo, en ausencia de otras sales .

Equipo, instalaciones y material

En el Cuadro n.º 8.1. se indica el material necesario para este ensayo.

CUADRO N.º 8.1 Equipo y material necesario para la determinación cualitativa del yeso.

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL MÉTODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
<p>A. Equipo general.</p> <ol style="list-style-type: none">1. Balanza granatario con aproximación de ± 0.01 g.2. Agitador rotativo. <p>B. Material para realizar el análisis.</p> <ol style="list-style-type: none">1. Botella de 200 ml.2. Embudo de unos 6 cm de diámetro.3. Papel de filtro.4. Tubos de ensayo.	<ol style="list-style-type: none">2. Agitador y núcleo magnético.3. Centrifuga.

Método operatorio

En el Cuadro n.º 8.2. se indica el método operatorio usual.

CUADRO N.º 8.2 Método operatorio para la determinación cualitativa del yeso.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>A. Preparación del extracto.</p> <ol style="list-style-type: none">1. Pesar 10 g de muestra y pasarlos a una botella de 200 ml.2. Añadir 100 ml de agua desmineralizada.3. Agitar durante 30 minutos para que se equilibre la solución.4. Filtrar a través de papel de filtro. <p>B. Ensayo de yeso.</p> <ol style="list-style-type: none">1. Tomar 5 ml y pasarlos a un tubo de ensayo.2. Añadir 5 ml de acetona y mezclar.	<ol style="list-style-type: none">4. Centrifugar2. La aparición de un precipitado blanco indica la presencia de yeso.

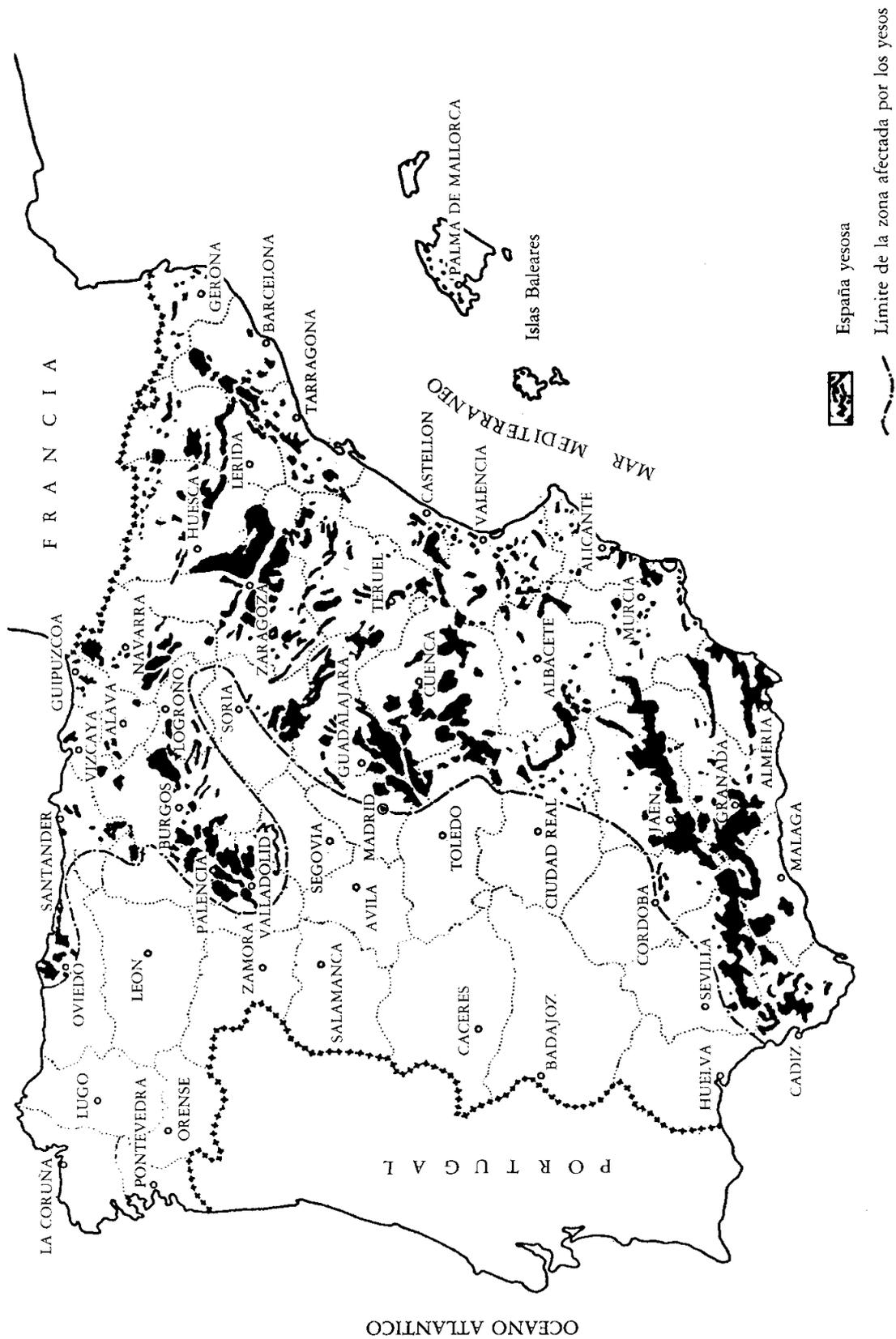


Figura n.º 8.1. Distribución esquemática de los terrenos yesíferos en España.
 (según F. MACAU VILAR y O. RIBA ARDERIU, 1962)

Interpretación de resultados y discusión

La presencia de yeso debe tenerse en cuenta en aquellos análisis en los que este mineral pueda ser causa de errores analíticos.

Dado que el dato obtenido es orientativo, para mayor precisión habrá que recurrir a métodos cuantitativos.

Bibliografía

TAMES, C. (1961): «*Prácticas de Laboratorio*». E.T.S.I.A. Cátedra de Edafología. Madrid.
RICHARDS, (1954, 1969): «*Saline and Alkali Soils*». Handbook n.º 60. 160 pp. USDA.

Determinación de la textura: ensayo de campo

9

Objetivo

La textura o granulometría del suelo expresa la proporción en que se encuentran las diferentes partículas atendiendo a su tamaño.

En el campo resulta de interés poder realizar un primer diagnóstico sobre la clase textural de cada horizonte. El interés de este ensayo previo es doble, por un lado poder caracterizar mejor el perfil, incluso llegando a una propuesta de clasificación y, de acuerdo con ella, realizar el muestreo y, por otro, tener algún criterio para verificar los resultados obtenidos en laboratorio.

En los suelos que presentan problemas en la determinación de la textura en laboratorio, por presencia de yeso, exceso de sales, etc. el dato de campo será especialmente valioso.

Fundamento

El ensayo previo se puede auxiliar con una lupa de campo que permite distinguir las fracciones gruesas, la importancia de los puentes de arcilla, los revestimientos, etc.

La cohesión entre partículas disminuye al aumentar el tamaño de los granos, de ahí que el resultado de amasar la muestra dé una indicación bastante precisa sobre la granulometría.

La **textura** puede definirse como la impresión táctil que se obtiene al hacer deslizar entre los dedos una muestra que se halle húmeda, en el «punto de adherencia».

En algunos casos el establecer una gradación relativa dentro del perfil puede resultar suficiente.

Todos estos criterios permiten realizar un diagnóstico de campo bastante preciso, de acuerdo con el entrenamiento previo del prospector.

Material

Este ensayo requiere disponer de un cuchillo de campo o espátula, agua desmineralizada y un triángulo de textura. (fig. 9.1.).

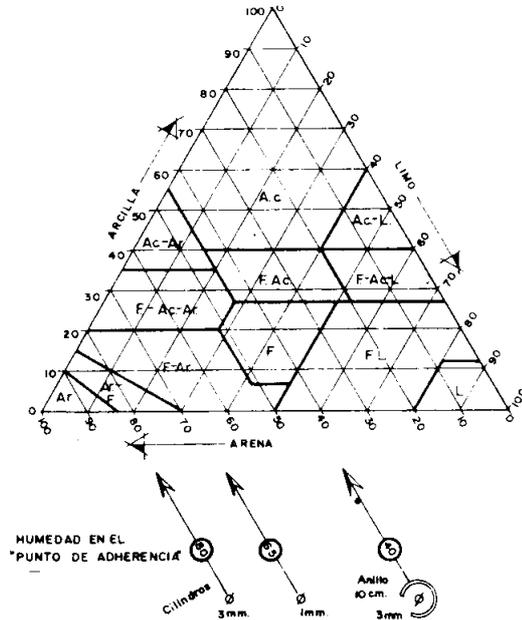


Fig. 9.1.-
Determinación de la
textura en ensayo
previo.

Método operatorio e interpretación de resultados

Impresión táctil

En el Cuadro 9.1 se indica la manera de operar.

CUADRO N.º 9.1 Método operatorio para determinar la textura en ensayo previo.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
1. Tomar una cantidad de muestra que pueda contener la palma de la mano.	1. En laboratorio se trabaja sobre una placa de vidrio, y con muestra tamizada a 2 mm.
2. Eliminar los elementos gruesos	
3. Humedecer hasta el punto de adherencia, mezclando con ayuda del cuchillo.	
4. Intentar hacer un cilindro de 3 mm de diámetro.	4. Si no se puede hacer, la muestra tiene más del 80% de arena (fig. 9.1.), no es plástica ni se pega cuando está húmeda. Es áspera.
5. Si el cilindro de 3 mm de Ø es posible, ensayar el de 1 mm de Ø.	5. Si el de 1 mm de Ø ya no es posible la muestra tiene entre un 65 y un 80% de arena.
6. Si el cilindro de 1 mm es posible, inténtese formar un anillo con el cilindro de 3 mm de Ø y 10 cm de longitud.	6. Si el anillo se agrieta la muestra tiene entre un 40 y un 65% de arena.
7. Si el anillo con el de 3 mm es posible, inténtese formar un anillo con el de 1 mm de Ø.	7. Si el anillo se agrieta la muestra tiene un predominio de limo; si el anillo es posible, en la muestra predomina la arcilla. Si predomina el limo es untuosa. Al humedecerla no es plástica y cuando se seca no se endurece tanto como la arcilla. La arcilla en seco forma agregados muy duros que no se rompen entre el pulgar y el índice. Cuando está húmeda es muy plástica, adherente entre los dedos.

Observación a la lupa

Los granos de arena se observan a simple vista. La lupa ayuda a precisar si se trata de arena gruesa o arena fina. Al humedecer la muestra no es plástica.

Los puentes de arcilla entre granos de arena dan una indicación de la importancia relativa de cada fracción.

Si se trata de arcilla es muy plástica al humedecerla, se adhiere a los dedos.

Resultados

Anotar en el Cuadro 9.2 los resultados de los ensayos realizados con las muestras test.

CUADRO N.º 9.2 Resultados del ensayo previo de textura.

MUESTRAS	1	2	3	4	5
CLASE TEXTURAL					
FRANCO-ARENOSA					
FRANCA					
FRANCA-LIMOSA					
ARCILLOSA					

Ejercicios de tutoría

1. ¿Qué influencia ejercen los elementos gruesos del suelo sobre la textura?
2. ¿Después de un estercolado importante cómo habrá variado la textura del epiedión?
3. ¿Un pase de rotovator afectará a la textura o a la estructura del suelo?
4. ¿La presencia de sodio en un endopedión $B_{2t,na}$ nátrico, afecta a la estructura o a la textura de este horizonte, por qué?
5. Al comparar el comportamiento de dos suelos de características análogas, situados en dos regiones lluviosas distintas, se observa que la respuesta a un programa de abonado potásico, con niveles suficientes de fósforo y nitrógeno, es diferente, cultivándose en ambos lo mismo. Proponer alguna explicación sobre la poca significación del análisis textural.

Bibliografía

- GAUCHER, G. (1971): «*El suelo y sus características agronómicas*». 647 pp. Omega, Barcelona.
- O'GRADY, L.J. (1980): «*Travaux de Laboratoire de Science du Sol*». Université Laval. Québec.
- TAMES, C. (1948): in ROQUERO, C. y J. PORTA, (1976): «*Agenda de Campo para trabajos edafológicos*». E.T.S.I. Agrónomos. U.P. Madrid.
- TAMES, C. y T. PERAL (1965): «*Ensayos rápidos semicuantitativos para caracterización de suelos con fines agrícolas*». INIA. Cuaderno n.º 104.



Granulometría por sedimentación discontinua. *Método de la pipeta*

10

Objetivo

Los componentes minerales del suelo pueden estudiarse atendiendo a diversos criterios, su tamaño, forma, composición química o mineralógica, manera de agregarse en unidades de mayor tamaño, etc.

La presente técnica tiene por objetivo determinar la composición elemental de una muestra de suelo, es decir, la distribución por tamaños de las partículas minerales individualizadas. El resultado (% en peso) expresa la composición granulométrica de la muestra.

El conocimiento de la textura de cada uno de los horizontes que constituyen un suelo tiene interés para interpretar el comportamiento del suelo frente al laboreo, en relación con el agua del suelo, desde un punto de vista taxonómico, etc. No obstante, en la mayoría de los casos, la importancia de la textura es de carácter indirecto permitiendo obtener información sobre otras propiedades del suelo.

Fundamento

Principio del método

Al plantear la realización de un análisis granulométrico hay que dar solución a una serie de cuestiones, tal como se indica en la fig. n.º 10.1

1. Destrucción de la materia orgánica

La existencia de complejos organominerales en el suelo obliga a destruir la materia orgánica para individualizar las partículas minerales.

Un pretratamiento con peróxido de hidrógeno permite esta destrucción, con un mínimo efecto sobre la fracción mineral.

2. Destrucción de carbonatos

Los carbonatos actúan como agentes agregantes al cementar partículas de menor tamaño.

El método internacional propone la destrucción de los carbonatos con ácido clorhídrico diluido o con una solución tamponada de acetato sódico a pH = 5,0.

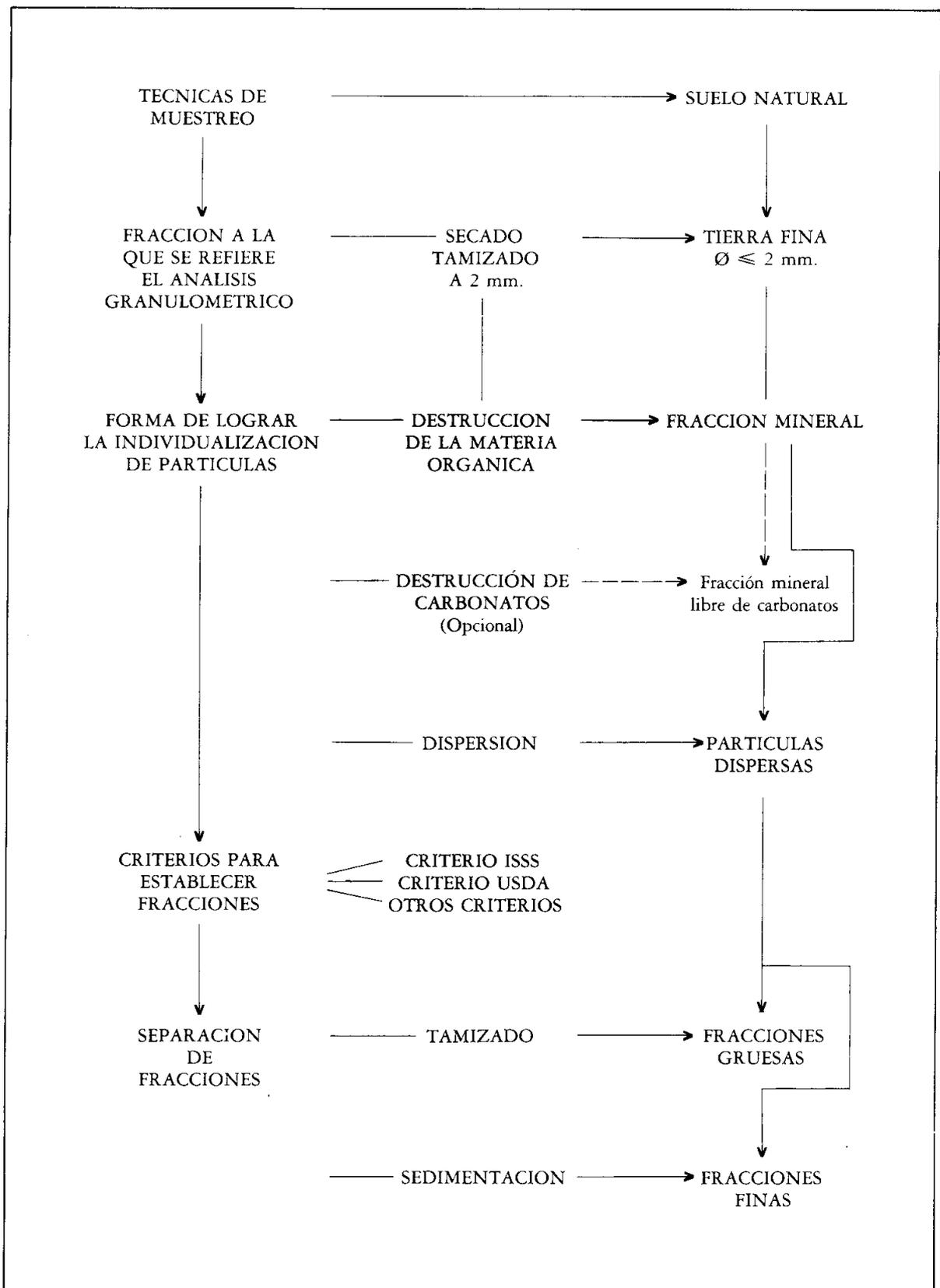


Fig. 10.1.— Aspectos generales del análisis granulométrico.

En España, debido a la abundancia de carbonatos en los suelos, se ha considerado que tiene mayor significación agronómica la textura sin destrucción de carbonatos. Por este motivo, en el método adoptado no se destruyen. Sin embargo, hay que destacar que con esta manera de proceder se pueden dar como pseudolimos partículas de arcilla cementadas por carbonatos. Este hecho puede explicar que no se cumpla la relación: % arcilla = $2.5 \times$ % agua a 15 bars que se ha propuesto para aquellos casos en que: % agua a 15 bars / % arcilla ≥ 0.6 (S.C.S. 1975).

En el caso en que el suelo contenga pseudoarenas o pseudolimos, reultantes de la cementación por carbonatos, hidróxidos de hierro o por geles, el ataque con clorhídrico diluido ataca estos agregados, no obstante, hay reactivos más específicos para casos concretos (Cuadro n.º 10.8).

3. *Dispersión*

Los suelos que contienen sales solubles o yeso presentan grandes problemas en la dispersión. La solución suele ser eliminar estos componentes, lo que hace más laborioso el análisis.

a) *Concentración de electrolitos*

La alta concentración de electrolitos provoca la floculación de los coloides. En suelos salinos habrá que prever la eliminación de las sales solubles. Para ello deben realizarse sucesivos lavados filtrando con ayuda de una célula de Chamberland, o bien centrifugando.

b) *Potencial electrocinético*

Con un potencial electrocinético bajo también se produce la floculación de coloides. Para lograr la dispersión hay que sustituir los cationes polivalentes de la doble capa por cationes monovalentes, litio o sodio, principalmente.

Los dispersantes químicos más generalizados son el hexametáfosfato sódico ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{24}$); tartrato sódico ($\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); oxalato sódico ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$); citrato sódico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$); amoníaco (NH_3); carbonato sódico (Na_2CO_3); hidróxido sódico (NaOH); pirofosfato sódico ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$); metafosfato sódico (NaPO_3), etc.

El dispersante a utilizar depende de las características químicas de la muestra.

En suelos con un poder de adsorción de aniones elevado no puede utilizarse el hexametáfosfato sódico.

El empleo de pirofosfato sódico no da resultado en el caso de suelos calizos.

El metafosfato o el hexametáfosfato sódico suele dar buenos resultados con suelos calizos al no disolver los carbonatos.

El calgón es el nombre con el que se comercializa una mezcla de NaPO_3 o $(\text{NaPO}_3)_6$ con suficiente cantidad de carbonato sódico para que el producto tenga un pH de 8.2.

En aquellos casos en los que la dispersión se hace para recuperar la arcilla para estudios mineralógicos la elección del dispersante es especialmente importante (Cuadro n.º 10.6.). Hay que prever pretratamientos; en algunos casos estos pretratamientos pueden presentar el riesgo de alterar o destruir fracciones (KUNZE, 1965; CAUVEL et al. 1967).

c) *Ultrasonidos*

La separación de partículas puede lograrse por métodos mecánicos, agitación con agua, trituración, ultrasonidos, etc.

WOOD et al. (1930) pusieron de manifiesto el interés de emplear los ultrasonidos en análisis granulométricos. Posteriormente el método se ha generalizado (STEPANOV et al. 1961) ya que permite una dispersión más completa que los dispersantes químicos.

No obstante, los ultrasonidos empleados sin las debidas precauciones pueden provocar la rotura de partículas minerales falseando los resultados del análisis.

El principal factor a controlar para una frecuencia dada es el tiempo de exposición a las ondas ultrasónicas, NERPIN (1965) indica que entre 60 y 180 min. se produjo el fraccionamiento de las partículas primarias, con el consiguiente aumento de la arcilla física, en un determinado ensayo.

El empleo de ultrasonidos en el análisis granulométrico obliga a calibrar previamente el equipo, en función de la fragilidad de las partículas y por comparación con dispersantes químicos.

4. Criterios para establecer fracciones

En la fracción mineral del suelo, cuyo diámetro aparente es inferior a 2 mm., hay que establecer los límites arbitrarios para separar las diferentes clases granulométricas.

Los criterios establecidos (fig. 10.2 y Cuadro n.º 10.1) han sido múltiples, KÖSTER (1966). Los más utilizados en Edafología son los propuestos por ATTERBERG, adoptados por la Sociedad Internacional de la Ciencia del Suelo (ISSS) en 1926; y los del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA).

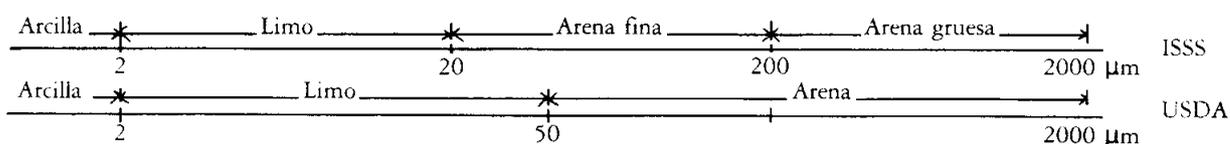


Fig. 10.2.- Fracciones granulométricas según los criterios ISSS y USDA.

El limo internacional se suele denominar limo fino, la fracción de 20 a 50 micras es el limo grueso y la suma de ambos es el limo USDA.

CUADRO N.º 10.1 Posibilidades al pedir un análisis granulométrico.

GRANULOMETRIA DENOMINACION	FRACCIONES	
	DENOMINACION	DIAMETROS APARENTES μm
USDA SIMPLE	Arena USDA Limo USDA Arcilla	$50 < \emptyset < 2000$ $2 < \emptyset < 50$ $\emptyset < 2$
USDA	Arena gruesa USDA Arena fina USDA Limo USDA Arcilla	$500 < \emptyset < 2000$ $50 < \emptyset < 500$ $2 < \emptyset < 50$ $\emptyset < 2$
USDA COMPLETA	Arena muy gruesa USDA Arena gruesa USDA sentido estricto Arena media USDA Arena fina USDA sentido estricto Arena muy fina USDA Limo USDA Arcilla	$1000 < \emptyset < 2000$ $500 < \emptyset < 1000$ $250 < \emptyset < 500$ $100 < \emptyset < 250$ $50 < \emptyset < 100$ $2 < \emptyset < 50$ $\emptyset < 2$
INTERNACIONAL SIMPLE	Arena ISSS Limo ISSS Arcilla	$20 < \emptyset < 2000$ $2 < \emptyset < 20$ $\emptyset < 2$
INTERNACIONAL COMPLETA	Arena gruesa ISSS Arena fina ISSS Limo ISSS Arcilla	$200 < \emptyset < 2000$ $20 < \emptyset < 200$ $2 < \emptyset < 20$ $\emptyset < 2$
EUROPEA COMPLETA	Arena gruesa EU Arena media EU Arena fina EU Limo grueso EU Limo medio EU Limo fino EU Arcilla gruesa EU Arcilla media EU Arcilla fina EU	$600 < \emptyset < 2000$ $200 < \emptyset < 600$ $60 < \emptyset < 200$ $20 < \emptyset < 60$ $6 < \emptyset < 20$ $2 < \emptyset < 6$ $0.6 < \emptyset < 2$ $0.2 < \emptyset < 0.6$ $\emptyset < 0.2$

5. Tamizado y sedimentación

Al término de la dispersión se procede a determinar el peso de las diferentes fracciones. Las arenas, gruesa y fina, así como el limo grueso pueden medirse por tamizado en húmedo.

Las fracciones de limo fino y arcilla deben medirse por sedimentación, ya que no existen tamices para estos tamaños.

La sedimentación puede ser discontinua (Pipeta Robinson), o continua (densímetro) o por levigación (aparato de Kopecky).

a) Tamizado

Los tamices a emplear dependerán de las fracciones que se pretendan establecer.

El Cuadro n.º 10.2 recoge las equivalencias entre tamices según las normas utilizadas en diversos países.

Los tamices para las arenas son metálicos. Los alambres suelen ser de bronce fosforado o de acero inoxidable. De 50 μm para abajo los tamices son de malla de nylon.

En Gran Bretaña y USA utilizan el «mesh» como unidad para referirse a la luz de un tamiz.

Los mesh de un tamiz designan el número de mallas (aberturas) por pulgada. Así un tamiz de 100 mesh tiene 100 mallas por pulgada. El Bureau Standard los ha normalizado con las equivalencias que se indican en la fig. 10.3, (HAUSENBUELLER, 1972): los 300 mesh corresponden al límite inferior de la arena.

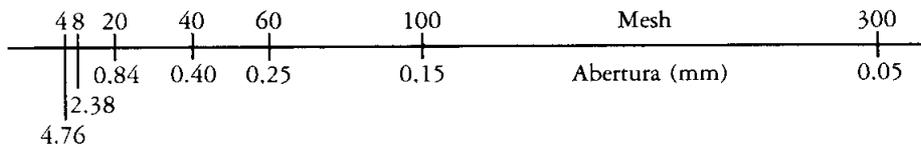


Fig. 10.3.—
Equivalencias entre
mesh y abertura del
tamiz en mm.

b) Sedimentación

1. Ley de STOKES

La presente técnica se centrará en la sedimentación discontinua (pipeta Robinson). Consiste en tomar alícuotas de la suspensión dispersa, a diferentes tiempos y profundidades, de acuerdo con la ley de STOKES.

STOKES (1851) estudió la sedimentación de partículas esféricas en un medio viscoso y formuló la ley que lleva su nombre. La resistencia ofrecida por un líquido a la caída de una partícula esférica rígida varía con la circunferencia de la esfera y no con su superficie, es además proporcional a la viscosidad (η) y a tres veces la velocidad de caída (V). La fuerza de caída es proporcional al peso de la partícula y, consecuentemente a su volumen; a la diferencia de densidades de la partícula (d_1) y del líquido (d_2) y a la aceleración de la gravedad (g):

$$\begin{aligned} \text{fuerza de caída} &= \frac{4}{3} \pi r^3 (d_1 - d_2) g \\ \text{resistencia a la caída} &= 2 \pi r \eta 3V \end{aligned}$$

En una sedimentación en régimen laminar

$$V = \frac{2}{9} \frac{r^2 (d_1 - d_2) g}{\eta} = K r^2$$

donde V = velocidad límite de caída (cm/seg.)

d_1 = densidad de las partículas (g/cm^3)

d_2 = densidad del líquido (g/cm^3)

g = aceleración de la gravedad (cm/seg^2)

r = radio aparente de la partícula de mayor tamaño de la fracción (cm)

η = viscosidad (poises)

Las condiciones de validez de la ley de STOKES son las siguientes:

- las partículas son esféricas y rígidas
- las partículas son de mucho mayor tamaño que las moléculas del líquido
- la longitud de caída es ilimitada
- las partículas están suficientemente separadas de la pared de la probeta
- no hay interferencias entre partículas durante la sedimentación
- la densidad de las partículas es uniforme
- la caída es isoterma y laminar
- las partículas tienen un diámetro aparente inferior a 200 μm

CUADRO N.º 10.2 Equivalencias entre tamices según las normas utilizadas en diversos países.

N.º referenc	ESPAÑA	ALEMANIA			U. S. A.			INGLATERRA	FRANCIA	U. R. S. S.	INTERNACIONAL		
	UNE 7030 Luz de malla m/m.	DIN 1171 Luz de malla m/m.	N.º	DIN 4143 Luz de malla m/m.	ASTM Luz de malla m/m.	N.º	TYLER Luz de malla m/m.	N.º	ES 410 Luz de malla m/m.	N.º	AFNOR NF 501 Luz de malla m/m.	GOST Luz de malla m/m.	ISO-TC 24 Luz de malla m/m.
50	25	—	—	25	25,4	—	—	—	25,4	1	—	—	—
51	—	—	—	—	22,2	—	22,43	—	22,23	7,8"	—	—	22,4
52	20	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
53	—	—	—	18	19,1	—	18,85	—	19,05	3/4"	—	—	—
54	16	—	—	16	15,9	—	—	—	15,88	5/8"	—	—	16
55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
56	12,5	—	—	12,5	12,7	—	—	—	12,7	1/2"	—	—	—
57	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
58	10	10	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
59	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	8	8	—	8	7,93	—	7,923	2,5	—	—	—	—	8
61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
62	6,3	6	—	6,3	6,35	3	—	—	6,35	3	6	—	—
63	—	—	—	—	5,66	3,5	—	—	—	—	—	—	—
64	5	5	—	5	—	—	—	—	—	—	5	—	5
65	—	—	—	—	4,76	4	—	—	—	—	—	—	—
66	4	4	—	4	4	5	3,962	5	—	—	4	—	4
67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
68	3,2	3	—	3,15	3,36	6 x	—	—	3,18	1/8"	3,15	—	—
69	—	—	—	—	2,83	7	2,794	7	2,812	6	—	—	2,8
70	2,5	2,5	—	2,5	2,38	8	2,362	8	2,411	7	2,5	2,5	—
71	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
72	2	2	3	2	2	10	1,981	9	2,057	8	2	2	2
73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
74	1,6	—	—	1,6	1,68	12 x	1,651	10	1,6	10	1,6	1,6	—
75	—	1,5	4	—	1,41	14	1,397	12	1,405	12	—	—	1,4
76	1,25	—	—	1,25	—	—	—	—	—	—	1,25	1,25	—
77	—	1,2	5	—	1,19	16	1,168	14	1,204	14	—	—	—
78	1	1	6	1	1	18	0,991	16	1,003	16	1	1	1
79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	0,80	—	—	0,80	0,84	20 x	0,883	20	0,83	18	0,8	0,8	—
81	—	0,75	8	—	0,71	25	0,701	24	0,699	22	—	0,7	0,71
82	0,63	0,6	10	0,63	0,59	30 x	0,509	28	—	—	0,63	0,63	—
83	—	0,54	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
84	0,50	0,50	12	0,50	0,50	35	0,495	32	0,50	30	0,50	0,50	0,50
85	—	0,43	14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
86	0,40	0,40	16	0,40	0,42	40 x	0,417	35	0,422	36	0,4	0,4	—
87	—	—	—	—	0,35	45	0,351	42	0,353	44	—	0,355	0,355
88	0,32	0,3	20	0,315	0,297	50 x	0,294	48	—	—	0,315	0,315	—
89	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	0,25	0,25	24	0,25	0,25	60	0,246	60	0,251	60	0,25	0,25	0,25
91	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
92	0,20	0,20	30	0,20	0,210	70 x	0,208	65	0,211	72	0,2	0,2	—
93	—	—	—	—	0,177	80	0,175	80	0,178	85	—	0,18	0,18
94	0,160	—	—	0,160	—	—	—	—	—	—	0,160	0,160	—
95	—	0,150	40	—	0,149	100 x	0,147	100	—	—	—	—	—
96	0,125	—	—	0,125	0,125	120	0,124	115	0,124	120	0,125	0,125	0,125
97	—	0,120	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
98	0,100	0,100	60	0,100	0,105	140 x	0,104	150	0,104	150	0,100	0,100	—
99	—	0,090	70	0,090	0,088	170	0,088	170	0,089	170	—	0,090	0,090
100	0,080	—	—	0,080	—	—	—	—	—	—	—	0,080	—
101	—	0,075	80	0,071	0,074	200 x	0,074	200	0,076	200	—	0,071	—
102	0,063	0,060	100	0,063	0,062	230	0,062	230	—	—	—	0,063	0,063
103	—	—	—	0,056	—	—	—	—	—	—	—	0,056	—
104	0,050	0,050	110	0,050	0,053	270 x	0,053	270	0,053	300	0,050	0,050	—
105	—	0,045	—	0,045	0,044	325	0,043	325	0,044	350	—	0,045	0,045
106	0,040	—	150	0,040	—	—	—	—	—	—	0,040	—	—
107	—	0,037	150	—	0,037	400	0,037	400	—	—	—	—	—

x Tamices AFA en la serie ASTM

Luces de malla especiales en telas de Nylon: 0,035 - 0,030 - 0,028 - 0,025 - 0,023 - 0,020 - 0,012 m/m.

2. Tiempos de sedimentación

Los tiempos de sedimentación para el pipeteado de una determinada fracción dependerán de la temperatura, del diámetro de las partículas a determinar y de la profundidad de pipeteado.

Para una determinada temperatura al cabo de un tiempo t de iniciarse la sedimentación a una profundidad h se encuentran sólo partículas que tienen una velocidad de caída inferior a $V = h/t = K r^2$, mientras que las partículas más gruesas se hallan a mayor profundidad (figura n.º 10.4).

En el Cuadro n.º 10.3 figuran los tiempos de sedimentación y profundidades de pipeteado en función del tamaño de las partículas y de la temperatura.

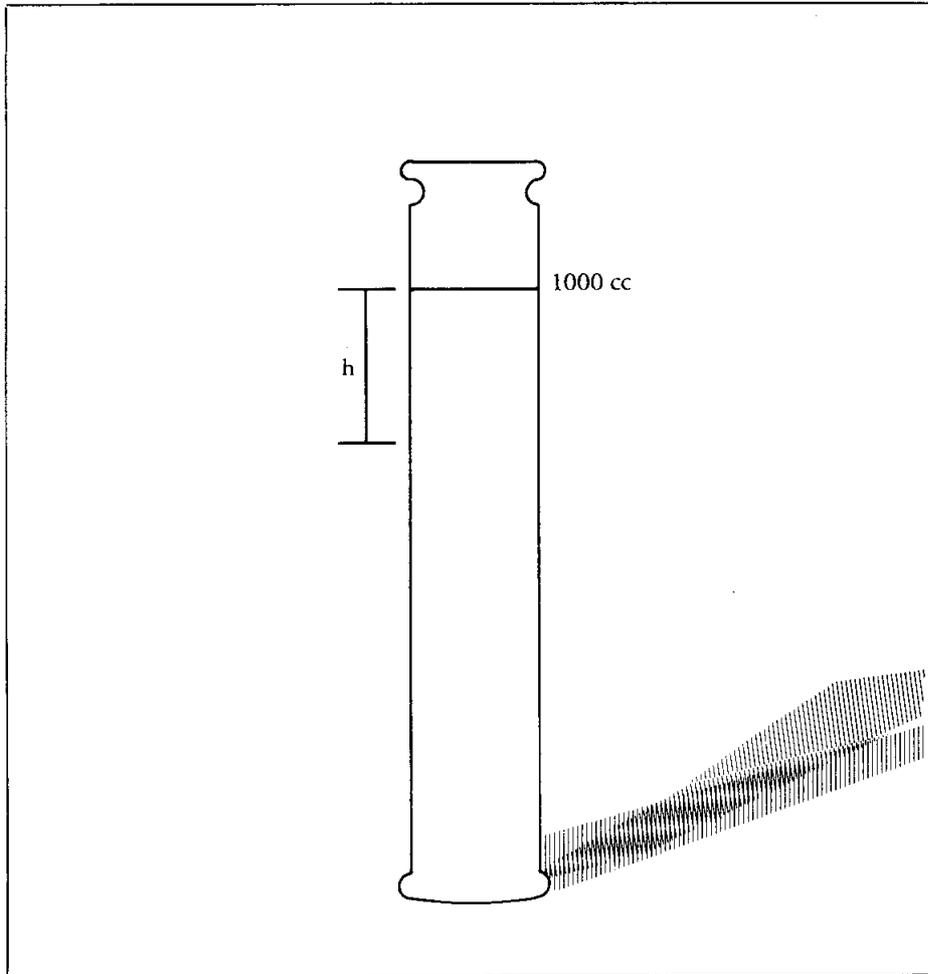


Fig. 10.4.— Probeta de sedimentación.

Rango y Sensibilidad

El rango de variación de cada una de las fracciones puede ir desde el 0 al 100%, teniendo en cuenta que:

$$Ar + L + a = 100\%$$

En la práctica, cuando se determinan todas las fracciones por análisis, se acepta una horquilla que va del 95% al 101%.

Los resultados se expresan con una precisión de $\pm 0.01\%$.

La muestra y las fracciones gruesas se pesan con una aproximación de ± 0.01 g, ya que se pesa la totalidad de la fracción contenida en la muestra.

En el caso de los pipeteados la precisión de la pesada es de ± 0.1 mg.

La precisión del método se ve muy afectada por las oscilaciones de temperatura durante la sedimentación.

CUADRO N.º 10.3 Tiempos de sedimentación en función de la temperatura y profundidad de pipeteado (ROUILLER, J. et JEANROY, E. 1971)

Temperatura °C	Arcilla (a)				a + LF	a + LF + LG
	Tiempo de caída para 10 cm. Horas-min.	Profundidad de pipeteado en cm después de			Partículas de 0.02 mm de Ø - Tiempo de caída para 10 cm en min - segundos	Partículas de 0.05 mm de Ø - Tiempo de caída para 10 cm en segundos
		8 horas	7 horas	6 horas		
10	10.23	7.7	6.7	5.8	6.14	
11	10.06	7.9	6.9	5.9	6.03	
12	9.49	8.1	7.1	6.1	5.54	
13	9.34	8.4	7.3	6.3	5.44	
14	9.19	8.6	7.5	6.4	5.35	53
15	9.05	8.8	7.7	6.6	5.27	52
16	8.51	9.0	7.9	6.8	5.19	51
17	8.37	9.3	8.1	7.0	5.10	50
18	8.24	9.5	8.3	7.2	5.03	48
19	8.12	9.8	8.6	7.3	4.55	47
20	8.00	10.0	8.8	7.5	4.48	46
21	7.48	10.3	9.0	7.7	4.41	45
22	7.37	10.5	9.2	7.9	4.34	44
23	7.26	10.8	9.4	8.1	4.28	43
24	7.16	11.0	9.7	8.3	4.22	42
25	7.06	11.3	9.9	8.5	4.15	41
26	6.56	11.5	10.1	8.7	4.10	40
27	6.47	11.8	10.3	8.9	4.04	
28	6.38	12.1	10.6	9.1	3.59	
29	6.29	12.3	10.8	9.3	3.54	
30	6.21	12.6	11.0	9.5	3.48	

Principales causas de error

En el Cuadro n.º 10.4 se recogen las principales causas de error del método, así como las posibles interferencias. Se hacen algunas consideraciones sobre la forma de actuar en cada caso.

CUADRO N.º 10.4 Principales causas de error en el análisis granulométrico.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
<p>A. Ataque con agua oxigenada.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Al realizar el ataque con agua oxigenada puede producirse gran cantidad de espuma si la muestra es rica en m.o., llegando a rebosar el vaso. 2. Al estar el vaso en la placa la suspensión no debe hervir. 3. Cocción de la muestra o consistencia pastosa. 4. Ataque insuficiente de la materia orgánica. 5. Formación de oxalato cálcico al atacar con agua oxigenada. 6. El agua oxigenada puede provocar la exfoliación de la mica y vermiculita meteorizadas. (DROSDOFF and <i>al.</i> 1938). 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Realizar el ataque primero en frío y luego en caliente. Prestar atención durante los primeros momentos del ataque y si la espuma asciende retirar el vaso del calor y hacer bajar la espuma añadiendo unas gotas de alcohol para romper la espuma. En caso de que haya rebosado desechar el vaso y reiniciar el análisis. 2. Debe evitarse que se superen los 80 °C durante la destrucción de la m.o. 3. Evitar que el vaso llegue a sequedad. Cubrir el vaso con un vidrio de reloj o con un embudo. Añadir agua desmineralizada. En caso de que esto ocurra desechar la muestra y volver a empezar. 4. Añadir fracciones sucesivas de agua oxigenada hasta que no haya burbujeo (no confundir con el ruido que producen las arenas al resbalar sobre el fondo del vaso). En suelos muy calizos la eficiencia del H₂O₂ es extremadamente baja en medio alcalino. Si se desea oxidar la materia orgánica con H₂O₂ puede ser necesario tener que eliminar previamente los carbonatos, (KUNZE, 1965). 5. Esta interferencia debe evitarse si interesa recuperar la arcilla para análisis mineralógico. 6. Si existen estos minerales deberán tomarse precauciones en este sentido.
<p>B. Paso a probeta.</p> <ol style="list-style-type: none"> 7. Pérdidas de material. 	<ol style="list-style-type: none"> 7. Extremar las precauciones limpiando adecuadamente las paredes con ayuda de un «policía» y un chorro de agua. Los trasvases deben ser cuantitativos.
<p>C. Dispersión.</p> <ol style="list-style-type: none"> 8. Causas de error debido al dispersante empleado. 	<ol style="list-style-type: none"> 8. En el Cuadro n.º 10.6 se discute la idoneidad de los diversos dispersantes.
<p>D. Sedimentación.</p> <ol style="list-style-type: none"> 9. Floculaciones. 10. Al agitar la probeta produciendo movimientos de inversión deberá evitarse que quede material adherido en el fondo. 11. Variación de la temperatura durante la sedimentación. 12. Pérdidas de agua de la probeta por evaporación. 	<ol style="list-style-type: none"> 9. Si los coloides están floculados no se puede proseguir el análisis. Se reiniciará ensayando un dispersante adecuado. 10. Se verifica al invertir la probeta, si ocurre, agitar hasta conseguir que desaparezca este poso. 11. Trabajar en un local con aire acondicionado, o por lo menos en uno que no reciba los rayos solares directamente. La temperatura óptima es de 20 ± 1 °C; las oscilaciones máximas no deben superar los 3 °C. 12. Tapar la probeta, protegerla de los rayos solares directos.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
<p>▷ E. Pipeteado.</p>	
<p>13. Tener en cuenta que los tiempos de pipeteado y profundidades son función de la temperatura.</p>	<p>13. Utilizar los valores del Cuadro n.º 10.3 antes de iniciar el pipeteado.</p>
<p>14. Iniciar el pipeteado antes de tiempo, introducir la pipeta con la llave abierta o perturbando la sedimentación.</p>	<p>14. Cuidar que no se produzcan estas causas de error.</p>
<p>15. Pipetear en las inmediaciones de la pared de la probeta.</p>	<p>15. Debe pipetearse colocando la pipeta centrada.</p>
<p>16. Pipeteado de la arcilla y luego del limo + arcilla.</p>	<p>16. Complica los cálculos y de no tenerse en cuenta sería una causa de error. En el primer pipeteado limo + arcilla se toma una alícuota v/V del total de la fracción, al pipetear la arcilla luego la alícuota sigue correspondiendo a v/V, cosa que no ocurre si se cambia el orden de los pipeteados.</p>
<p>17. Aforo de pipeta.</p>	<p>17. Debe aforarse cada vez que se adquiere una pipeta, para comprobar si es correcto el aforo que indica el fabricante.</p>
<p>18. Empleo de una pipeta que no esté en perfectas condiciones de limpieza y secado.</p>	<p>18. Emplear una pipeta limpia y seca.</p>
<p>F. Tamizado</p>	
<p>19. Pérdida de partículas al tamizar o retención en el tamiz de partículas de menor tamaño de la luz del tamiz pero que no han llegado a pasar.</p>	<p>19. Tamizar en húmedo, lavando cuidadosamente las partículas, ejerciendo una ligera presión sobre ellas con la «para de rana» para facilitar su individualización, y el paso a través del tamiz. Con el tamizado en torre de tamices pueden acentuarse estos problemas.</p>
<p>20. Considerar como arena fragmentos de restos orgánicos.</p>	<p>20. Eliminar el material sobrenadante una vez recuperadas las arenas.</p>
<p>21. Tamizado a 20 μm.</p>	<p>21. El tamiz de malla de nylon para separar el limo grueso deja pasar muy lentamente el líquido, por lo que hay que tamizar muy cuidadosamente para no cometer errores.</p>
<p>22. Desgaste o rotura de tamices.</p>	<p>22. Comprobar que los tamices se hallan en buen estado.</p>
<p>G. Secado</p>	
<p>23. Pérdidas de agua de cristalización.</p>	<p>23. Si las muestras contienen yeso u otras sales con agua de cristalización, el secado debe realizarse en estufa a menos de 60 °C.</p>
<p>24. Cápsulas de porcelana.</p>	<p>24. La tara de una cápsula de porcelana es difícil de conocer con exactitud, ya que este material al ser poroso toma agua. Pesar cuando esté perfectamente seca y fría. Es preferible usar cristalizadores de vidrio.</p>
<p>H. Cálculos</p>	
<p>25. Peso del hexametofosfato pipeteado.</p>	<p>25. Debe descontarse del peso de arcilla pipeteada, la parte proporcional de hexametofosfato, al igual que en los demás pipeteados.</p>

Método de análisis y tendencias actuales

El método adoptado sigue las orientaciones de los laboratorios europeos de análisis de suelos, (ROULLER 1971; AVERY and *al.* 1974, entre otros). En sus grandes líneas coincide con el de la Comisión de Métodos Oficiales de Análisis del Ministerio de Agricultura.

De este último método difiere en que éste propone desecar a 105 °C después del ataque con peróxido de hidrógeno, operación que se evita en el método adoptado.

La tendencia actual va hacia la automatización del análisis ya que la versión manual requiere mucho tiempo.

La automatización en los laboratorios europeos suele afectar a la dispersión, programación de los pipeteados, lavado parcial de arenas y pesada con balanzas digitales de gran rapidez y precisión.

Esta es la línea seguida por el Ministerio de Agricultura (1975) en el Laboratorio Agrario del Ebro (Zaragoza) al adoptar el granulostas (Fig. n.º 10.5).

El sistema de algunos laboratorios ha llegado tan sólo a facilitar el pipeteado, trabajar con probetas de 500 ml para reducir volúmenes y tiempos de sedimentación.

En Laboratorios dedicados al estudio de sedimentos automatizan el análisis con métodos basados en el conteo de partículas.

En los laboratorios USA prefieren trabajar con el método de sedimentación continua (densímetro).

La automatización o la racionalización del análisis lleva implícito el mejorar las condiciones de realización, concretamente el control y regulación de la temperatura a lo largo de la sedimentación.



Fig. 10.5.— Equipo granulostas para la determinación automatizada de la granulometría por el método de sedimentación discontinua.

Método automatizado de análisis granulométrico por sedimentación discontinua

1. Introducción

El método de sedimentación discontinua con empleo del granulostas tiene grandes posibilidades por su elevado rendimiento y precisión.

Es un equipo que trabaja sin la presencia del personal. Esto resuelve uno de los inconvenientes del análisis, ya que las sedimentaciones con pipeteado a diez cm exigen tiempos más largos que los que permite una jornada laboral.

El equipo exige trabajar en un local climatizado, para hacer desaparecer la influencia de las variaciones de temperatura a lo largo de las 8 horas de sedimentación.

Automatiza la dispersión, que se realiza por barboteo de aire a presión; el pipeteado de las fracciones arcilla, limo internacional, así como la del limo USDA. En este último caso, a pesar del corto tiempo de sedimentación, al realizarse mecánicamente, el pipeteado se hace con gran exactitud. Un temporizador controla la realización de todas las operaciones programadas.

Tres operadores en horario de 8 horas, a velocidad de crucero, pueden realizar cien análisis en una jornada de trabajo, con dos equipos de cincuenta probetas cada uno. Si no se halla ninguna fracción por diferencia el rendimiento es del orden del 85%.

2. Descripción del equipo

El granulostas consta de dos partes, el aparato para realizar los análisis que en planta tiene forma de doble T (fig. 10.6) y el pupitre de mando.

El *chasis central* en doble T sostiene las probetas, cuyo número varía de unos equipos a otros. Cada probeta permite el llenado individual por la parte superior y el vaciado por la parte basal del conjunto de las probetas de un mismo lado. Una tubuladora lateral posibilita el insuflar aire a presión, y otra aspirar para vaciar la probeta. Una viga de aluminio soporta igual número de pipetas que probetas hay en cada lado. La viga es desplazable en sentido horizontal y vertical.

Cada pipeta está conectada al sistema de vacío y va equipada con un sistema de cierre automático una vez cargada.

Las probetas pueden ser de Pyrex o de metacrilato, estas últimas tienen la desventaja de que se rayan con el roce de los granos de arena.

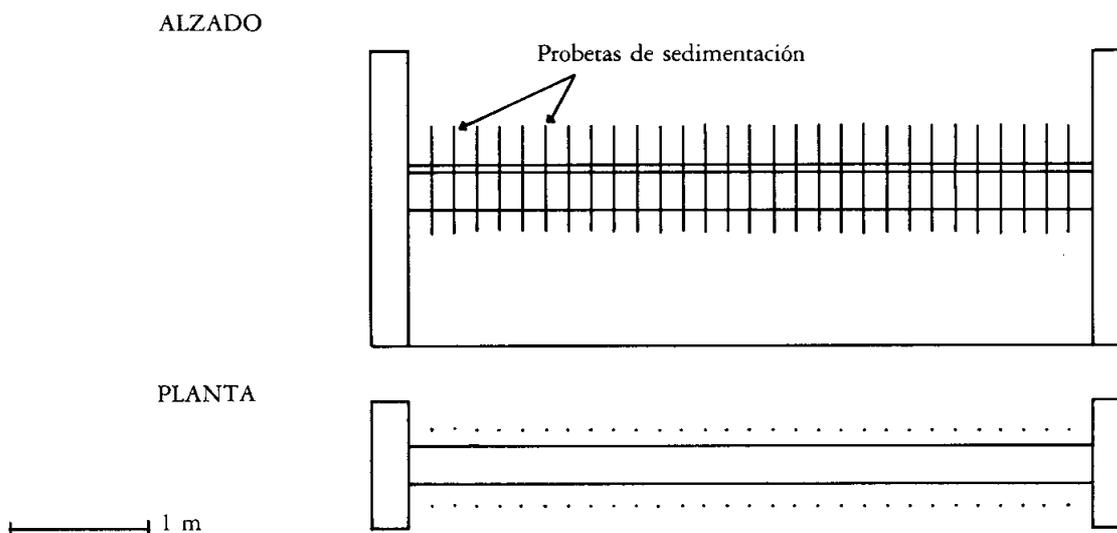


Fig. 10.6.— Esquema de un equipo granulostas para análisis automatizado de texturas.

Equipo, instalaciones y material

Equipo e instalaciones

En el Cuadro n.º 10.5 se indica el equipo necesario para el método adoptado.

Material

En el Cuadro n.º 10.5 se indica el material necesario para la determinación de la granulometría por sedimentación discontinua.

Reactivos

En el Cuadro n.º 10.6 se indican los reactivos necesarios para el análisis granulométrico.

Se detallan las características de algunos agentes dispersantes, así como los reactivos para algunos pretratamientos.

CUADRO N.º 10.5 Equipo y material necesario para el análisis granulométrico.

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
<p>A. Equipo general</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Granatario con precisión de ± 0.01 g. 2. Balanza analítica con precisión de ± 0.1 mg. 3. Placa calefactora. 4. Baño de arena. 5. Estufa con control de temperatura. 6. Agitador rotativo. 7. Cronómetro. 8. Desecador. <p>B. Equipo específico</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Soporte especial para pipeta. 2. Juego de tamices con luces de 0.047; 0.200; 0.250; 0.500 y 1.000 mm. <p>C. Material para realizar el análisis</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Vaso de vidrio pyrex graduado hasta 900 ml, de forma alta. 2. Probeta de 50 ml. 3. Frasco lavador. 4. Pipeta de 10 ml de doble enrase. 5. Embudo de unos 12 cm de \varnothing. 6. Probeta de sedimentación aforada a 1000 ml, con tapón. 7. Varilla de vidrio con «pata de rana» o «policía». 8. Cristalizadores sin pico de vidrio pyrex. 9. Cristalizadores con pico de vidrio pyrex. 10. Botellas de 800-1000 ml boca ancha, con tapón. 11. Termómetro graduado hasta 50 °C y precisión de ± 0.5 °C. 12. Pipeta Robinson-Tamés especial para análisis granulométrico (fig. n.º 10.7). <p>D. Material para preparar los reactivos</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Matraz aforado de 1000 ml. 	<ol style="list-style-type: none"> 6. Agitador especial para probetas de sedimentación. 2. Dependerá del detalle con que se quieran fraccionar las arenas.

CUADRO N.º 10.6 Reactivos necesarios para el análisis granulométrico.

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	OBSERVACIONES
<p>1. Agua oxigenada del 30%.</p> <p>2. Solución de permanganato potásico ($K Mn O_4$) aprox. 0,1 N. preparada en el siguiente orden: - 0.316 g de $KMnO_4$ - agua desm. c.s.p. 100 ml.</p> <p>3. Hexametafosfato sódico preparado en el siguiente orden: - 122.4 g de hexametafosfato sódico - agua desm. c.s.p. 1000 ml.</p> <p>4. Calgón preparado en el siguiente orden: - 50 g de Calgón - agua desm. c.s.p. 1000 ml.</p> <p>5. Agua desmineralizada o destilada</p> <p>6. Solución tampón acética a pH 5.0 preparado en el siguiente orden: - 136 g de acetato sódico. - disolver en agua desm. - ajustar el pH a 5.0 con ácido acético. - agua desm. c.s.p. 1000 ml.</p>	<p>1. Equivale a 110 volúmenes.</p> <p>2. En medio ácido el permanganato potásico es un oxidante enérgico.</p> <p>3. Caso general.</p> <p>4. Suelos con carbonatos. (DAY, 1965). Emplear a razón de 250 ml de solución de calgón por 100 g de muestra.</p> <p>6. Para destruir los carbonatos si se precisa.</p>

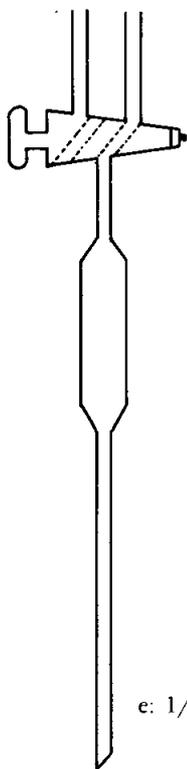


Fig. 10.7.-
Esquema de pipeta especial para toma de muestras de suspensión.

e: 1/4

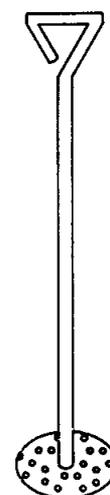


Fig. 10.8.- Embolo para agitar la suspensión.

e: 1/10

Método operatorio

En el Cuadro n.º 10.7 se detalla el método operatorio usual adoptado, indicando algunas alternativas y precauciones a tomar.

En el Cuadro n.º 10.8 figuran las modificaciones al método operatorio adoptado para el caso de suelos de características especiales.

CUADRO N.º 10.7 Método operatorio para el análisis granulométrico.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>A. Ataque con H₂O₂.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Pesar con una aproximación de ± 0.01 g entre 10 y 30 g de muestra tamizada a 2 mm y seca al aire. 2. Anotar el peso en el Cuadro n.º 10.9 3. Pasar a un vaso de vidrio pyrex de 900 ml de forma alta. 4. Añadir unos 20 ml de H₂O₂ al 30% con probeta. 5. Añadir unos 150 ml de agua desmineralizada, con frasco lavador. Mezclar removiendo el vaso. 6. Cubrir con un vidrio de reloj o con un embudo. 7. En el caso de que haya mucha m.o. dejar una noche en ataque sin aporte de calor. 8. Verificar por la efervescencia que hay exceso de H₂O₂, en caso contrario añadir. 9. Llevar a 80 °C en placa calefactora o en baño de arena. 10. Añadir más H₂O₂ si es necesario. 11. Cuando cese la efervescencia calentar 2 horas más para eliminar el agua oxigenada. 12. Terminar hirviendo 10 min. evitando que llegue a consistencia pastosa. 13. Comprobar la desaparición del agua oxigenada con la decoloración de unas gotas de KMnO₄ aprox. 0,1 N. Si el permanganato no permanece violeta proseguir la ebullición durante 10 min. más. 14. Dejar enfriar. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. La suspensión en la probeta debe tener una concentración del orden del 2% para evitar errores por interferencias entre partículas durante la sedimentación. Se recomienda pesar 20 g o más en los arenosos y unos 10 g en los arcillosos. 3. Pesar directamente en el vaso. 4. Si el % de m.o. es inferior al 1% no es necesario el ataque con H₂O₂. Debe evitarse que el H₂O₂ caiga sobre la piel; en caso de ocurrir lavar con agua. 7. Si la muestra tiene poca m.o. se puede omitir el ataque en frío; pasar directamente al punto nueve. 9. Durante el ataque evitar que hierva y que se llegue a consistencia pastosa. Añadir agua desmineralizada si es necesario. Si hay peligro de que la espuma desborde el vaso romperla dejando caer sobre ella unas gotas de alcohol. 13. Esta precaución es importante ya que al proseguir el ataque durante la dispersión el aumento de presión por desprendimiento de CO₂ podría hacer estallar la botella o probeta. Si es necesario añadir unas gotas de amoníaco. 14. Antes de que se enfríe el vaso totalmente limpiar las paredes con ayuda de agua desmineralizada y una «pata de rana».

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>15. Colocar sobre la boca de la probeta de sedimentación o de una botella un embudo de unos 12 cm de diámetro.</p>	
<p>16. Pasar cuantitativamente a la probeta o a botella, lavando adecuadamente el vaso con agua desmineralizada de manera que quede perfectamente limpio.</p>	<p>16. Evitar emplear más de unos 300 ml de agua desmineralizada en el lavado, principalmente si se pasa a botella.</p>
<p>17. Tarar cuatro cristalizadores con una aproximación de ± 0.1 mg.</p>	
<p>B. Dispersión</p>	
<p>18. Añadir con pipeta 10 ml de hexametáfosfato sódico.</p>	<p>18. Emplear el dispersante que se considere más apropiado de acuerdo con las características químicas de la muestra.</p>
<p>19. Agitar durante 2 horas en agitador mecánico.</p>	<p>19. En agitador rotativo o bien en un agitador de probetas.</p>
<p>C. Sedimentación</p>	
<p>20. En el caso de que se haya realizado la dispersión en botella pasar cuantitativamente a una probeta de sedimentación cuidando de no superar los 1000 ml al efectuar los lavados.</p>	<p>20. Al pasar a la probeta puede hacerse a través de un tamiz que permita recuperar cuantitativamente la arena gruesa. Esta operación puede realizarse después de los pipeteados.</p>
<p>21. Añadir agua desmineralizada c.s.p. 1000 ml.</p>	
<p>22. Dejar estabilizar la temperatura durante por lo menos una hora.</p>	
<p>23. Medir la temperatura de la suspensión y de acuerdo con ella y con ayuda de las tablas del Cuadro n.º 10.3 determinar el tiempo de sedimentación.</p>	<p>23. La oscilación de la temperatura no debe exceder 3 °C durante el tiempo de sedimentación de la arcilla.</p>
<p>24. Agitar la probeta diez veces de forma regular para conseguir una perfecta homogeneización. Se cogerá la probeta con una mano en cada extremo produciendo movimientos de inversión a razón de dos por segundo. Poner la probeta sobre la mesa y comenzar a contar el tiempo de sedimentación.</p>	<p>24. Agitar la probeta durante 1 min. Utilizar un émbolo para agitar (fig. n.º 10.8). Sostener la probeta con firmeza cuando se tire del émbolo hacia arriba. El movimiento de éste en las proximidades de la superficie libre debe ser suave para no derramar el contenido. Dar emboladas fuertes cuando se tire del émbolo en las proximidades del fondo para arrastrar cualquier partícula que haya podido depositarse en él.</p>
<p></p>	<p>Desalojar los sedimentos depositados en los bordes inferiores del fondo del cilindro inclinando la varilla del agitador e imprimiéndole un movimiento giratorio. Dar por terminado el mezclado con dos o tres emboladas lentas y suaves, inclinando el émbolo por encima de la suspensión al sacarlo para dejar caer las gotas de ésta adheridas. Empezar a contar el tiempo inmediatamente (DAY, 1965).</p>
<p>D. Pipeteado</p>	
<p>25. Disponer los crisoles tarados cerca de la probeta antes de pipetear.</p>	<p>25. El pipeteado del LG + LF + a, a 20 °C y 10 cm debe hacerse a 46 seg , lo que resulta difícil de llevar a cabo. Si quiere hacerse se procederá según 24 a 33.</p>

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>▷ D.1. Limo + Arcilla</p>	
<p>26. Mirar el tiempo de sedimentación (Cuadro n.º 10.3).</p>	<p>26. Para $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, profundidad 10 cm, el tiempo es de 4 min 48 seg, pipeteando el LF + a (Cuadro n.º 10.3).</p>
<p>27. Unos 20 seg antes de agotar el tiempo introducir la pipeta limpia, seca y con la llave cerrada hasta la profundidad previamente fijada (Cuadro n.º 10.3) y procurando no producir perturbaciones en el líquido.</p>	
<p>28. Abrir lentamente la llave y aspirar suavemente y en una sola vez por el tubo de goma, hasta que la suspensión sobrepase ligeramente la llave.</p>	
<p>29. Cerrar la llave «adecuadamente».</p>	
<p>30. Subir la pipeta y secarla con un Klenex o papel análogo.</p>	<p>30. No secar el extremo de la pipeta.</p>
<p>31. Vaciar la pipeta en un cristizador previamente tarado.</p>	
<p>32. Eliminar el exceso de pipeteado que quedo por encima de la llave.</p>	
<p>33. Enjuagar la pipeta con agua desmineralizada después de cada pipeteado, recogiendo el agua de lavado en el cristizador correspondiente.</p>	
<p>34. Llevar el cristizador a desecación en baño de arena y luego en estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta peso constante.</p>	
<p>35. Enfriar el cristizador en desecador y pesarlo (Cuadro n.º 10.9).</p>	
<p>D.2. Arcilla</p>	
<p>36. Agitar la probeta 10 veces o 1 min.</p>	
<p>37. Repetir las operaciones desde 25 a 35.</p>	<p>37. En este caso el tiempo de sedimentación (Cuadro n.º 10.3) es a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 10 cm de profundidad de 8 h. La profundidad de pipeteado se mide siempre a partir de la superficie del líquido y no respecto al nivel antes de iniciar cualquier pipeteado.</p>
<p>E. Tamizado</p>	
<p>38. Tamizar el contenido de la probeta, apilando los tamices y con ayuda de un chorro de agua limpiar perfectamente la probeta y las arenas retenidas.</p>	<p>38. Los tamices a emplear dependerán de las fracciones que se pretendan determinar.</p>
<p>39. Llevar cada fracción a una cápsula grande. El paso de las arenas se realiza con ayuda de un chorro de agua.</p>	<p>39. Asegurarse de que no quedan arenas en el tamiz, para lo cual se invierte el tamiz y se limpia con agua recogiendo el agua y las posibles arenas.</p>
<p>40. Eliminar de la cápsula las partículas que sobrenaden, trozos de raíces, pajas, etc.</p>	
<p>41. Pasar las arenas a un cristizador previamente tarado.</p>	<p>41. Dado que la arena se adhiere muy poco a la cápsula puede omitirse tarar el cristizador. Cuando están secas se pesan únicamente las arenas recuperándolas con un pincel si es necesario.</p>

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>42. Secar en estufa a 105 °C hasta peso constante.</p> <p>43. Dejar enfriar en desecador y pesar (Cuadro n.º 10.9).</p> <p>F. Peso de hexametáfosfato</p> <p>44. Tarar un cristizador.</p> <p>45. Llenar una probeta de sedimentación con 10 ml de hexametáfosfato y agua c.s.p. 1000 ml.</p> <p>46. Con la misma pipeta utilizada anteriormente, se tomará esta solución.</p> <p>47. Llevar a un cristizador, desecar en baño de arena y luego en estufa a 105 °C, una noche.</p> <p>48. Dejar enfriar en desecador y pesar (Cuadro n.º 10.9).</p> <p>G. Peso de muestra seco en estufa</p> <p>De acuerdo con la Técnica n.º 2 «Determinación de la humedad de la muestra seca al aire» se obtendrá el peso seco al que hay que referir los resultados del análisis granulométrico.</p>	<p>43. Pesar con una aproximación de ± 0.01 g.</p>

CUADRO N.º 10.8 Modificaciones al método operatorio adoptado en el caso de suelos de características especiales.

MODIFICACIONES A TENER EN CUENTA	OBSERVACIONES
<p>A. Suelos con yeso</p> <p>1. Proceder según el Cuadro n.º 10.7 desde 1 a 13.</p> <p>A.1. Técnica Tamés-Peral</p> <p>1. Añadir 250 ml de carbonato amónico 1 N.</p> <p>2. Hervir hasta que el volumen se reduzca a 125 ml.</p> <p>3. Dejar enfriar.</p> <p>4. Filtrar con un Buchner que contenga papel de filtro y esté conectado a un sistema de vacío.</p> <p>5. Recuperar el residuo del filtro lavándolo con agua desmineralizada y añadir 100 ml de carbonato amónico 2N.</p> <p>6. Hervir hasta reducir el volumen a 250 ml.</p> <p>7. Añadir 8 ml de NaOH 1N y volver a hervir hasta 125 ml.</p> <p>8. Antes de que se enfríe el vaso limpiar las paredes.</p>	<p>En estos suelos la dispersión es muy defectuosa y si la presencia de yeso es elevada deberá eliminarse para poder lograr la dispersión.</p> <p>4. Centrifugar recuperando el residuo y tirando el sobrenadante si está totalmente claro, para que no haya pérdidas.</p>

MODIFICACIONES A TENER EN CUENTA	OBSERVACIONES
<p>9. Proseguir el análisis a partir de 14 (Cuadro n.º 10.7).</p> <p>A.2 Técnica con resinas cambiadoras de iones (ROUILLER, J. 1972, PORTA, J. 1972)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Tamizar a 200 micras recuperando la fracción que pasa por el tamiz. 2. Centrifugar a 2000 rpm unos 10 min o evaporar para disminuir el volumen. 3. Lavando perfectamente el vaso pasar a una botella que contenga 100 ml. de resina cambiadora de iones regenerada en H⁺ (Amberlita IR 120). 4. Agitar durante 4 horas. 5. Tamizar a 200 micras pasando a una probeta de sedimentación. 6. Seguir a partir de 16 (Cuadro n.º 10.7). <p>A.3. Técnica de VIEILLEFON (1979)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Pesar 10 g de muestra y pasar a un tubo de centrifuga de 50 o 100 ml. 2. Añadir 40 ml de una solución preparada del siguiente modo: 50 g de BaCl₂ 20 ml de trietanolamina agua desm. c.s.p. 1000 ml. 3. Agitar durante 1 h. 4. Centrifugar a 2000 rpm durante 10 min y desechar el sobrenadante. 5. Añadir 40 ml de agua desm. y agitar para homogeneizar. 6. Centrifugar y lavar repetidas veces hasta la total eliminación del Ba²⁺ 7. Añadir 15 ml de una solución dispersante preparada del siguiente modo: 40 g hexametáfosfato sódico 10 g carbonato sódico agua desm. c.s.p. 1000 ml. Ajustar el pH a 8.2 con NaOH del 10%. Agitar con un vibrador. 8. Dejar en reposo exactamente 30 min. 9. Lavar la pasta de suelo con agua destilada; agitar 2 min y tamizar a 50 µm recogiendo el filtrado en probeta. 10. Recuperar en cápsula y secar a 50-70 °C lo retenido en el tamiz. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. La fracción que queda en el tamiz es la arena gruesa internacional. Secarla y pesarla. 3. La resina debe haberse tamizado previamente a 500 y a 2000 micras con malla de nylon. 4. Con el intercambio se produce un descenso del pH hasta 1-1,5, lo que puede afectar a determinados minerales. 5. Las arenas y las resinas se separan en embudo de decantación trabajando con una solución de BrNa (d = 1.52 g/cm³). 6. La ausencia de Ba²⁺ en el sobrenadante se comprueba por la ausencia de precipitado al añadir una gota de cromato potásico. 10. El tamizado en seco a 200 µm permite separar las fracciones arena gruesa y arena fina.

MODIFICACIONES A TENER EN CUENTA	OBSERVACIONES
<p>11. Añadir al filtrado (9) 15 ml de la solución dispersante (7).</p> <p>12. Agitar mecánicamente durante 15-16 h.</p> <p>13. Enrasar la probeta.</p> <p>14. Pipetear L + ac y ac secando a 50-70 °C.</p> <p>15. Tamizar a 20 µm y secar a 50-70 °C.</p> <p>B. Suelos con sales más solubles que el yeso</p> <p>Proceder según el Cuadro n.º 10.7 de 1 a 15.</p> <p>1. Proceder a sucesivos lavados añadiendo repetidas veces agua desm., dejando sedimentar los coloides floculados y sifonando el líquido claro sobrenadante con un tubo de vidrio, y evitando que haya pérdida de material del suelo.</p> <p>C. Suelos con óxidos de hierro «libres» (MEHRA and JACKSON, 1960)</p> <p>Después de destruir la m.o. (cuadro n.º 10.7 de 1 a 13) se procederá como sigue:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Pasar a un tubo de centrífuga 4 g de muestra o 1 g de arcilla. 2. Añadir 40 ml. de solución de citrato sódico 0.3 M y 5 ml de NaHCO₃ 1N. 3. Calentar a 80 °C en baño maría. 4. Añadir 1 g de Na₂S₂O₄. 5. Agitar la solución continuamente durante 1 min, o bien varias veces durante 15 min. 6. Después del período de digestión, añadir 10 ml de una solución concentrada de Na Cl. 7. Si la suspensión no se flocula con el NaCl, añadir 10 ml de acetona. Mezclar. 8. Calentar en baño maría si es necesario favorecer la floculación. 9. Centrifugar durante 10 a 15 min a 1600-2200 r.p.m. 10. Repetir el tratamiento una o dos veces para muestras que inicialmente contenían más de 5% de Fe₂O₃. 11. Seguir a partir de 15 (Cuadro n.º 10.7). <p>D. Suelos con óxidos de hierro «libres» (BEGHEIJN and al. 1971)</p> <p>Después de destruir la m.o. (Cuadro n.º 10.7 de 1 a 13) se procederá como sigue:</p>	<p>1. El sifonado se puede realizar con ayuda de una célula de Chamberland, de porcelana porosa o ser sustituido por un centrifugado. Si la arcilla permanece en suspensión después de 2 horas, añadir la mínima cantidad necesaria de MgCl₂ 1N para flocular la arcilla.</p> <p>1. La muestra no debe contener más de 0.5 g de Fe₂O₃ extractable.</p> <p>3. Evitar calentar por encima de 80 °C ya que se forma FeS.</p> <p>4. 0.5 g de Na₂S₂O₄ es suficiente si las arcillas contienen poca cantidad de óxidos de hierro libre.</p> <p>10. Si interesa analizar el Fe, Al, se recogerán y juntarán los sobrenadantes.</p>

MODIFICACIONES A TENER EN CUENTA	OBSERVACIONES
<p>1. Añadir ditionito sódico del 10%, unos 10 ml.</p> <p>2. Hervir durante 15 min al baño maría.</p> <p>3. Lavar con agua desmineralizada.</p> <p>4. Lavar dos veces con HCl, 0,1 N.</p> <p>5. Lavar con HCl 0.5 N.</p> <p>6. Lavar cinco veces con agua desm.</p> <p>7. Filtrar la suspensión por succión a través de un Büchner con filtro n.º 1575, lavando el vaso con 50 ml de agua y el filtro con igual cantidad.</p> <p>8. Permitir que el filtro quede seco y lavar el filtro para recuperar el residuo llevándolo a un vaso. Cuando el filtro esté perfectamente limpio se desecha.</p> <p>9. Seguir a partir de 14 (Cuadro n.º 10.7).</p>	<p>1. El tratamiento con ditionito sódico permite la eliminación de los óxidos de hierro «libres» al reducir el hierro a forma ferrosa.</p> <p>7. Prestar atención para que el filtro no quede seco durante el filtrado.</p>
<p>E. Suelos en los que se quiera destruir los carbonatos con ácido clorhídrico 2N (ORSINI, 1975)</p> <p>1. Después de la destrucción de la m.o (Cuadro n.º 10.7) añadir ácido clorhídrico 2N, hasta que cese la efervescencia.</p> <p>2. Calentar para favorecer la eliminación del CO₂ y facilitar el ataque.</p> <p>3. Al finalizar el ataque añadir 300 ml de agua desm., homogeneizar y dejar decantar.</p> <p>4. Sifonar el líquido claro sobrenadante.</p> <p>5. Repetir el lavado-sifonado hasta que la suspensión sea estable 24 horas.</p> <p>6. Proseguir a partir de 14 (Cuadro n.º 10.7).</p>	<p>1. El volumen de HCl 2N a añadir se puede calcular: $V = 2 \cdot \% \text{CaCO}_3 + 1 \text{ ml.}$</p> <p>4. Se puede filtrar con un Büchner con papel de filtro del n.º 50 y sistema de vacío. Lavar el filtro con agua caliente hasta que quede libre de ácido. Dejar que el filtro quede seco, y recuperar cuantitativamente el residuo lavando el filtro. Se puede centrifugar, tirar el sobrenadante, añadir agua desm. agitar-centrifugar; repetir hasta que quede libre de ácido. Proseguir según 14 (Cuadro n.º 10.7).</p>
<p>F. Suelos en los que se quiera destruir los carbonatos con ácido acético tamponado (ALEXIADES and JACKSON, 1966)</p> <p>1. Después de la destrucción de la m.o. (Cuadro n.º 10.7) añadir una solución acética tamponada (82 g AcONa en 27 ml de ácido acético + agua desm. c.s.p. 1000 ml) a pH 5.</p> <p>2. Calentar.</p>	

MODIFICACIONES A TENER EN CUENTA	OBSERVACIONES
<p>3. Centrifugar y renovar la solución acética sucesivas veces hasta conseguir la decarbonatación completa.</p> <p>G. Suelos derivados de materiales volcánicos que conservan cementos minerales amorfos</p> <p>La determinación granulométrica en estos suelos requiere un estudio especial (GUILLET, B. et ROULLER, J. 1979) siendo difícil generalizar, por el momento.</p>	<p>3. El método es laborioso y lento.</p>

Cálculos y expresión de resultados

De acuerdo con los datos anotados en el impreso para análisis granulométrico (Cuadro n.º 10.9), los cálculos serán los siguientes, para los cuales es conveniente utilizar un programa de cálculo.

Porcentaje de humedad de la muestra seca al aire

$$H \% = \frac{P_2 - P_3}{P_3 - P_{c1}} \cdot 100$$

donde: H % = porcentaje de humedad de la muestra seca al aire.

P₂ = peso suelo seco al aire más peso de la cápsula.

P_{c1} = peso de cápsula.

P₃ = peso suelo seco en estufa más peso de la cápsula.

Peso de trabajo

El peso de trabajo P_t resulta de descontar los porcentajes de humedad de la muestra seca al aire y el de materia orgánica:

$$P_t = P_1 - P_1 \cdot \frac{H}{H + 100} - P_1 \cdot \frac{\text{m.o.}}{100}$$

donde P₁ = peso de la muestra seca al aire para el análisis granulométrico.

Peso de dispersante

Al pipetear la arcilla o el limo más arcilla se pipetea dispersante, cuyo peso habrá que descontar.

$$P_D = (P_{cD} + P_D) - P_{cD}$$

donde P_D = peso dispersante en los 20 ml pipeteados.

P_{cD} = peso de la cápsula.

(P_{cD} + P_D) = peso de la cápsula más dispersante desecado en estufa.

Porcentaje de arcilla

El peso de arcilla pipeteado (P₇) es:

$$P_7 = P_6 - P_{c4} - P_D$$

donde P₆ = (peso de arcilla + P_{c4} + P_D) seco en estufa.

P_{c4} = peso de la cápsula para el pipeteado de arcilla.

El % de arcilla será:

$$\% \text{ ac} = \frac{P_7 \text{ g ac}}{v \text{ cc pipeteados}} \times \frac{V_{cc}}{P_t \text{ g frac. min.}} \times 100$$

Porcentaje de limo fino (limo ISSS)

El peso de limo fino pipeteado (P_8) vale:

$$P_8 = P_5 - P_7 - P_{c3} - P_D$$

donde P_5 = (peso limo fino + peso arcilla + P_{c3} + P_D) seco en estufa.

P_{c3} = peso de la cápsula para el pipeteado de limo fino + arcilla.

El % de limo fino (limo ISSS) será:

$$\% \text{ LF} = \frac{P_8 \text{ g LF}}{v \text{ cc pipeteados}} \times \frac{V_{cc}}{P_t \text{ g frac. min.}} \times 100$$

Porcentaje limo grueso

El peso de limo grueso P_9 es:

$$P_9 = P_4 - P_7 - P_8 - P_{c2} - P_D$$

siendo P_4 = (peso limo grueso + peso limo fino + peso arcilla + P_{c2} + P_D) seco en estufa.

P_{c2} = peso de la cápsula para el pipeteado de limo grueso + limo fino + arcilla.

El % de limo grueso vale:

$$\% \text{ LG} = \frac{P_9 \text{ g LG}}{v \text{ cc pipeteados}} \times \frac{V_{cc}}{P_t \text{ g frac. min.}} \times 100$$

Porcentaje de limo USDA

$$\% \text{ limo USDA} = \% \text{ limo fino} + \% \text{ limo grueso.}$$

Porcentaje de arena gruesa

El peso de arena gruesa (P_{11}) vale:

$$P_{11} = P_{10} - P_c \text{ ArG}$$

siendo P_{10} = peso de arena gruesa + $P_c \text{ ArG}$

$P_c \text{ ArG}$ = peso cápsula ArG

El % de ArG es:

$$\% \text{ ArG} = \frac{P_{11} \text{ g ArG}}{P_t \text{ g frac. min.}} \times 100$$

Porcentaje de arena fina

El peso de arena fina (P_{13}) es:

$$P_{13} = P_{12} - P_c \text{ ArF}$$

siendo P_{12} = peso ArF más el de la cápsula

$P_c \text{ ArF}$ = peso de la cápsula.

Y el % de arena fina vale:

$$\% \text{ ArF} = \frac{P_{13} \text{ g ArF}}{P_t \text{ g frac. min.}} \times 100$$

Control de calidad de los resultados

Los resultados deben cumplir:

$$\text{ArG} + \text{ArF} + \text{LG} + \text{LF} + \text{ac} = S$$

$$95 \leq S \leq 101$$

En el caso de no ser así deberá rechazarse el análisis.

Corrección y resultados finales

La diferencia a ciento del valor de la suma S se reparte proporcionalmente entre las diferentes fracciones:

$$\% \text{ ArG} = \% \text{ ArG} \left(1 + \frac{100-S}{S} \right)$$

$$\% \text{ ArF} = \% \text{ ArF} \left(1 + \frac{100-S}{S} \right)$$

$$\% \text{ LG} = \% \text{ LG} \left(1 + \frac{100-S}{S} \right)$$

$$\% \text{ LF} = \% \text{ LF} \left(1 + \frac{100-S}{S} \right)$$

$$\% \text{ ac} = \% \text{ ac} \left(1 + \frac{100-S}{S} \right)$$

$$\% \text{ ArG} + \% \text{ ArF} + \% \text{ LG} + \% \text{ LF} + \% \text{ ac} = 100$$

CUADRO N.º 10.9 Determinación de la textura: datos para el cálculo de resultados.

N.º REGISTRO										
Peso muestra s.a. = P ₁ (g)										

PESO DE TRABAJO = P_t

Peso cap. para det. % H = P _{c1} (g)										
Peso muestra s.a. para H + P _{c1} = P ₂ (g)										
(Peso muestra para H + P _{c1}) s.e. = P ₃ (g)										
Humedad (%)										
Materia orgánica (%)										
Peso de trabajo = P _t (g)										

PESO DISPERSANTE = P_D

Peso cap. para dispersante = P _{cD} (g)										
(Peso dispersante + P _{cD}) s.e. = P _D + P _{cD} (g)										
Peso dispersante = P _D (g)										

N.º REGISTRO									
--------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--

PESOS DE LIMOS + ARCILLA Y DE ARCILLA

Peso cápsula para LG + LF + ac = L (USDA) + ac = P _{c2}									
Peso s.e. de L (USDA) + ac + P _{c2} + P _D = P ₄									
Peso cápsula para LF + ac = L (ISSS) + ac = P _{c3}									
Peso s.e. de L (ISSS) + ac + P _{c3} + P _D = P ₅									
Peso cápsula para ac = P _{c4}									
Peso s.e. de ac + P _{c4} + P _D = P ₆									
Peso arcilla pipeteado = P-									
Peso limo fino pipeteado = P ₈									
Peso limo grueso pipeteado = P ₉									

PESOS DE ARENAS

Peso cápsula para ArG = P _c ArG									
Peso s.e. de ArG + P _c ArG = P ₁₀									
Peso ArG = P ₁₁									
Peso cápsula para ArF = P _c ArF									
Peso s.e. de ArF + P _c ArF = P ₁₂									
Peso ArF = P ₁₃									

s.a. = seco al aire. V = volumen probeta de sedimentación =cc
s.e. = seco en estufa. v = volumen pipeteado =cc

Expresión gráfica de los resultados

La composición granulométrica de un suelo puede representarse gráficamente de las siguiente maneras:

a) *Diagrama lineal y circular*

Permite representar los resultados del análisis de una muestra distribuyendo los porcentajes de cada una de las fracciones en la superficie delimitada por un rectángulo tomada como 100.

Análogamente se podría utilizar un círculo cuya área se tome como 100.

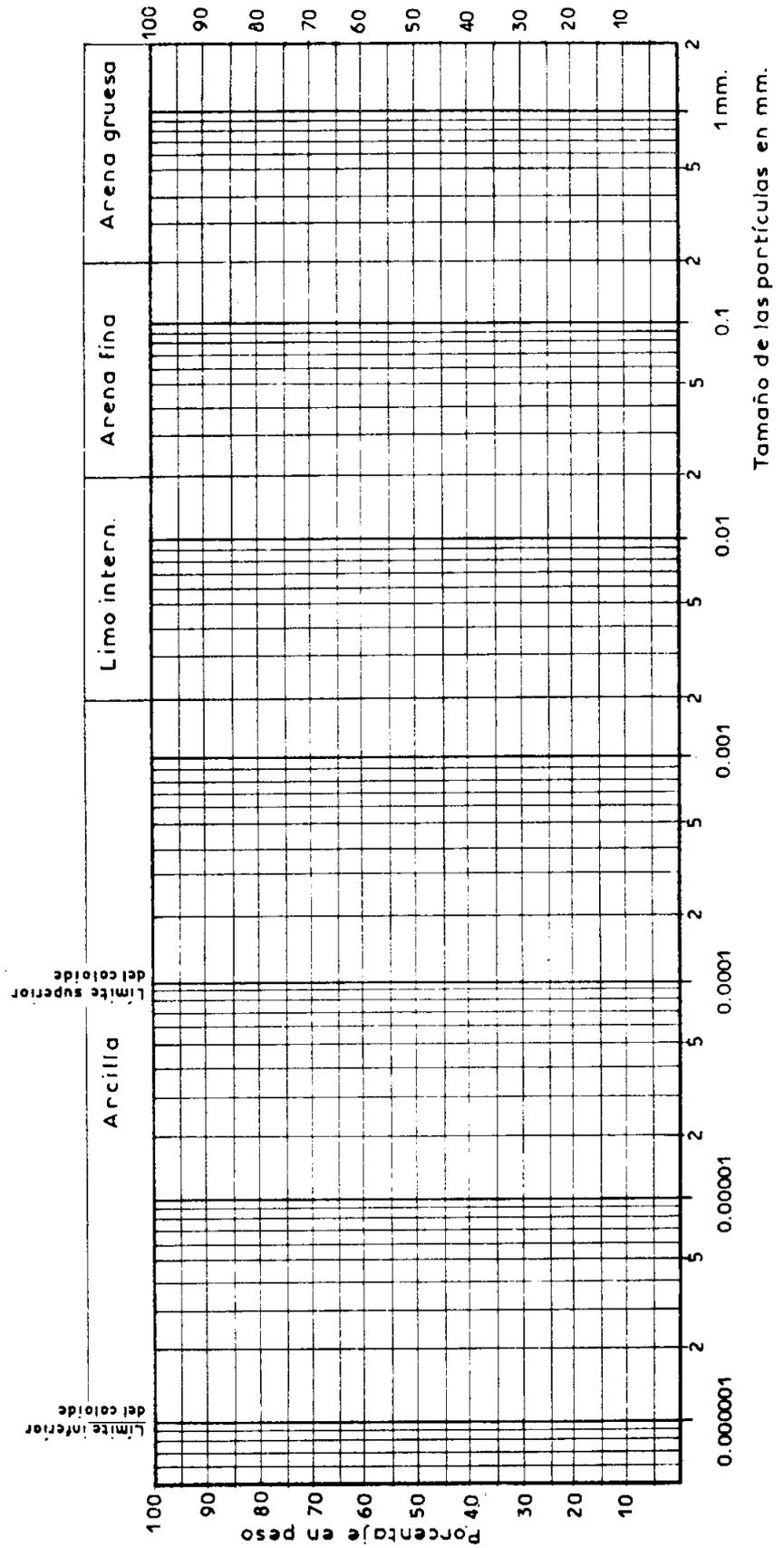
b) *Diagrama semilogarítmico*

En un diagrama semilogarítmico para la representación del análisis granulométrico de un suelo, se toma en el eje de abcisas, en escala logarítmica, el tamaño de las partículas (Ø en mm) y en el eje de ordenadas, en escala decimal, los porcentajes de las distintas fracciones (Figura n.º 10.9). La representación se realiza de forma acumulativa.

c) *Diagramas triangulares*

Se trata de una representación gráfica en coordenadas trilineales que permite hallar la clase textural. La composición granulométrica de una determinada muestra viene dada por un punto que resulta de la intersección de tres rectas (figura n.º 10.10) trazadas en los porcentajes que se tengan de arena, limo y arcilla.

Fig. n.º 10.9.—
 Diagrama
 semilogarítmico para
 la representación
 del análisis
 granulométrico.



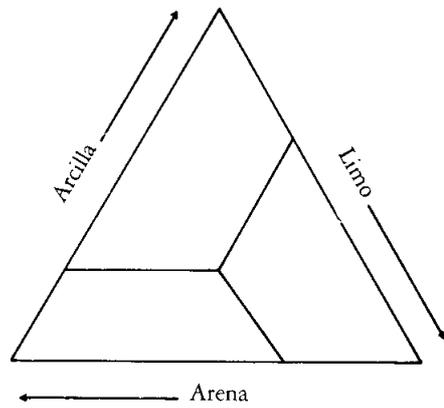


Fig. n.º 10.10. -
Manera de proceder
para obtener la clase
textural.

d) *Representación de la variación de la granulometría con la profundidad de un perfil*

En el eje de abscisas se ponen los porcentajes (0-100%) y en el eje de ordenadas las profundidades. Para cada muestra analizada correspondiente a un determinado horizonte se llevan sobre el eje de abscisas los % de m.o.; m.o. + arcilla; m.o. + arcilla + limo; y m.o. + arcilla + limo + arena. De forma análoga para los demás horizontes. En este caso en los cálculos no se habrá descontado el % de m.o. Se puede hacer de forma análoga sin representar el % de m.o. y descontando este % al realizar los cálculos (fig. n.º 10.11).

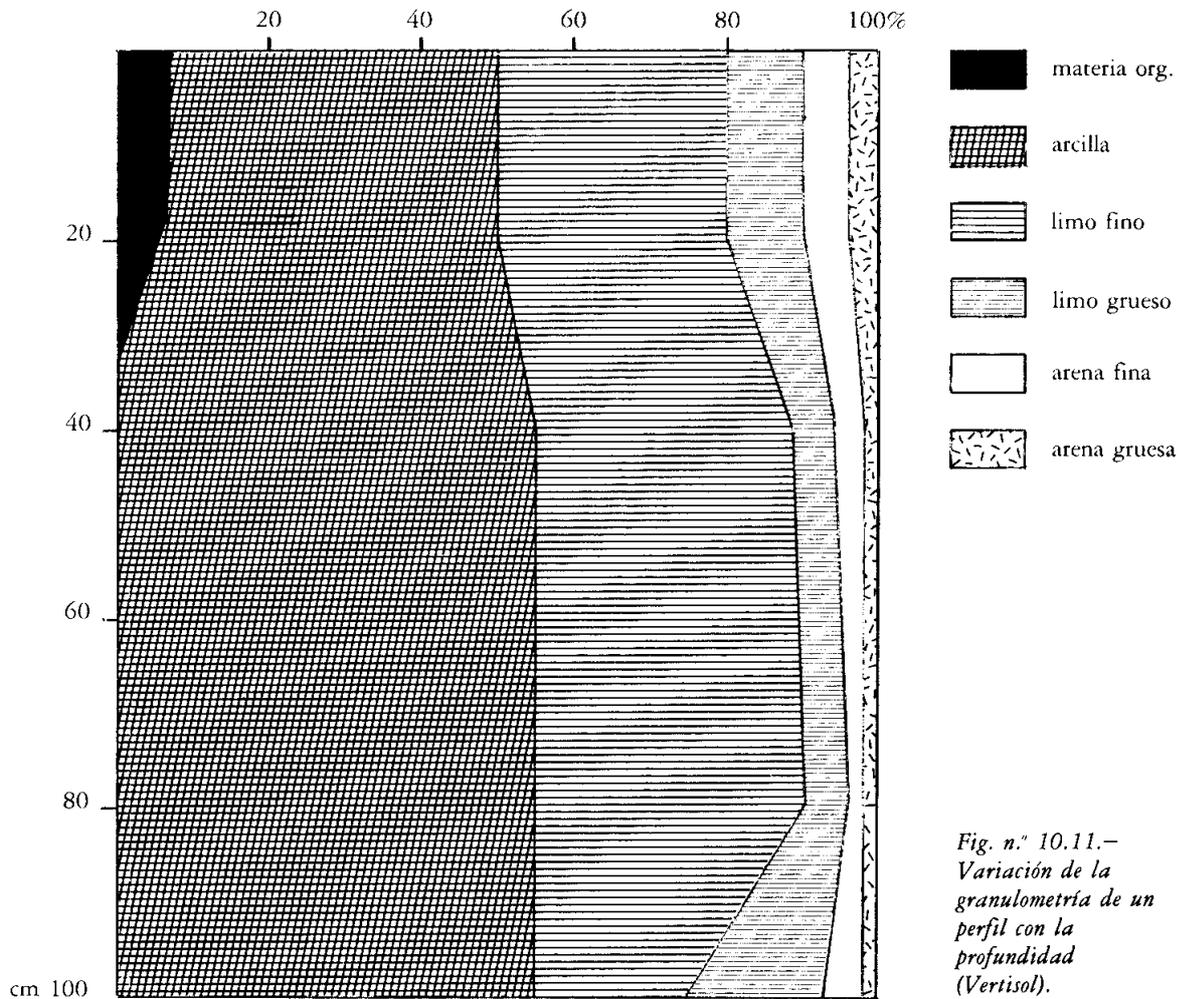


Fig. n.º 10.11. -
Variación de la
granulometría de un
perfil con la
profundidad
(Vertisol).

Interpretación de resultados y discusión

Clase textural

Se obtendrá la clase textural de acuerdo con los porcentajes de arena, limo y arcilla obtenidos y utilizando los triángulos de las figuras n.º 10.12 y 10.13 según se haya realizado el análisis con criterios USDA o ISSS respectivamente.

Clase textural y comportamiento del suelo

En el Cuadro n.º 10.10 se indica a título orientativo las relaciones posibles, aunque no únicas, entre la clase textural y el comportamiento probable del suelo.

CUADRO N.º 10.10 Textura y comportamiento probable del suelo. (JOHNSON, 1979).

PROPIEDAD	TEXTURA		
	ARENOSA	FRANCO LIMOSA	ARCILLOSA
Permeabilidad	Alta	Media	Baja
Superficie específica	Baja	Media	Alta
Compacidad	Baja	Media	Alta
Temperatura en primavera	Cálido	Fresco	Frío
Capacidad de almacenamiento de nutrientes	Bajo	Medio	Alto
Dificultad de laboreo	Intermedia	Más fácil	Más difícil
Capacidad de almacenamiento de agua	Baja	Medio-alto	Alto
Energía de retención del agua	Baja	Medio	Alto

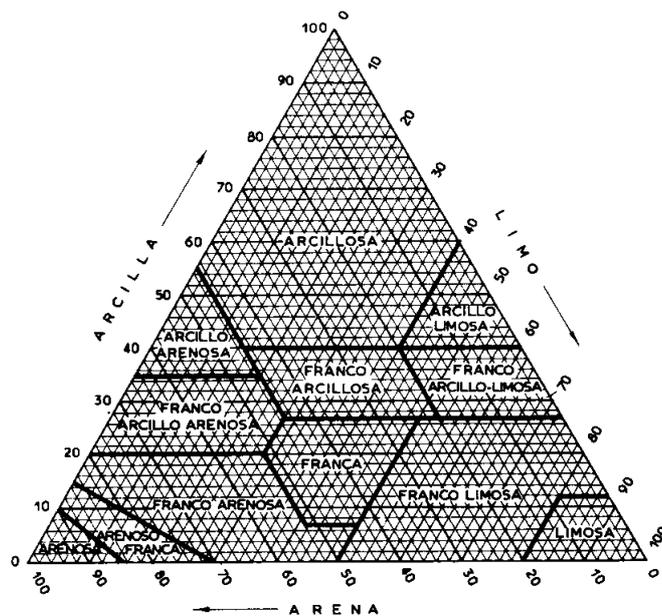


Fig. n.º 10.12.-
Diagrama triangular para la determinación de la clase textural según criterios USDA.

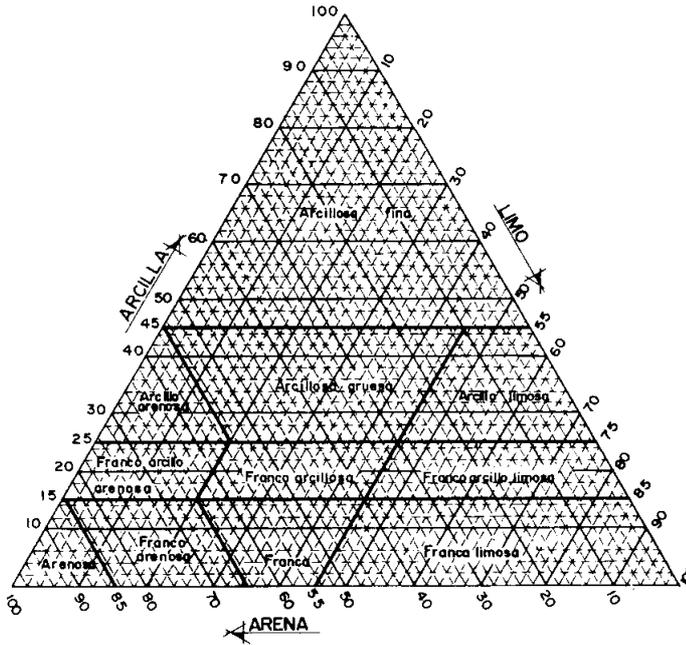


Fig. n.º 10.13.-
Diagrama triangular para la determinación de la clase textural según criterios ISSS.

Carácter psamméntico

Según los criterios de Soil Taxonomy System un suelo presenta carácter psamméntico cuando se cumplen las condiciones indicadas en el Cuadro n.º 10.11.

CUADRO N.º 10.11 Condiciones de textura para carácter psamméntico (Soil Taxonomy, 1975)

CRITERIO ADOPTADO					DENOMINACION	P S A M M E N T I C A
ArMG	ArG	ArM	ArF	ArMF		
————— 85% —————					Arenosa	
——— ≥ 25% ———		————— < 50% —————			Arenosa gruesa	
——— ≥ 25% ———		————— < 50% —————			Arenosa media	
		≥ 50%			Arenosa fina	
————— < 25% —————				< 50%	Arenosa muy fina	
				≥ 50%	Arenoso-Franco	
Ar ≥ ac + 70		Ar ≤ 0,5 ac + 85			Arenoso-Franco gruesa	
——— ≥ 25% ———		< 50%	< 50%	< 50%	Arenoso-Franco media	
————— ≤ 25% —————		≥ 50%		< 50%	Arenoso-Franco fina	
				≥ 50%	Arenoso-Franco muy fina	

Ejercicios de tutoría

1. En la ecuación de la ley de Stokes determinar la ecuación de dimensiones de la constante K, e indicar de qué es función esta «constante».
2. Discutir cómo se verán afectados los resultados de un análisis granulométrico en el caso de un Horizonte ferruginoso de un Spodosol.
3. Un auxiliar de laboratorio le indica que en la probeta de sedimentación la textura «se ha caído», queriendo expresar con ello que ha floculado.
¿A qué puede corresponder la expresión «se ha caído»?
¿Qué sugerirá usted antes de hacer repetir el análisis para que no se produzca la floculación?
4. Los términos «arcilla» y «limo» tienen otros sentidos a los empleados en el análisis granulométrico.
¿Cuáles son?
5. En el caso del análisis granulométrico de un suelo yesoso con empleo de resinas regeneradas en H⁺, indicar qué reacciones de intercambio tendrán lugar y como regeneraría las resinas después del análisis.
6. ¿Por qué en un suelo arenoso habrá que pesar más muestra que en un suelo arcilloso?
7. Hallar la clase textural y representar la textura en los diferentes diagramas para la muestra analizada.
8. Calcular la velocidad de caída de la arcilla sabiendo que se pipetea a 10 cm al cabo de 8 horas si la temperatura es de 20 °C.
¿Cuál es la velocidad si la temperatura pasa a 25 °C?
9. Determinar el tiempo que hay que esperar para pipetear la arcilla si la temperatura es de 18 °C y se quiere pipetear a 15 cm. ¿Cuál es la cantidad de limo que sedimenta en este momento a 10 cm de profundidad y a 15 cm?
10. Utilizando un triángulo de textura completar el cuadro indicando los límites para cada clase textural. Indicar qué triángulo se ha utilizado.

CLASE TEXTURAL	PORCENTAJES		
	ARCILLA	LIMO	ARENA
Arenosa			
Arenoso franco			
Franco arenoso			
Franca			
Franca limosa			
Limosa			
Franco-arcillo-arenosa			
Franco arcillosa			
Franco-arcillo-limosa			
Arcillo arenosa			
Arcillo limosa			
Arcillosa			

11. Los trabajos de CHAUVEL et al. (1967) sobre suelos tropicales dieron los resultados que se recogen en el cuadro, referentes al análisis granulométrico para la misma muestra:

METODO	% ac	% L USDA	% Ar USDA
Clásico (Demolón-Bastisse D.B)	33.7	9.9	56.4
Tratamiento Deb + (DB)	66.2	15.7	18.1

Interpretar los resultados, indicando cuál es el efecto del tratamiento Deb, qué reacción química debe tener lugar.

¿Qué características tiene este suelo?

12. Preparar un organigrama de trabajo para cada uno de los siguientes supuestos para realizar un análisis granulométrico de las siguientes características:
1. Sin destruir la materia orgánica y determinando la arcilla y el limo ISSS más arcilla por pipeteado.
 2. Destruyendo la m.o.; separando la arena gruesa ISSS antes de pasar a la probeta y pipeteando la arcilla y el limo ISSS más arcilla. Se desea conocer el limo USDA y la arena fina ISSS.
13. Partiendo de la ley de Stokes y sabiendo que para 20 °C la constante K de la expresión $V = K d^2$, vale $8,9 \times 10^3$, expresando V en cm/seg. y el diámetro equivalente en cm., se pide:
1. Construir la curva que permite calcular la profundidad de pipeteado en función del tiempo, para determinar la fracción de diámetro equivalente inferior a 5 μm .
 2. Discutir el campo de aplicación de esta curva.
 3. Calcular la viscosidad teórica del líquido sabiendo que $g = 9,81$.
 4. Sabiendo que la fracción inferior a 5 μm supone un porcentaje del 24%; la fracción entre 5 y 35 μm fue del 18%; entre 35 y 60 μm del 22%, determinar la textura USDA con valores aproximados y la clase textural.

Bibliografía

- ALEXIADES and JACKSON (1966): in GUILLET, B. et al. 1979.
- AVERY, B.W. and C.L. BASCOMB (1974): «*Soil Survey Laboratory Methods*». 83 pp. Rothamsted Exp. Station, Harpenden.
- BEGHEIJN, Th. and J. van SCHUYLENBORGH (1971): «*Methods for the Analysis of Soils*». Wageningen.
- CHAUVEL, A. et G. PEDRO (1967): «*Considérations sur l'analyse granulométrique et le problème de la détermination de la constitution minéralogique élémentaire de certains sols tropicaux; nécessité et limites de la déferrication*». C.R. Acad. Sc. Paris, 264: 2089-2092
- DAY, P.R. (1965): «*Particle fractionation and particle-size analysis*». in BLACK, C.A. *Methods of Soil Analysis*. Amer. Soc. of Agr. Inc. Publ. Wisconsin.
- DROSDOFF, M. and E.F. MILES (1938): «*Action of hydrogen peroxide on weathered mica*». *Soil Sci.*, 46: 391-393.
- EDWARDS, A.P. and J.M. BREMNER (1967): «*Dispersion of soil particles by some vibration*». *J. Soil Sci.*, 18: 47.
- GUILLET, B. et J. ROUILLER (1979): «*La granulométrie*. in BONNEAU, M. et al. «*Pédologie 2. Constituents et propriétés du sol*». 459 pp. Masson. Paris.
- HAUSENBUELLER (1972): «*Soil Science. Principles and practices*». 504 pp. W.C. Brown Co. Publishers. Iowa.
- JOHNSON, L.J. (1979): «*Introductory Soil Science*». 289 pp. MacMillan Publ. Co. Inc. New York.
- KÖSTER, E. (1966): «*Análisis mecánico de rocas y suelos*». 191 pp. C.S.I.C. Madrid.
- KUNZE, G.W. (1965): «*Pretreatment for Mineralogical Analysis*». in BLACK, C.A. *Methods of Soil Analysis*. Amer. Soc. of Agron. Wisconsin.

- MEHRA, O.P. and M.L. JACKSON. (1960): «Iron oxide removal from soils and clays by a dithionitecitrate system buffered with sodium bicarbonate». in BLACK, C.A. Methods of Soil Analysis. Amer. Soc. of Agron. Wisconsin.
- NERPIN, S.V. (1965): «Soil Physic». Israel Program for Scientific Translations.
- ORSINI, L. (1975): «Quelques methodes d'analyse des sols utilisées en agronomie». Station Agronomique de l'Aisne.
- PORTA, J. (1972): «Contribution à l'étude et à l'amélioration des sols sodiques riches en gypse». DEA. Université de Nancy.
- PORTA, J. (1975): «Automatización del análisis granulométrico por sedimentación discontinua». Doc. difusión restringida.
- ROUILLER, J. et E. JEANROY (1971): «Resumé de quelques techniques de Pédologie Generale». 28 pp. Centre de Pédologie Biologique. C.N. R.S. Nancy.
- ROUILLER, J. (1972): «La dispersion des sols dans l'analyse granulométrique». Comunicación personal.
- SANTOLAYA, F. (1971): «Aplicación de la fórmula de Stokes en el análisis de la textura del suelo por el método de la pipeta».
- TAMES, C. (1945): «Métodos Físicos y Químicos de Laboratorio para el Estudio de los Suelos y de las Tierras de Cultivo». 439 pp. INIA. Madrid.
- TANNER, C.B. and M.L. JACKSON (1947): «Nomographs of sedimentation times for soil particles under gravity or centrifugal acceleration». Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 12: 60-65.
- TOOGOOD, J.A. and T.W. PETERS (1953): «Comparison of methods of mechanical analysis of soils». Can. Jour. Agric. Sci., 33: 159-171.
- VIEILLEFON, J. (1979): «Contribution à l'amélioration de l'étude analytique des sols gypseux». Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol XVII n.º 3: 195-223.

**DETERMINACIONES
RELACIONADAS CON
LAS SALES SOLUBLES**

IV

Objetivo

La prueba previa de salinidad (T4) permite realizar un diagnóstico sobre el contenido de sales solubles en la muestra, en caso de resultar positivo interesará realizar un conjunto de análisis para caracterizar el nivel y tipo de salinidad.

La presencia de yeso puede interferir al realizar el diagnóstico de prueba previa, por lo que no existe un límite preciso para interpretar los valores de dicho ensayo. Se suele considerar que si la CE del extracto 1:5 supera los 0,2 a 0,25 dS/m (200-250 $\mu\text{mho/cm}$), existe salinidad, sin embargo estos valores no son sino orientativos.

SCHOFIELD (1942) propuso que se estudiase el contenido de sales solubles del suelo en la pasta saturada. Esta metodología fue adoptada por el U.S. Salinity Laboratory (1954) y posteriormente su uso se ha generalizado a nivel mundial. Inicialmente se determinaba la resistencia eléctrica de la pasta, si bien en la actualidad se extrae la solución y se trabaja con el extracto.

La pasta saturada es una mezcla suelo: agua, con todos los poros llenos y sin líquido sobrenadante. El volumen de agua utilizado para preparar la pasta saturada corresponde a la «humedad de saturación» (H_s); una vez equilibrada la solución con la muestra se mide el pH de la pasta. Posteriormente se extrae la solución equilibrada, que se conoce por el nombre de «extracto de pasta saturada». En dicho extracto se determina la conductividad eléctrica (CE_s), los cationes y los aniones solubles.

Fundamento

Forma de los elementos del suelo

Para estudiar los distintos elementos del suelo y su relación con las plantas se suelen hacer algunas simplificaciones para poder abordar el problema con mayor facilidad. Esta manera de proceder puede enmascarar interacciones entre componentes y dificultar las interpretaciones.

La fase sólida del suelo contiene los elementos que constituyen los minerales y la materia orgánica. Se liberan tan sólo por medio de procesos de meteorización y mineralización, respectivamente. Algunos de los elementos liberados se reorganizan, dando lugar a nuevos minerales o a compuestos orgánicos denominados de neoformación. Otros permanecen en formas coloidales y, finalmente, algunos permanecen en la solución del suelo (elementos solubles) o se asocian a las superficies de los coloides (elementos intercambiables) (fig. 11.1). La disponibilidad para la planta varía considerablemente en un caso y otro, únicamente los solubles y los intercambiables pueden ser absorbidos con facilidad.

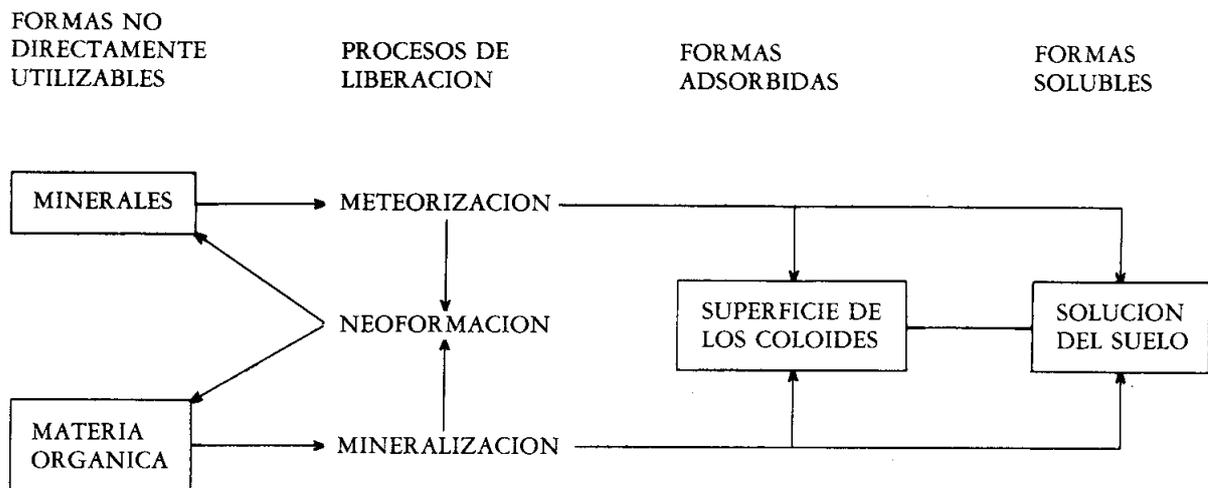


Fig. n.º 11.1.— Forma en que se hallan los elementos del suelo: Al ser el suelo un sistema abierto, las formas solubles pueden salir de él y perderse por lavado.

a) *Cationes integrados en las redes cristalinas*

Los cationes que ocupan posiciones en la red cristalina de los minerales del suelo se comportan como un todo con el resto de iones del mineral. Las plantas no tienen acceso a ellos.

En caso de querer determinar el contenido de estos elementos habrá que proceder a ataques con extractantes enérgicos, que consigan la destrucción de la red cristalina y la puesta en solución de todos los iones contenidos en ella. Con este ataque se posibilita la determinación de los cationes totales, incluidos los solubles, los intercambiables, los fijados y los de la red cristalina de los distintos minerales. La reactividad de un elemento no es la misma según la forma en que se halle, así su asimilabilidad o su posible toxicidad, variarán considerablemente.

b) *Cationes intercambiables*

Los cationes intercambiables son los que se hallan adsorbidos de forma reversible en las sedes de intercambio de la superficie de los coloides electronegativos del suelo, constituyen la doble capa difusa, en equilibrio con los iones de la solución exterior.

Para lograr su extracción habrá que proceder a un intercambio iónico. El contacto prolongado del suelo con una solución con una elevada concentración de un determinado catión, provoca la adsorción de éste por el complejo, con el consiguiente paso a la solución exterior de los cationes adsorbidos.

En el caso de que el suelo contenga sales solubles, éstas serán extraídas junto a los cationes intercambiables, lo que falseará los resultados. Dada la dificultad analítica en separar estos dos grupos, algunos autores prefieren hablar de «cationes extraíbles» con una determinada solución, en lugar de «cationes intercambiables».

Los cationes intercambiables se analizan para abordar el estudio y caracterización del complejo adsorbente (el efecto alcali en el caso de suelos afectados por la salinidad).

c) *Cationes fijados*

En determinadas circunstancias, cuando una muestra o un suelo se seca, cationes tales como el potasio interlaminares pueden quedar fijados en coordinación 12 de forma irreversible. De una illita se pasa a una estructura de mica. El catión fijado o retrogradado no será liberado con facilidad, por lo que no está a disposición de las plantas.

d) *Cationes solubles*

Se entienden por cationes solubles aquellos que se hallan en la solución del suelo o que se disuelven al incorporar agua a un suelo seco. Se hallan en equilibrio dinámico con los cationes adsorbidos en el complejo de intercambio.

Los cationes y aniones solubles se extraen añadiendo una determinada cantidad de agua a una muestra de suelo, equilibrando la solución por agitación y obteniendo el extracto por filtración o centrifugación.

El extracto de pasta saturada se prepara para estudiar los iones de la solución del suelo, que pueden provocar efectos osmóticos y de ión específico frente a las plantas. La utilidad de los estudios en este extracto ha quedado de manifiesto en múltiples trabajos. Si bien tienen gran interés para estudiar cualitativamente la intensidad de la salinidad y las prácticas de manejo del suelo, no pretende ser un fiel reflejo de la solución real del suelo (ADAMS, 1973). Para el estudio de la solución del suelo debe recurrirse al empleo de una sonda de succión, dispositivo de cerámica porosa de cierre hermético en cuyo interior puede crearse una depresión. Dejada la sonda en posición en el campo se pueden obtener muestras de solución del suelo a lo largo del tiempo.

La presente técnica se centra en el estudio de los elementos que se hallan en la solución del suelo. La interpretación completa de los procesos llevará a estudiar posteriormente el complejo de intercambio iónico, con el que están en equilibrio dinámico los iones de la solución exterior (fig. n.º 11.2).

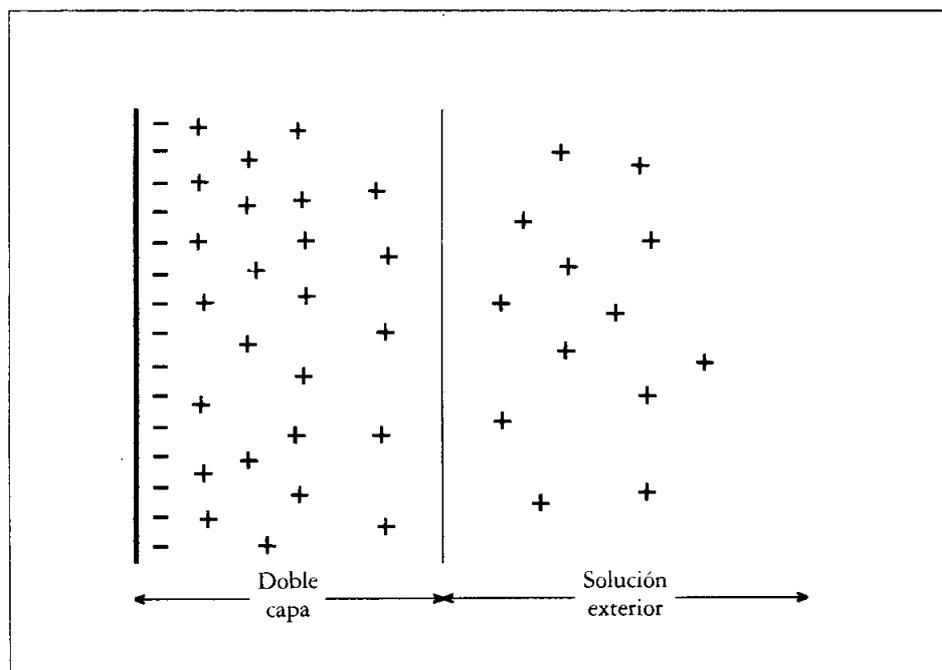


Fig. n.º 11.2.—
Modelo de doble
capa difusa: La
carga eléctrica
negativa de las
partículas de arcilla
se neutraliza por los
cationes adsorbidos
(cationes en sedes de
intercambio) que se
hallan a
concentraciones más
altas cerca de la
partícula de arcilla
constituyendo una
doble capa y están
en equilibrio con los
cationes de la
solución exterior
(cationes en
solución).

Metodología elegida: Justificación

Se sigue la metodología adoptada por el U.S. Salinity Laboratory (1954), por estar referidos a ella la mayor parte de los trabajos que se publican a nivel mundial sobre suelos afectados por la salinidad. Esta forma de proceder supuso en su día sustituir el estudiar la salinidad basándose en el contenido de sales expresado en porcentaje en peso (CAHOON *et al.* 1974).

La humedad de saturación corresponde a un potencial matricial $\psi_m = 0$ y está relacionada con los contenidos de humedad a 33 y a 1500KPa, aunque de manera aproximada. Si se trabaja con unos contenidos de agua superiores a la saturación, la facilidad de extraer agua es mayor, sin embargo se producen desequilibrios químicos que hacen desechable esta metodología. Las sales poco solubles, tales como el yeso se disuelven en mayor cantidad al disminuir la relación suelo: agua, lo que hace variar las relaciones entre cationes de una solución a otras y, por consiguiente, la interpretación.

Por otro lado, y de mayor importancia que el efecto del yeso, dado que este componente está ausente de muchos suelos, es el principio de dilución de valencia, cuya explicación puede basarse en la teoría y leyes de DONNAN para membranas semipermeables.

En una solución equilibrada de un sistema suelo-agua, las condiciones de equilibrio variarán si se diluye el sistema, dependiendo el estado final de la naturaleza de los iones presentes: los cationes divalentes sustituirán a los monovalentes de las sedes de intercambio al diluir la solución.

De acuerdo con el equilibrio de DONNAN, la actividad, a , de un ión en la fase sólida (intercambiador) es igual a su actividad en la fase líquida (solución exterior). Sea un sistema NaCl-CaCl₂:

$$\begin{aligned} a_{\text{NaCl}}^i &= a_{\text{NaCl}}^a \\ a_{\text{CaCl}_2}^i &= a_{\text{CaCl}_2}^a \\ a_{\text{NaCl}}^i &= a_{\text{Na}}^i \cdot a_{\text{Cl}}^i \\ a_{\text{NaCl}}^a &= a_{\text{Na}}^a \cdot a_{\text{Cl}}^a \end{aligned}$$

de donde:

$$\frac{a_{\text{Na}}^i}{a_{\text{Na}}^a} = \frac{a_{\text{Cl}}^a}{a_{\text{Cl}}^i} \quad (1)$$

Análogamente para el CaCl₂

$$\begin{aligned} a_{\text{CaCl}_2}^i &= a_{\text{Ca}}^i (a_{\text{Cl}}^i)^2 \\ a_{\text{CaCl}_2}^a &= a_{\text{Ca}}^a (a_{\text{Cl}}^a)^2 \end{aligned}$$

de donde,

$$\frac{a_{\text{Ca}}^i}{a_{\text{Ca}}^a} = \frac{(a_{\text{Cl}}^a)^2}{(a_{\text{Cl}}^i)^2} \quad (2)$$

de (1) y (2) se desprende:

$$\frac{a_{\text{Na}}^i}{\sqrt{a_{\text{Ca}}^i}} = \frac{a_{\text{Na}}^a}{\sqrt{a_{\text{Ca}}^a}}$$

De acuerdo con esta expresión, al estar afectados los iones divalentes por la raíz cuadrada, la dilución o la concentración de la solución, el operar con extractos de pasta saturada o bien con extractos más diluidos, influirá en las condiciones finales, dado que el equilibrio intercambiables-solubles no será el mismo en todos los casos.

El método de la pasta saturada ha sido cuestionado por diversos autores, cabe citar a LONGENECKER and *al.* (1964) que pusieron en evidencia la falta de repetibilidad, con variaciones de hasta 17 ml en suelos de textura gruesa y de hasta ± 58 ml en los de textura fina, al preparar una misma pasta saturada. Sin embargo, el método alternativo propuesto, de saturación por capilaridad, no ha tenido gran aceptación, ya que también presenta problemas de precisión.

Rango y sensibilidad

– Humedad de saturación

La determinación de la humedad de saturación lleva consigo un elevado grado de subjetividad. En muchos laboratorios se suele minimizar el factor personal realizando una misma persona este análisis, con lo que se consigue una uniformidad de criterio.

– pH de la pasta saturada

a) *Suelos de sulfatos ácidos*

Los suelos que se caracterizan por la presencia de sulfatos de hierro y aluminio solubles presentan pH extremadamente ácidos, con valores que pueden variar entre 3 y 4 e incluso alcanzar valores inferiores.

b) *Suelos salinos*

Generalmente el pH de la pasta saturada en este tipo de suelos es menor de 8.5 (USSL, 1954).

c) *Suelos sódicos y suelos alcalinos*

Clásicamente se denominaban suelos alcalinos aquellos cuyo porcentaje de sodio intercambiable (V_{Na}) era superior al 15% y su pH alcanzaba valores superiores a 9.0. Esta definición puede encontrarse en mucha bibliografía.

En el momento actual se prefiere distinguir dentro de la categoría de los suelos con un V_{Na} superior al 15%, los suelos sódicos, cuyo pH es inferior a 8.5 y suelos alcalinos, cuyo pH es superior a 8.5.

Los pH-metros comerciales que proporcionan resultados con una aproximación de ± 0.1 unidad de pH son suficientes para esta determinación. Los equipos digitales suelen tener una sensibilidad ± 0.01 unidad de pH (Técnica n.º 3).

– Conductividad eléctrica del extracto

Los rangos de CE_s van desde valores próximos a cero en suelos no afectados por la salinidad, en zonas húmedas, por ejemplo, a más de 100 dS/m a 25 °C en la parte superior del pedión, en la zona de evaporación interna en los suelos salinos, durante la época de verano en la región mediterránea.

Los conductímetros comerciales suelen permitir lecturas desde 0 a 1.500 mS/cm y de 0 a 500 μ S/cm. (Técnica n.º 4):

Principales causas de error e interferencias

– Preparación de la pasta saturada.

En el Cuadro n.º 11.1 se indican las principales causas de error en la preparación de la pasta saturada.

CUADRO N.º 11.1 Principales causas de error en la preparación de la pasta saturada.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
1. Preparación de la pasta saturada con un déficit o un exceso de agua respecto a la de saturación.	1. Corregir antes de obtener el extracto, añadiendo una cantidad medida de agua destilada o desmineralizada o bien una cantidad pesada de muestra, respectivamente.
2. Pérdida de agua por evaporación durante el tiempo de equilibración de la solución.	2. Utilizar un recipiente con tapa.
3. No llegar a alcanzar la equilibración de la solución del suelo por poco tiempo de espera.	3. Esperar un mínimo de 1 hora (U.S.S.L., 1954).
4. En suelos con elevado contenido de arcillas sódicas puede resultar difícil determinar el estado saturado, llegando a extractos demasiado diluidos.	4. Si se obtienen valores anormalmente altos para H_s , deberá repetirse la pasta añadiendo una cantidad de agua igual a dos veces la correspondiente a 33 KPa o bien a cuatro veces la de 1500 KPa.

– Humedad de saturación

En el Cuadro n.º 11.2 figuran las posibles causas de error que se pueden cometer al determinar la humedad de saturación.

CUADRO N.º 11.2 Principales causas de error en la determinación de la humedad de saturación.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
1. Subjetividad en determinar el momento en que se alcanza el estado de saturación.	1. Se requiere cierto entrenamiento para determinar adecuadamente el estado de saturación, por lo que las primeras veces la subjetividad puede ser mucho mayor.
2. No considerar la humedad inicial de la muestra en equilibrio con la atmósfera al hallar H_s midiendo únicamente el volumen de agua añadido.	2. Tener en cuenta esta humedad en el cálculo final o determinar H_s por secado en estufa de una parte de la pasta saturada.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
3. Pérdida de agua de cristalización durante la determinación de H_2 por secado en estufa. 4. Dificultad en determinar el estado de saturación en suelos muy arenosos o muy ricos en materia orgánica. 5. Preparación de la pasta con un déficit o un exceso de agua respecto a la saturación.	3. Secar a menos de 50 °C en el caso de suelos que contengan yeso. Determinar H_2 por volumen. 4. Cambiar de metodología. Hacer un extracto con relación prefijada suelo: agua. (U.S.S.L., 1954). 5. Ver punto 1 del Cuadro n.º 11.1.

– pH de la pasta saturada

Antes de proceder a la medida del pH se debe revolver la pasta con la espátula, evitar hacerlo con el electrodo ya que se deteriora al rayarse.

Las causas de error en la medida del pH figuran en la Técnica n.º 3, Cuadro n.º 3.1.

– Obtención del extracto de saturación

Las posibles causas de error al realizar la extracción figuran en el Cuadro n.º 11.3.

CUADRO N.º 11.3 Principales causas de error en la obtención del extracto de saturación.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
1. Utilizar material (embudo Büchner, kitasato...) que no esté perfectamente seco.	1. Comprobar que todo el material está en perfectas condiciones (limpieza y secado).
2. Entrada de agua en el extracto por reflujo de la trompa de agua.	2. Intercalar en el circuito de vacío por trompa de agua una trampa para evitar el reflujo, un frasco lavador de gases, por ejemplo. Emplear una bomba de vacío.
3. Entrada de aceite en el extracto por reflujo de la bomba de vacío.	3. Intercalar en el circuito de vacío un frasco lavador de gases; manejar las llaves de forma que se cierre primero la llave de paso y luego se desconecte la bomba.

– Conductividad eléctrica del extracto de saturación

En el Cuadro n.º 11.4 figuran las posibles causas de error en la medida de la conductividad eléctrica.

CUADRO N.º 11.4 Principales causas de error en la medida de la CE del extracto de saturación.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
1. Efectuar la medida sin comprobar si está calibrado el conductímetro.	1. Antes de iniciar las lecturas proceder al calibrado del conductímetro.
2. Errores debidos a la influencia de la temperatura.	2. Medir la temperatura en cada muestra o bien dejarlas un tiempo suficientemente largo en las mismas condiciones de temperatura para que ésta se iguale en todas ellas.
3. Contaminación entre muestras.	3. Lavar perfectamente la célula de conductividad entre dos lecturas consecutivas.

Tendencias actuales

En algunos laboratorios, como el de la Compagnie Nationale d'Aménagement de la Région du Bas-Rhône et du Languedoc (Nîmes-Francia), prefieren obtener el extracto utilizando técnicas de presión en lugar de las de vacío. Esta técnica permite obtener más cantidad de extracto con mayor rapidez, ya que evita que se forme una capa seca en la parte inferior del embudo Büchner.

Equipo, instalaciones y material

Equipo e instalaciones

En el Cuadro n.º 11.5 se indica el equipo necesario para la preparación de la pasta, determinación de la humedad de saturación y obtención del extracto de pasta saturada. El equipo necesario para la determinación del pH de la pasta saturada y la conductividad eléctrica del extracto figura en las Técnicas 3 y 4.

En el montaje de un laboratorio de análisis de suelos deberá preverse una instalación centralizada de vacío, que es la que se utiliza en este caso. También es interesante poder contar con una instalación de aire comprimido. En laboratorios que no cuenten con instalación fija, el equipo de vacío más adecuado es una bomba de vacío y en su defecto una trompa de agua, si bien este sistema supone un derroche enorme de agua y poca eficacia en la extracción.

La bomba de vacío se conecta a una batería de llaves de tres vías que permitan varias extracciones en simultáneo (Fig. 11.3). La conexión entre las distintas piezas se hará con tubo de goma de presión para evitar deformaciones al aplicar el vacío. Para deshacer las conexiones debe cortarse el tubo de goma, ya que en caso contrario se suele romper el tubo de vidrio.

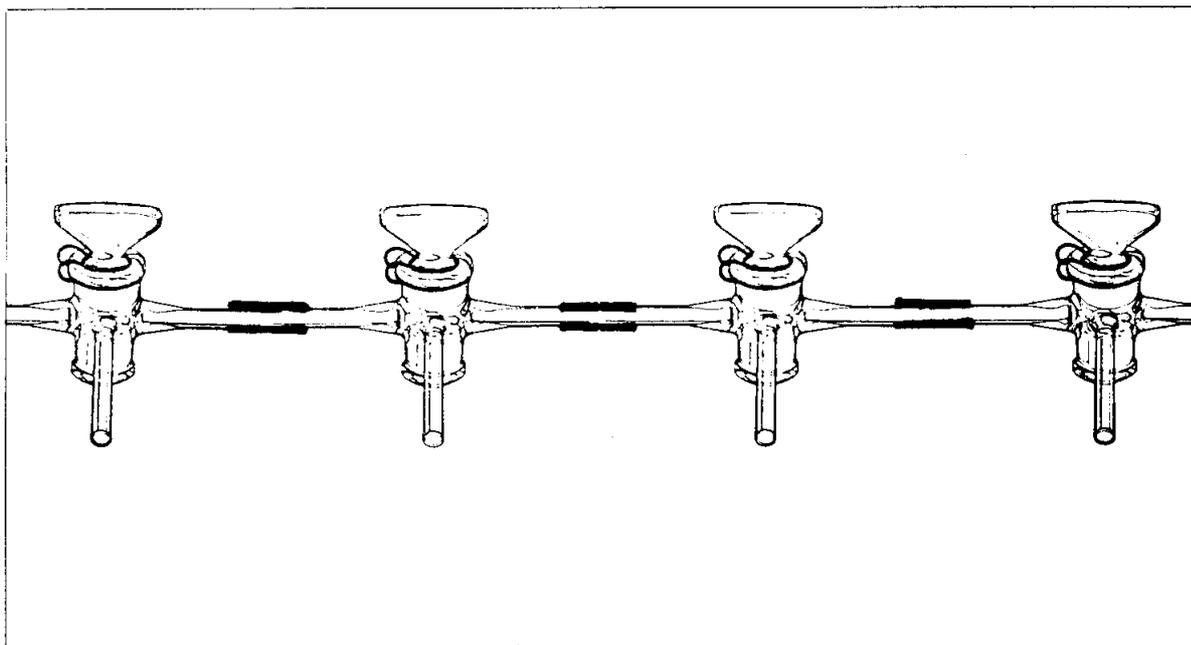


Fig. n.º 11.3.— Batería de llaves de tres vías para realizar varias extracciones en simultáneo.

Material

En el Cuadro n.º 11.5 se indica el material necesario para la preparación de la pasta saturada, determinación de la H_s y obtención del extracto de saturación. El material necesario para la medida del pH de la pasta y de la CE del extracto de saturación figura en las técnicas n.º 3 y 4.

CUADRO N.º 11.5 Equipo y material necesario para la preparación de la pasta saturada, determinación de la humedad de saturación y obtención del extracto de pasta saturada.

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
<p>A. Equipo general</p> <p>a. Preparación de la pasta saturada</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Granatario con una precisión de ± 0.01 g. <p>b. Determinación de la humedad de saturación</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Estufa. <p>c. Obtención del extracto de saturación</p> <p>c.1. Por vacío</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Equipo para producción de vacío. 2. Instalación de llaves de tres vías para la extracción en serie. <p>B. Material para realizar el análisis</p> <p>a. Preparación de la pasta saturada</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Caja de plástico redonda de unos 12 cm de \varnothing con tapa de cierre a presión. 2. Espátula. 3. Bureta graduada de 50 ml. <p>b. Determinación de la humedad de saturación</p> <p>b.1. Por medida del volumen de agua desmineralizada utilizada</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Bureta graduada de 50 ml. <p>c. Obtención del extracto de saturación</p> <p>c.1. Por vacío</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Matraces erlenmeyer con tubuladura lateral (Kitasatos) de 250-300 ml y paredes de presión. 2. Embudo Büchner de unos 12 cm de \varnothing interior. 3. Papel de filtro N.º 1 para los embudos Büchner. 4. Conos de goma para la unión del Kitasato y el embudo Büchner. 5. Tubos de plástico para recoger el extracto dentro del Kitasato, con tapón. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Granatario con una precisión de ± 0.1 g. <ol style="list-style-type: none"> 1. Trompa de agua. <p>c.2. Por presión</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Instalación de aire comprimido. <p>b.2. Por secado en estufa</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Recipiente para secar en estufa una fracción de la pasta saturada. <ol style="list-style-type: none"> 4. Tapones perforados. 5. Recoger el extracto directamente en el Kitasato y pasar después a botes de plástico. <p>c.2. Por presión</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Recipientes para realizar la extracción.

Reactivos

En la preparación de la pasta saturada y determinación de la humedad de saturación sólo se precisa agua desmineralizada o bien agua destilada. Los reactivos necesarios para realizar la medida del pH de la pasta saturada y de la conductividad eléctrica del extracto de saturación figuran en las Técnicas n.º 3 y n.º 4 respectivamente.

Método operatorio

La preparación de la pasta saturada consiste en incorporar agua lentamente hasta que todos los poros estén llenos. Cabe destacar que cuanto más arcilloso sea un suelo mayor deberá ser la cantidad de muestra a tomar para preparar el extracto, ya que el agua es retenida con mayor energía y más difícil su extracción.

Las características que debe reunir la pasta en el estado de saturación son las siguientes:

- la superficie de la pasta debe ser brillante pero sin que se aprecien dos fases.
- al hacer un corte en la pasta con la espátula y golpear ligeramente con los dedos la caja de plástico, el corte debe cerrarse quedando marcada la línea.
- al tomar con una espátula limpia parte de la pasta, ésta debe deslizarse sobre la espátula, dejándola limpia.

En los Cuadros n.º 11.6 al 11.10 se indica el método operatorio usual utilizado para la preparación de la pasta saturada, determinación de la humedad de saturación, medida del pH de la pasta saturada, obtención del extracto de saturación y medida de la CE del extracto de saturación.

CUADRO N.º 11.6 Método operatorio usual para la preparación de la pasta saturada, determinando la humedad de saturación por volumen.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<ol style="list-style-type: none">1. Pesar en granatario en la caja de plástico entre 200 y 300 g de muestra.2. Anotar el peso.3. Añadir lentamente agua desmineralizada con bureta y batir con la espátula la parte humedecida.4. Cuando toda la muestra ha sido humedecida, seguir añadiendo agua desmineralizada pero en fracciones de 1 ó 2 ml cada vez. Batir con la espátula.5. Al aproximarse a la saturación, ir añadiendo el agua desmineralizada en fracciones de 0.5 ml y batir con la espátula después de cada incorporación.6. Al alcanzar el estado de saturación, anotar el volumen de agua utilizado. (Cuadro 11.12).7. Tapar la caja y dejarla en un lugar donde no le dé el sol.8. Dejar en reposo durante un tiempo mínimo de 1 hora para que se equilibre la solución.9. Verificar después del reposo que se mantiene el «estado de saturación».10. En caso de no mantenerse el estado de saturación añadir más agua, dejando equilibrar de nuevo la solución durante una hora, de nuevo, etc.11. Anotar el volumen de agua gastada en las sucesivas veces. (Cuadro n.º 11.12).	<ol style="list-style-type: none">6. En el caso de que se observe que por error se ha añadido demasiada agua, añadir más muestra seca anotando el peso añadido.7. En el caso de emplear una cápsula tapanla con un papel de filtro humedecido.8. Es posible que pasado este tiempo haya agua sobrenadante, no obstante, al batir de nuevo con la espátula este agua desaparece y la muestra queda saturada. De forma orientativa se recomienda aumentar el tiempo, para que se equilibre la solución. En las turbas y muck se dejará de un día para otro (USSSL, 1954). En suelos muy arenosos se recomienda otra metodología.

CUADRO N.º 11.7 Método operatorio para la preparación de la pasta saturada, determinando la humedad de saturación por secado en estufa.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<ol style="list-style-type: none"> 1. Tomar una cantidad cualquiera de muestra y pasarla a la caja de plástico. 2. El agua desmineralizada se puede añadir con frasco lavador. 3. Proceder como en los puntos 3, 4, 5 del Cuadro n.º 11.6. 4. Alcanzado el estado de saturación tapar la caja de plástico. 5. Proceder como en los puntos 7, 8, 9, 10 del Cuadro n.º 11.6. 6. Equilibrada la solución en estado de saturación, tomar una parte de la pasta y determinar su humedad para hallar H_s (Técnica n.º 2). 	

CUADRO N.º 11.8 Método operatorio para la medida del pH de la pasta saturada.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>a. Calibrado del pH-metro Ver método operatorio en la Técnica n.º 3.</p> <p>b. Medida del pH de la pasta</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Homogeneizar la pasta con la espátula, introducir el electrodo en la pasta y proceder a la lectura del pH, una vez estabilizada la lectura (Cuadro n.º 11.12). 2. Lavar el electrodo. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. No debe revolverse la pasta con el electrodo ya que se raya y deja de dar medidas correctas.

CUADRO N.º 11.9 Método operatorio para la obtención del extracto de pasta saturada.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>a. Obtención del extracto.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Pasar la pasta a un embudo Büchner en el que previamente se habrá puesto un papel de filtro. 2. Colocar el embudo Büchner (con un cono de goma) en el kitasato, en el que se habrá introducido un tubo de plástico (para recoger en él el extracto) de manera que el vástago del embudo quede dentro del tubo de plástico. 3. Aplicar el vacío para obtener el extracto. 4. Vigilar que durante la extracción no se produzcan grietas en la pasta. 	<ol style="list-style-type: none"> 2. Recoger el extracto directamente en el kitasato, que deberá estar perfectamente limpio y seco. 3. En algunos casos el extracto sale coloreado debido a la m.o pero ello no hace variar los resultados.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
▷ b. Conservación del extracto 1. Conservar el extracto en un lugar fresco (preferentemente nevera), en un recipiente cerrado y al abrigo de la luz.	1. Evitar almacenamientos prolongados. En caso de que aparezcan algas u otras colonias desechar el extracto.

CUADRO N.º 11.10 Método operatorio para la medida de la conductividad eléctrica del extracto de pasta saturada.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
a. Calibrado del conductímetro Ver el método operatorio para calibrado del conductímetro en la Técnica n.º 4. b. Medida de la CE_s 1. Medir la CE _s (Cuadro n.º 11.12). 2. Medir la temperatura del extracto para realizar la correspondiente corrección (Cuadro n.º 11.11 y 11.12).	1. Como la cantidad de extracto obtenido suele ser pequeña, utilizar con preferencia una célula de pipeta (Fig. n.º 4.3. Técnica n.º 4).

Cálculos y expresión de los resultados

a) *Humedad de saturación (H_s)*

La humedad de saturación se expresa en porcentaje (gramos de agua/100 g de suelo seco).

Si P = gramos de muestra seca al aire utilizados para realizar la pasta saturada.

H % = humedad de la muestra seca al aire.

V = volumen de agua desmineralizada utilizado para hacer la pasta saturada.

La humedad de saturación H_s viene dada por la expresión:

$$H_s = \frac{V}{P_s} \times 100$$

siendo P_s el peso de muestra seco en estufa, que vale:

$$P_s = \frac{P}{100 + H} \times 100$$

con lo que H_s valdrá:

$$H_s (\%) = \frac{V}{P} (100 + H)$$

b) *pH de la pasta saturada*

Se expresa en unidades de pH.

c) *Conductividad eléctrica del extracto de pasta saturada (CE_s)*

Se expresa en dS/m a 25 °C, si bien las unidades clásicas, mmho/cm o μmho/cm a 25 °C siguen en uso. Para referir la CE a 25 °C habrá de tenerse en cuenta el factor de corrección debido a la temperatura (Cuadro n.º 11.11) según la siguiente expresión:

$$CE_{25\text{ }^\circ\text{C}} = CE_t \times f_t$$

En el Cuadro n.º 11.12 figura un modelo de impreso para anotar los resultados.

CUADRO N.º 11.11 Factores de corrección de la conductividad eléctrica en función de la temperatura.

t °C	ft	t °C	ft	t °C	ft
3.0	1.719	22.0	1.064	29.0	0.925
4.0	1.660	22.2	1.060	29.2	0.921
5.0	1.613	22.4	1.055	29.4	0.918
6.0	1.569	22.6	1.051	29.6	0.914
7.0	1.528	22.8	1.047	29.8	0.911
8.0	1.488	23.0	1.043	30.0	0.907
9.0	1.448	23.2	1.038	30.2	0.904
10.0	1.411	23.4	1.034	30.4	0.901
11.0	1.375	23.6	1.029	30.6	0.897
12.0	1.341	23.8	1.025	30.8	0.894
13.0	1.309	24.0	1.020	31.0	0.890
14.0	1.277	24.2	1.016	31.2	0.887
15.0	1.247	24.4	1.012	31.4	0.884
16.0	1.218	24.6	1.008	31.6	0.880
17.0	1.189	24.8	1.004	31.8	0.877
18.0	1.163	25.0	1.000	32.0	0.873
18.2	1.157	25.2	0.996	32.2	0.870
18.4	1.152	25.4	0.992	32.4	0.867
18.6	1.147	25.6	0.988	32.6	0.864
18.8	1.142	25.8	0.983	32.8	0.861
19.0	1.136	26.0	0.979	33.0	0.858
19.2	1.131	26.2	0.975	34.0	0.843
19.4	1.127	26.4	0.971	35.0	0.829
19.6	1.122	26.6	0.967	36.0	0.815
19.8	1.117	26.8	0.964	37.0	0.801
20.0	1.112	27.0	0.960	38.0	0.788
20.2	1.107	27.2	0.956	39.0	0.775
20.4	1.102	27.4	0.953	40.0	0.763
20.6	1.097	27.6	0.950	41.0	0.750
20.8	1.092	27.8	0.947	42.0	0.739
21.0	1.087	28.0	0.943	43.0	0.727
21.2	1.082	28.2	0.940	44.0	0.716
21.4	1.078	28.4	0.936	45.0	0.705
21.6	1.073	28.6	0.932	46.0	0.694
21.8	1.068	28.8	0.929	47.0	0.683

Interpretación de resultados y discusión

Comprobación de los resultados

En una primera etapa interesa tener algún criterio para determinar si un resultado es posible desde un punto de vista edafológico o es aberrante. Un muestreo realizado inmediatamente después de un abonado puede conducir a un diagnóstico erróneo al encontrar conductividades eléctricas anormalmente altas.

En teoría debe cumplirse siempre que:

$$\sum \text{cationes} = \sum \text{aniones (meq/l)}$$

si bien en la práctica puede aceptarse una desviación del 5%.

a) Relaciones entre contenidos de humedad

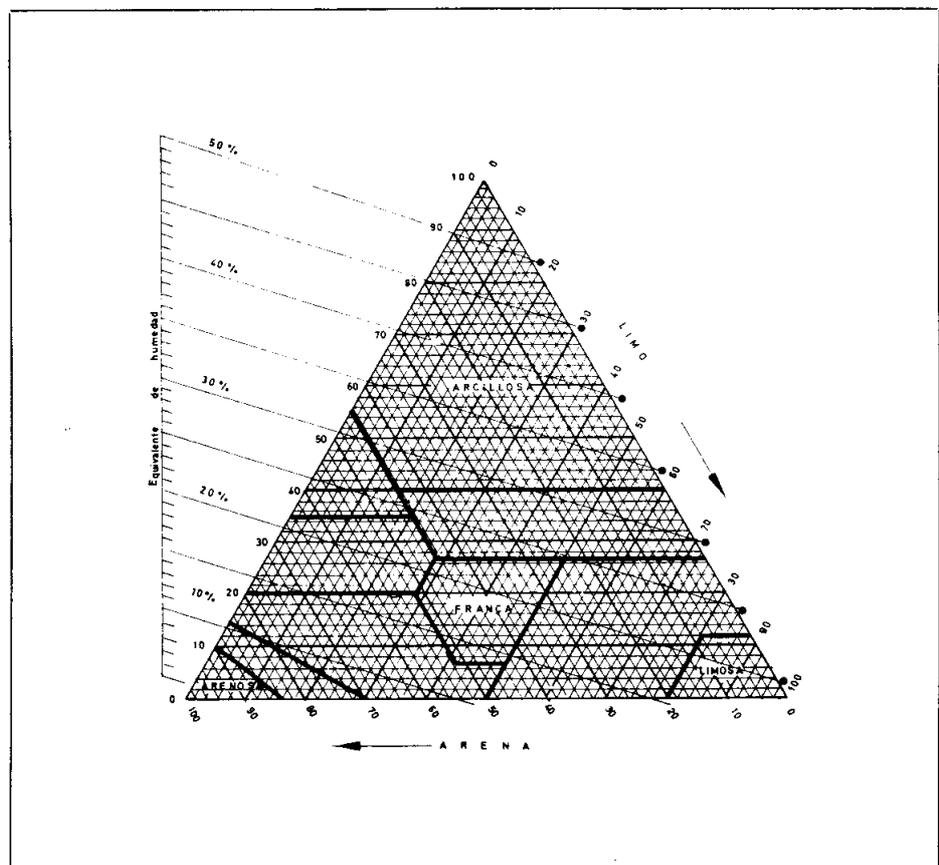
El valor de la humedad de saturación por sí solo da poca información. Su rango de variación puede superar el 100% ya que está referido a peso seco. De forma meramente orientativa se suele aceptar que el porcentaje de saturación es dos veces el valor del contenido de agua a 33 KPa o cuatro veces el contenido a 1500 KPa (U.S.S.L., 1954, 73). Esto puede utilizarse para verificar si hay desviaciones aberrantes en los resultados obtenidos. La relación no es exacta, por lo que debe tomarse como orientativa, pero en el caso de suelos con arcillas sódicas el criterio puede resultar útil.

b) Relaciones de H_s con la textura del suelo

Los porcentajes de saturación presentan sus valores más elevados en suelos arcillosos y los más bajos en los arenosos. (Cuadro n.º 11.13).

La relación propuesta por GARDNER para relacionar la textura con la humedad equivalente puede utilizarse para eliminar resultados aberrantes (Fig. n.º 11.4). En el caso de suelos con seudolimos debidos a la cementación de partículas de arcilla con carbonatos, la expresión puede alejarse de los valores reales.

Fig. n.º 11.4.-
Relación entre la
textura y el
equivalente de
humedad según
GARDNER.
Aunque esta relación
no tenga un carácter
universal, permite
detectar posibles
valores aberrantes
para la humedad de
saturación.
 $4 E_{qb} \approx H_s$



CUADRO N.º 11.13 Valores orientativos de la humedad de saturación en diferentes categorías de suelos.

CATEGORIA DE SUELO	Hs %
Suelos ARCILLOSOS	60 - 100 %
Suelos LIMOSOS	30 - 50 %
Suelos FRANCOS	30 - 40 %
Suelos ARENOSOS	10 - 15 %
Suelos YESOSOS (h. gypico)	30 - 35 %

Conductividad eléctrica y taxonomía de suelos

a) Clasificación clásica de los suelos afectados por la salinidad

Los valores de la CE del extracto de pasta saturada (CE_s) suelen interpretarse conjuntamente con los del porcentaje de sodio que ocupa sedes de intercambio (U.S.S.L. 1954), y se establece una clasificación de los suelos afectados por la salinidad basándose en ello (fig. n.º 11.5).

La clasificación de suelos de la C.P.C.S. (1968) exige que el valor de la CE_s en todo el perfil sea superior a 7 mS/cm a 25 °C para incluir un suelo dentro de la Clase de los Suelos Salsódicos.

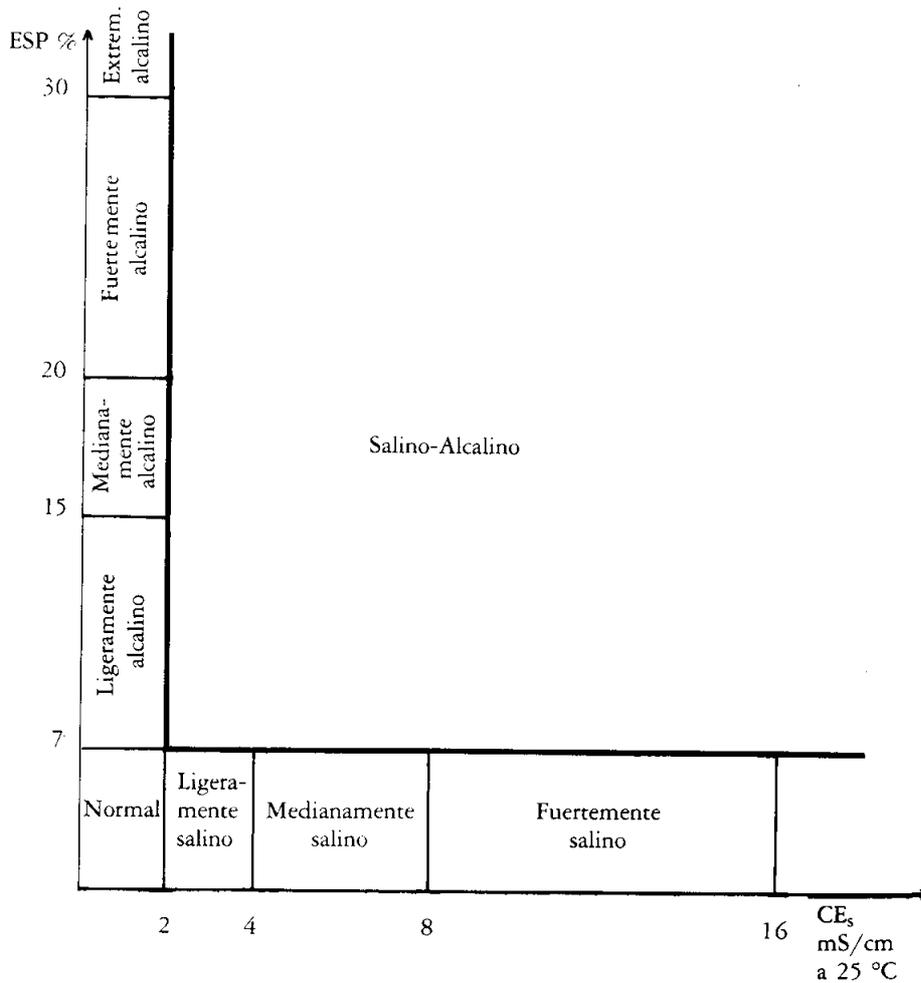


Fig. n.º 11.5.—
Criterios de
clasificación de
suelos afectados por
la salinidad: Los
límites de salinidad
y de alcalinidad
han variado a lo
largo del tiempo. Si
el pH es inferior a
8.5, en lugar de
«alcalino» se
denomina «sódico».

b) *Criterios de Soil Taxonomy System*

– Aridisoles

Soil Taxonomy System (1975) utilizaba la CE_s para definir el Orden de los Aridisoles con régimen xérico o ústico, fijando el límite en 2 mS/cm a 25 °C. Este criterio ha dejado de ser tomado en consideración en la revisión de 1982, según la cual un suelo para ser Aridisol debe tener un horizonte sálico cuyo límite superior se encuentre dentro de los 75 cm desde la superficie del suelo o bien debe poseer un régimen arídico y un cálcico, petracálcico, gypsumico, petrogypsumico, o un duripan cuyo límite superior se encuentre dentro del metro superficial (LUZIO, 1982).

– Salorthids

Dentro de los Aridisoles, los suelos fuertemente salinos se caracterizan por la presencia de un horizonte Sálico. En este horizonte el porcentaje de sales más solubles que el yeso debe ser del 2% o más y el producto del % de sales por el espesor debe ser igual o superior a 60.

Para determinar el porcentaje de sales, el método de referencia es el gravimétrico, no obstante dada la dificultad de secar sales higroscópicas, se han establecido correlaciones entre el % de sales y la CE_s que facilitan la determinación.

– Torriorthent

El Grupo de los Torriorthents puede reunir los Orthents afectados por la salinidad. El diagnóstico se realiza en base al valor de la conductividad eléctrica del extracto de pasta saturada. La CE_s debe ser igual o superior a 2 dS/m a 25 °C en alguna parte, en el menor de los espesores indicados en la fig. 11.7.

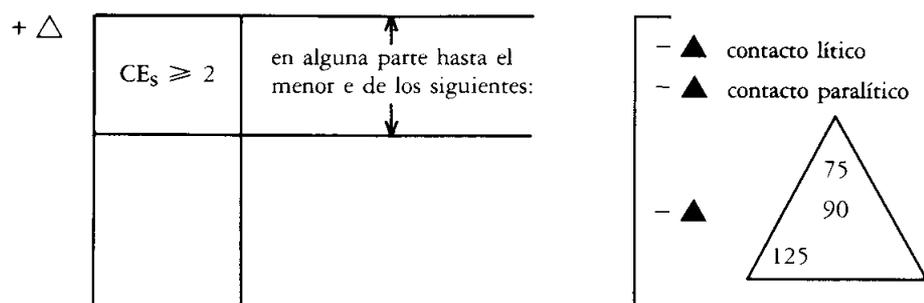


Fig. n.º 11.7.—
Criterios diagnósticos
para un Torriorthent
afectado por la
salinidad.

Conductividad eléctrica y respuesta de los cultivos

En la fig. 11.8 se indica la reducción de cosecha previsible en función de la salinidad del suelo, expresada por la conductividad eléctrica del extracto de pasta saturada (BERNSTEIN, 1964, 1981).

Relaciones entre la CE_s y otros parámetros

Puede resultar de interés conocer algunas de las relaciones entre la CE_s y otros parámetros:

$$CE_s \text{ (microSiemens/cm a } 25 \text{ °C)} = 100 \cdot \frac{80}{110} \sum \text{ cationes (meq/l)}$$

El 80 corresponde a soluciones en las que dominan los sulfatos y bicarbonatos con calcio y magnesio altos, mientras que el 110 es aplicable cuando predominan los cloruros y el sodio (TAMES, 1965).

En aquellos casos en que la CE_s sea superior a 5-10 dS/m a 25 °C las desviaciones pueden ser muy importantes, no debiendo aplicarse dicha relación.

Otras relaciones propuestas son:

Sales solubles (ppm) = 0.64 CE_s (μ S/cm a 25 °C)

Presión osmótica (bar) = - 0.36 CE_s (mS/cm a 25 °C)

% sales solubles = 336 $CE_{1:5}$ (PIPER, 1942).

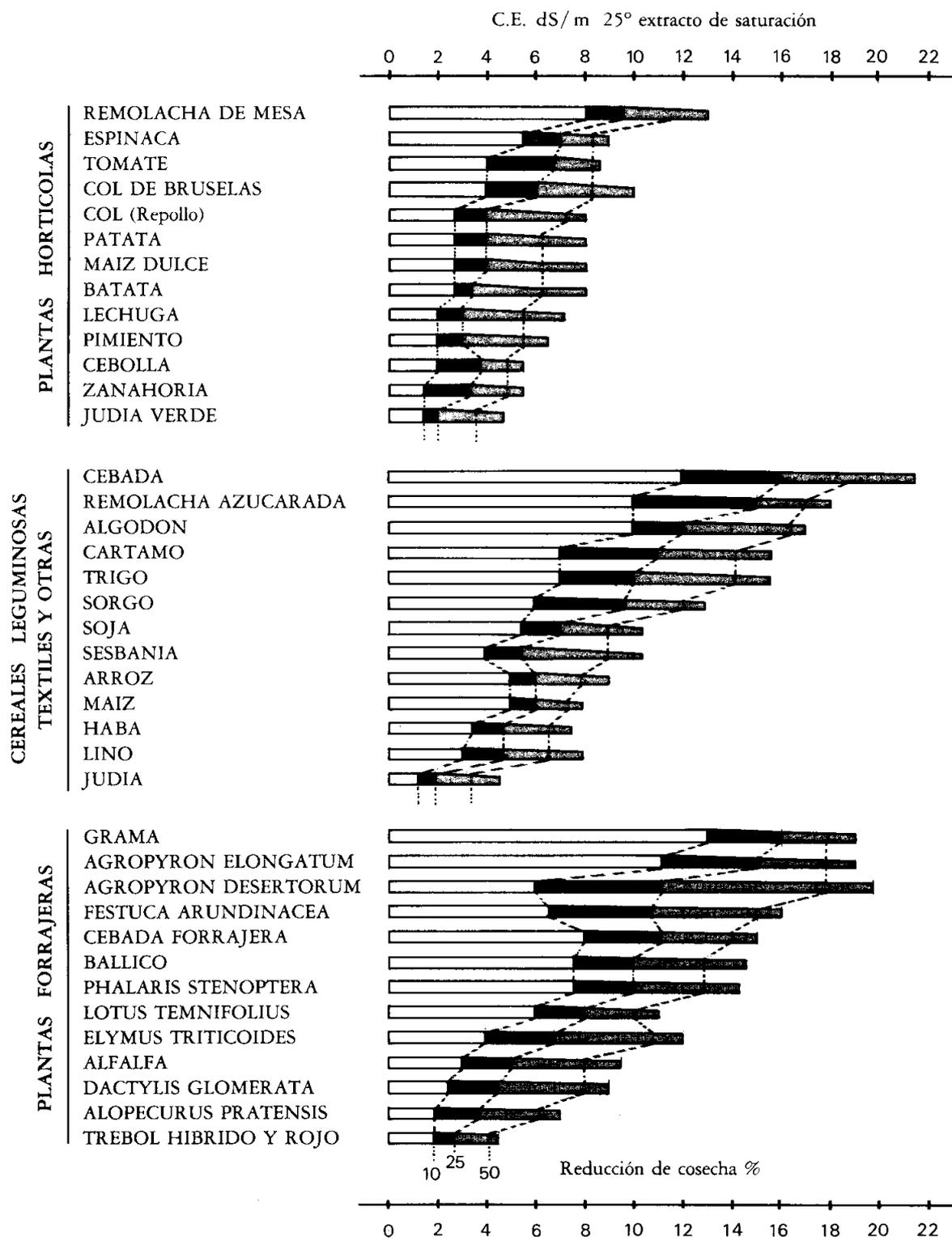


Fig. n.º 11.8.-
Tolerancia de los
cultivos de la
salinidad

Ejercicios de tutoría

1. Comparar las condiciones que deben soportar las plantas en dos suelos de diferente textura, en el supuesto de que la cantidad total de sales sea la misma en ambos y que el suelo contenga agua a un potencial de 33 KPa. Las texturas de cada uno de los horizontes de superficie de estos suelos son:

SUELO	cm PROFUNDIDAD	% Ar	% L	% Ac
1	0-20	75	15	10
2	0-20	40	15	45

- Indicar qué suelo presentará unas condiciones más desfavorables para la nascencia.
2. ¿Cuáles son los mecanismos que explican las relaciones sales solubles-suelo-plantas?
 3. ¿En qué suelos se produce el efecto álcali y en cuáles el efecto osmótico, en qué forma se hallan los iones que provocan cada uno de estos efectos?
 4. Al determinar la humedad de saturación por secado en estufa se pesaron 37.3584g de pasta saturada con la cápsula cuya tara era de 16.3742g. El peso seco ha sido de 26.6845g con cápsula. Discutir si estos datos pueden corresponder a un suelo cuya humedad a 33 KPa es de un 35%.

Bibliografía

- ADAMS, F. (1973): «Soil Solution in *"The Plant and Its Environment"*». 441:481. Univ. Press of Virginia. U.S.A.
- BERNSTEIN, L. (1981): «*Effects of Salinity and Soil Water Regime on Crop Yields*» in «*Salinity in Irrigation and Water Resources*». 432 pp. Marcel Dekker, Inc. New York.
- CAHOON, G.A. et al. (1974): «*Handbook on Reference Methods for Soil Testing*». The Council on Soil Testing and Plant Analysis. Athens, Georgia.
- FRENKEL, H. and A. MEIRI ed. (1985): «*Soil Salinity. Two Decades of Research in Irrigated Agriculture*». Van Nostrand Reinhold C. New York, 441 pp.
- HESSE, P.R. (1971): «*A textbook of Soil Chemical Analysis*». 520 pp. John Murray, London.
- LUZIO, W. (1982): «*Taxonomía de suelos*». Soil Conservation Service. U.S.D.A., 265 pp.
- PORTA, J. (1975): «*Redistribuciones iónicas en suelos salinos: Influencia sobre la vegetación halófila y posibilidades de recuperación de suelos con horizonte gypico y otros suelos halomorfos de las márgenes del río Gigüela*». Tesis doctoral E.T.S.I.A. Madrid.
- PORTA, J., M. LOPEZ-ACEVEDO y R. DANES (1980): «*Los suelos del Campo de Níjar: Características que condicionan su potencialidad agrícola*». U.P.B.-C.R.A. 93 pp.
- SCHOFIELD (1942): in United States National Resources Planing Board. «*The Pecos River Joint Investigation: Reports of Participating Agencies*». U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- TAMES, C. (1965): «*Utilización de las aguas saladas para riego*». 138 pp. I.N.I.A. Madrid.
- ROQUERO, C. (1975). Documentación Dto. Edafología. ETSIA. Madrid.
- U.S. SALINITY LABORATORY STAFF (1954, 1969): «*Saline and Alkali Soils*». Handbook n.º 60, 160 pp. USDA (Existe una traducción en castellano editada por Limusa. México).
- YARON, D. ed. (1981): «*Salinity in Irrigation and Water Resources*». Marcel Dekker, Inc. New York, 432 pp.

Objetivo

El calcio, magnesio y sodio son los cationes que en forma soluble suelen abundar en las soluciones de los suelos salinos. La relación entre estos tres cationes permite definir las características químicas de estos suelos, el tipo de salinización, las posibilidades de mejora y tecnología a emplear para hacer estos suelos más aptos para el cultivo.

El objetivo de la presente técnica es completar el estudio de los suelos afectados por la salinidad analizando los contenidos de calcio y de magnesio. El procedimiento complexométrico que se expone no es aplicable a la determinación del calcio y el magnesio intercambiable, debido a la interferencia que produce el ión acetato (BONNET, 1960).

Fundamento

El análisis del calcio y magnesio solubles puede realizarse mediante una valoración complexométrica, basada en la posibilidad de ciertos iones metálicos de unirse mediante enlaces covalentes coordinados a ciertos ligandos y en que esta reacción tiene lugar cuantitativamente. Además, se requiere que el complejo formado sea estable y que el número de complejos intermedios sea mínimo.

Al añadir una solución de la sal disódica de EDTA a un extracto de suelo, el Ca^{2+} y el Mg^{2+} pasan a formar parte de un complejo (quelato) (figura n.º 12.1).

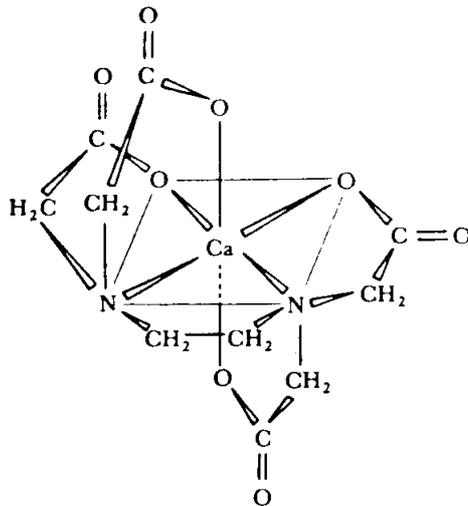
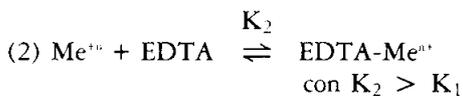


Fig. n.º 12.1.—
Complejo del calcio
con EDTA
(MACKAY, 1975).

El volumen de la solución de EDTA gastado en la valoración permite calcular la concentración del catión (Ca^{2+}) o cationes ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$).

Los indicadores metálicos tienen la propiedad de formar complejos solubles con los iones metálicos, cuya estabilidad es menor que la del EDTA-Ca^{2+} o del EDTA-Mg^{2+} . El indicador- Ca^{2+} o el indicador- Mg^{2+} tienen un color diferente al color del indicador libre, lo cual posibilita la valoración con el EDTA.



La reacción (1) tiene lugar al introducir el indicador en la solución, mediante la (2) todo el ión metálico presente en la solución pasa a formar un complejo con el EDTA. Al recuperar la solución el color del indicador libre, la valoración habrá llegado a su fin (valoración de punto final).

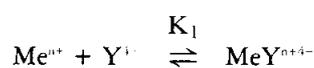
Notas sobre complejos

Un ión en solución puede unirse de forma reversible a ciertos agentes para dar una molécula neutra o complejo. Los metales alcalinos y alcalino-térreos suelen encontrarse en forma de iones completamente hidratados por lo que no forman complejos más que con agentes con un poder complexante muy alto (RINGBOM, 1967).

La unión entre el ión metálico y el agente complexante, llamado también *ligando*, es un enlace covalente coordinado. La molécula resultante se llama compuesto de coordinación o de WERNER. En un complejo de este tipo el ión metálico pierde todas sus propiedades, ocupa una posición central y actúa como aceptor de pares de electrones. Los ligandos actúan como dadores de electrones. Según que el número de pares de electrones compartidos sea uno, o más, el ligando se llama mono, bi,... *polidentado*. El EDTA es un ligando tetradentado, por ejemplo.

Los complejos formados entre un ión metálico y un agente polidentado se denominan «quelatos», (del griego «chele» = garra, como la de un cangrejo).

La reacción de complexación es reversible y del tipo:



$$K_1 = \frac{[\text{MeY}^{n+4-}]}{[\text{Me}^{n+}] [\text{Y}^{4-}]}$$

siendo K_1 la *constante de estabilidad*; en general no suele emplearse K_1 sino su logaritmo. La estabilidad de un complejo crece con el valor de $\log K$ y es función del ión central. Los iones metálicos de pequeño volumen y elevada carga son los que forman complejos más estables (Cuadro n.º 12.1).

CUADRO N.º. 12.1 Estudio de la estabilidad de los complejos a base de EDTA. (SCHWARZENBACH, 1956, modificado)

Catión	Carga	Radio iónico pm	log K
Ag ⁺	1	126	7.30
Mg ²⁺	2	65	8.69
Ca ²⁺	2	99	10.70
Mn ²⁺	2	80	13.79
Fe ²⁺	2	75	14.33
Al ³⁺	3	50	16.13
Fe ³⁺	3	64	25.10

Entre los agentes complexantes más conocidos cabe citar los ácidos acético, cítrico, tartárico, el EDTA, etc., en orden de estabilidad creciente. De todos ellos el que se utiliza en análisis complexométricos es el ácido erilendiaminotetracético (EDTA), en forma de sal disódica, ya que el ácido es poco soluble en agua (fig. 12.2).

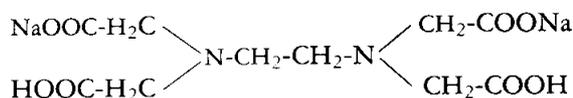


Fig. n.º 12.2.— Sal disódica del EDTA: El ácido es poco soluble en agua.

Influencia del pH

La estabilidad del complejo formado aumenta con el pH, a pH 10 la estabilidad frente al calcio y al magnesio es alta, y muy alta la de los complejos a base de Fe y Al.

Durante la complexación se generan iones H⁺, o sea que el pH tiende a bajar y los complejos a perder estabilidad. Para evitar este inconveniente se trabaja con soluciones tamponadas. En la figura n.º 12.3 se representa el porcentaje de viraje del indicador en función del pH de la solución, al añadir EDTA.

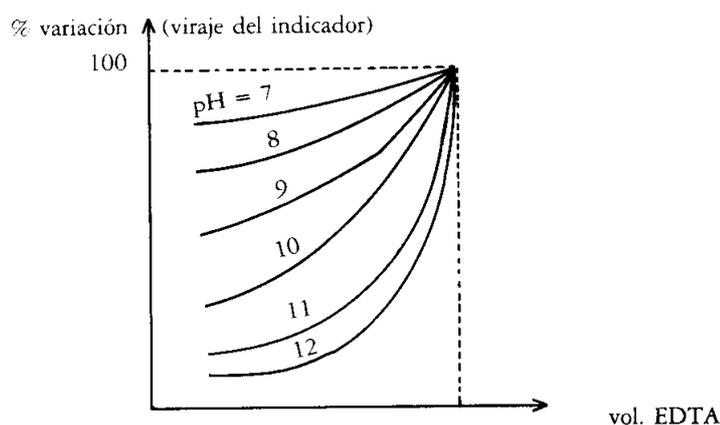


Fig. n.º 12.3.— Determinación del calcio con murexida (SCHWARZENBACH, G. 1967)

El hecho de que a pH 10 tanto el Ca²⁺ como el Mg²⁺ se hallen en solución, mientras que a pH 12 el magnesio precipite en forma de hidróxido, Mg(OH)₂, permite analizar por un lado el calcio más magnesio y por otro lado el calcio. En el Cuadro n.º 12.2 figuran los valores de pH óptimos para la determinación complexométrica de algunos metales.

CUADRO N.º 12.2 Valores de pH óptimo para la determinación complexométrica de algunos metales, (WEST, T.S. 1969).

Ión	pH óptimo
Mg ²⁺	10.0
Ca ²⁺	7.5
Mn ²⁺	5.5
Fe ³⁺	5.0
Fe ³⁺	1.0
Zn ²⁺	4.0
Co	4.0
Cu ²⁺	3.0
Pb ⁴⁺	3.0
Ni ²⁺	3.0

Indicadores complexométricos

Los indicadores que intervienen en las reacciones complexométricas son indicadores metalocrómicos que reaccionan con iones metálicos dando lugar a complejos coloreados. Interesa comentar algunas de las características de los principales indicadores metalocrómicos empleados en análisis de suelos.

a) Negro de Eriocromo T (NET)

El NET (fig. n.º 12.4) se utiliza para la valoración conjunta del Ca²⁺ + Mg²⁺. Las constantes de estabilidad del NET con algunos cationes tienen los valores recogidos en el Cuadro n.º 12.3.

CUADRO N.º 12.3 Constantes de estabilidad de diversos complejos a base de NET.

Catión	log K
Mg ²⁺	7
Ca ²⁺	5.4
Ba ²⁺	2.0
Zn ²⁺	12.9

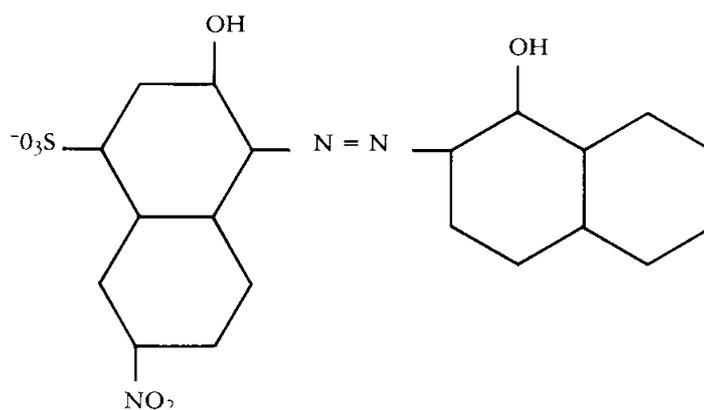


Fig. n.º 12.4.—
Negro de Eriocromo
T: Indicador para
la determinación
conjunta del calcio y
el magnesio.

b) Reactivo de Patton-Reeder

De entre los diferentes indicadores para determinar el Ca²⁺, el ácido 2-hidroxil-1-(2 hidroxil-4-sulfo-1-naftilazo)-3-naftoico, conocido como reactivo de Patton-Reeder, presenta ventajas frente a otros (Fig. 12.5). Al actuar como un indicador de adsorción más que como un metalocromo soluble se mejora el punto final en la determinación del calcio, en presencia de Mg²⁺ en el medio. Su acción como indicador, más allá del valor de pH adecuado para otros indicadores, se debe a la presencia de un grupo carboxílico fácilmente ionizable en su molécula (PATTON and *al.*, 1956).

Como inconveniente cabe citar la inestabilidad de las soluciones alcalinas. Una dilución sólida con NaCl disminuye este inconveniente. No obstante, se recomienda preparar el indicador si se deja de utilizar durante un período prolongado.

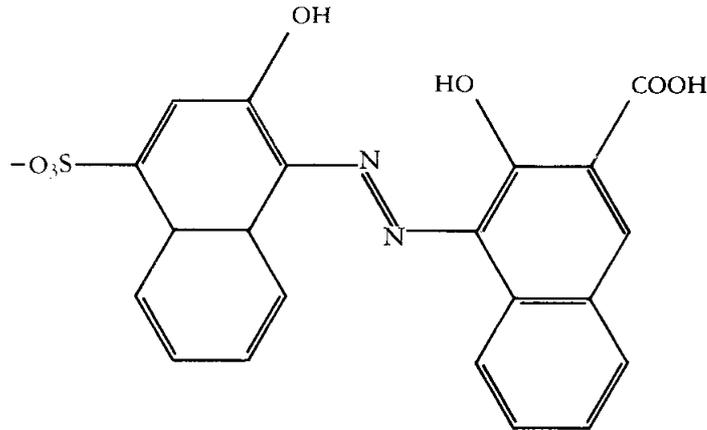


Fig. n.º 12.5.—
Reactivo de
Patton-Reeder.

Rango y sensibilidad

La precisión de este método dependerá principalmente de la concentración de la solución de EDTA utilizada en la valoración. Al ser una valoración manual interesa emplear un EDTA muy diluido N/100, por ejemplo, para detectar mejor el punto de viraje. Una solución de EDTA muy diluido obligará a prever en muchos casos diluciones previas de los extractos.

Debe tenerse en cuenta que el volumen de la alícuota tomada para analizar no debe contener más de 0,1 meq de Ca^{2+} o de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$. La precisión de la bureta empleada en la valoración incidirá igualmente sobre la exactitud del resultado. La precisión del análisis del calcio disminuye si la cantidad de magnesio presente es muy elevada.

La sensibilidad de estos análisis se ve muy influenciada por la nitidez del punto final.

Principales causas de error e interferencias

En el Cuadro n.º 12.4 se indican las concentraciones límite a partir de las cuales son de temer interferencias (GOLTERMAN and *al.* 1970).

CUADRO N.º 12.4 Concentraciones límite a partir de las cuales son de temer interferencias en la determinación complexométrica de Ca^{2+} y Mg^{2+} (GOLTERMAN, and *al.* 1970).

ION INTERFERENTE	CONCENTRACIONES LIMITE mg/l		
	Ca^{2+} , Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Cu^{2+}	2		
Fe^{2+}	20		
Fe^{3+}	20		
Mn^{2+}	10		
Pb^{4+}	5		
Al^{3+}		5	1
Zn^{2+}	5		
Acetato			

En el Cuadro n.º 12.5 se indican las principales causas de error en la determinación complexométrica del calcio y del magnesio.

CUADRO N.º 12.5 Principales causas de error en la determinación complexométrica del Ca^{2+} y Mg^{2+} .

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
1. Mala conservación del extracto, coloración verdosa debido a la aparición de algas, etc.	1. Repetir el extracto y conservarlo a ser posible en nevera y si no en la oscuridad. Analizar sin dejar pasar demasiados días.
2. La solución tampón de $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$ no tiene el pH adecuado.	2. Antes de realizar una serie de análisis ajustar el pH a 10.
3. La solución de NaOH se ha carbonatado y no se alcanza el pH 12.	3. Renovar esta solución periódicamente. Verificar su pH con papel indicador.
4. Dificultad en determinar el punto de viraje.	4. Utilizar indicadores de viraje neto. Entrenarse en ver el viraje antes de pasar a analizar.
5. Interferencias químicas debidas a iones metálicos.	5. Utilizar un agente que forme complejos de estabilidad elevada con los iones interferentes. La trietanolamina o el cianuro potásico dan buenos resultados.
6. Calceína en mal estado.	6. No utilizar la solución alcalina de este indicador más allá de tres semanas desde la preparación. Utilizar una dilución sólida.
7. Solución de EDTA en mal estado.	7. El EDTA ataca al vidrio por lo que debe conservarse en envases de plástico.
8. Solución de NET en mal estado.	8. La solución alcohólica del Negro de Ericromo T es inestable por lo que es preferible utilizar una dilución sólida del NET, o renovarla periódicamente.
9. Pérdida de calcio al llevar a pH 12, por precipitación de CaCO_3 .	9. Valorar inmediatamente después de añadir la solución de NaOH.
10. Pérdida de calcio por coprecipitación con el Mg(OH)_2 , al llevar la solución a pH 12, en muestras con mucho magnesio.	10. Añadir a la solución a analizar una cantidad conocida de solución de EDTA y en ligero exceso para que reaccione con el Ca^{2+} . Añadir la solución de NaOH 4N para precipitar el magnesio, que lo hace como Mg(OH)_2 puro, sin inclusiones de calcio. Valorar el exceso de EDTA por retroceso con una solución de CaCl_2 .
11. Presencia de materia orgánica o de acetato.	11. Deben eliminarse previamente, como sigue: - evaporar a sequedad una alícuota del extracto. - disolver con una mezcla de HCl, 3 partes; y HNO_3 , una parte, (agua regia). - si hay mucha m.o. repetir el ataque. - diluir con agua.

Método de análisis y tendencias actuales

El calcio y el magnesio en estudios de salinidad se analizan en el extracto de pasta saturada. Sin embargo, la técnica que se expone y discute, es generalizable tanto a otros extractos acuosos como a análisis de aguas. El análisis complexométrico corresponde a un nivel II de GOLTERMAN.

A pesar de que en la actualidad las técnicas instrumentales, la espectrofotometría de absorción atómica principalmente, desplazan a la complexometría en análisis de suelos y aguas, esta técnica sigue siendo de

interés. Ello es debido a que da resultados de elevada fiabilidad, es rápida, sencilla de aplicar y exige pocos medios, por lo que queda plenamente justificada su utilización.

Por otro lado, la complejidad iónica de los extractos de suelos salinos, puede exigir eliminar interferencias químicas que se suelen presentar al trabajar en absorción atómica. Además, la complexometría evita tener que realizar grandes diluciones al trabajar con extractos de suelos salinos, como ocurre con absorción atómica.

Equipo, instalaciones y material

Equipo, instalaciones y material

Esta determinación no precisa equipos ni instalaciones especiales. En el Cuadro n.º 12.6 se indica el material necesario.

CUADRO N.º 12.6 Material necesario para la determinación complexométrica del Ca^{2+} y Mg^{2+} .

MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
1. Vaso de volumen indiferente (200 ml suele ser adecuado).	1. Erlenmeyer de volumen indiferente (250-300 ml).
2. Agitador magnético.	2. Varilla de cristal para agitar manualmente.
3. Núcleo magnético de tamaño acorde con el vaso tomado.	
4. Microbureta de llenado automático y depósito incorporado, de 10 ml de capacidad de la caña y divisiones de 0.05 ml.	4. Bureta de precisión.
5. Soporte para bureta.	
6. Pipeta graduada de doble enrase de 5 ml de capacidad, y error máximo de ± 0.02 ml.	6. Pipeta de error máximo menor de ± 0.02 ml.
7. Espátula.	

Reactivos

En el Cuadro n.º 12.7. se indican los reactivos necesarios y la forma de prepararlos.

CUADRO N.º 12.7 Reactivos para la determinación complexométrica del Ca^{2+} y Mg^{2+} .

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>A. Determinación del calcio.</p> <p>1. Hidróxido sódico 4 N (aproximadamente) preparado en el siguiente orden:</p> <ul style="list-style-type: none"> - 160 g de NaOH en pastillas. - disolver en agua desmineralizada hervida. - añadir agua desmineralizada c.s.p. 1000 ml. 	<p>1. Conservar en frasco de plástico de tapón hermético, evitar la carbonatación.</p> <p>Reacción exotérmica por lo que habrá que dejar enfriar antes de enrasar.</p>

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>2. Reactivo de Patton-Reeder preparado el siguiente orden:</p> <ul style="list-style-type: none"> - 50 g de NaCl. - 50 mg del reactivo de Patton-Reeder. - mezclar en mortero pulverizando. <p>La dilución sólida en NaCl es la que tiene un período de conservación más prolongado, si bien no indefinido.</p> <p>3. Solución madre de EDTA-Na₂ 0.1 N preparada en el siguiente orden:</p> <ul style="list-style-type: none"> - desecar en estufa a 80° EDTA - dejar enfriar en desecador - 18.61 g de EDTA-Na₂ seco - 0.5 g de MgCl₂ · 6H₂O. - agua desm. c.s.p. 1000 ml. <p>4. Solución de trabajo de EDTA-Na₂ N/50, preparada en el siguiente orden:</p> <ul style="list-style-type: none"> - 200 ml de solución de EDTA-Na₂ 0,1 N. - agua desm. c.s.p. 1000 ml. <p>5. Solución patrón de CaCl₂ N/25 preparada en el siguiente orden:</p> <ul style="list-style-type: none"> - desecar en estufa a 105 °C Ca Cl₂ p.a. precipitado. - dejar enfriar en desecador. - pesar 2.0018 g de Ca Cl₂ seco. - pasar a un matraz aforado de 1000 ml. - 20 ml HCl p.a. 1/2. - disolver - añadir agua desm. c.s.p. 1000 ml. 	<p>2. Viraje de rosa a azul.</p> <p>Existen otros muchos indicadores, con una caducidad más larga, si bien con un viraje con punto final muy extendido, en algunos casos (murexida) lo que dificulta su determinación manual. Alternativamente pueden emplearse:</p> <p>2.1. Calceína en solución alcalina, preparado en el siguiente orden:</p> <ul style="list-style-type: none"> - 0.2 g de calceína en polvo. - 0.1 g de timolftaleína en polvo. - 100 ml de NaOH 0.1 N. <p>Esta solución puede emplearse como máximo tres semanas.</p> <p>El viraje es de fluorescencia verde a rosa viejo.</p> <p>2.2 Acido calcón carboxílico</p> <p>2.3 Calceína en solución ácida preparada en el siguiente orden:</p> <ul style="list-style-type: none"> - 0.5 g de Calceína en polvo. - 100 ml. <p>La estabilidad es indefinida.</p> <p>2.4 Murexida (propuesta por KNIGHT) para mejorar el punto final, preparado en el siguiente orden:</p> <ul style="list-style-type: none"> - 0.2 g de murexida. - 0.5 g de verde de naftol B. - 100 g de NaCl p.a. - Mezclar y pulverizar en mortero. Utilizar unos 0.2 g /100 ml de muestra. <p>En solución es muy inestable.</p> <p>3. Conservar en frasco de polietileno ya que el vidrio corriente cede cantidades apreciables de Ca²⁺ con el tiempo (SCHWARZENBACH, 1956). Si se desecase a 120-140 °C se obtendría la sal anhidra. El EDTA se conoce con diversos nombres, Complexon II, Complexon III, Idranal II, Idranal III, Sequestrene, Sequestrol, Titriplex, Versene, Versanato, etc.</p> <p>4. Conservar en botella de polietileno.</p> <p>Esta solución se emplea igualmente para determinar el Ca²⁺ + Mg²⁺.</p> <p>5. Se utiliza para determinar el factor del EDTA.</p>

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>▷ B. Determinación de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$</p> <p>6. Solución amortiguadora de $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$ a pH 10, preparada en el siguiente orden:</p> <ul style="list-style-type: none"> - 67.5 g de NH_4Cl - 200 ml de agua desmineralizada. - disolver. - 570 ml de solución de amoníaco p.a. ($d=0.92$). - agua desm. c.s.p. 1000 ml. - ajustar el pH a 10 añadiendo HCl o NH_4OH. <p>7. Negro de Ericromo T, preparado en el siguiente orden:</p> <ul style="list-style-type: none"> - 1 g de NET p.a. - 50 g de NaCl. - mezclar y pulverizar en mortero. 	<p>6. Conservar en botella de polietileno. Ajustar el pH cada vez que se emplee, en días distintos. Se puede tener preparadas sendas soluciones de NH_4OH 1N y de NH_4Cl 1N que se mezclarán cuando vayan a utilizarse, ajustando el pH.</p> <p>7. Conservación prácticamente ilimitada. Este indicador puede prepararse de otras formas.</p> <p>7.1. NET en solución alcohólica preparada en el siguiente orden:</p> <ul style="list-style-type: none"> - 0.2 g NET. - 15 ml de trietanolamina. - 5 ml de alcohol etílico absoluto. <p>El período de validez es de un mes.</p> <p>7.2. NET en solución alcohólica preparada en el siguiente orden:</p> <ul style="list-style-type: none"> - 0.5 g de NET. - 4.5 g de clorhidrato de hidroxilamina p.a. - etanol 95% c.s.p. 100 ml. <p>El período de validez es limitado. Las soluciones alcohólicas sólo son utilizables algunos días (BIEDERMANN <i>et al.</i> 1948; PORTER, 1952). La disolución con trietanolamina o con clorhidrato de hidroxilamina, diluidas con alcohol permiten prolongar el período de conservación. El rojo de metilo mejora el viraje del NET.</p>

Método operatorio

En el Cuadro n.º 12.8 se indica el método operatorio a seguir en el análisis. Los resultados obtenidos pueden anotarse en el modelo de impreso que se incluye (Cuadro n.º 12.9). En cada serie de análisis deberán realizarse los correspondientes ensayos en blanco.

CUADRO N.º 12.8 Método operatorio para la determinación complexométrica del Ca^{2+} y Mg^{2+} .

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>A. Determinación del factor del EDTA para el calcio</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Tomar V_1 ml de la solución de CaCl_2 (Cuadro n.º 12.9). 2. Añadir agua desmineralizada, unos 100 ml. 	

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>3. Añadir 1 ml de la solución de NaOH.</p> <p>4. Añadir con espátula el indicador de Patton-Reeder.</p> <p>5. Valorar con EDTA (rosa a azul).</p> <p>6. Anotar el volumen de EDTA gastado (Cuadro n.º 12.9).</p> <p>B. Determinación del calcio</p> <p>7. Análogo al apartado A tomando una alícuota del extracto V_{1m} en lugar de la solución de CaCl_2 (Cuadro n.º 12.9).</p> <p>C. Determinación del factor del EDTA para el Ca^{2+} y Mg^{2+}.</p> <p>8. Tomar V_2 ml de la solución de CaCl_2 (Cuadro n.º 12.9).</p> <p>9. Añadir H_2O desm. unos 100 ml.</p> <p>10. Añadir con bureta 5 ml de la solución amortiguadora pH 10.</p> <p>11. Añadir con espátula el indicador NET.</p> <p>12. Valorar con la solución de trabajo de EDTA.</p> <p>13. Anotar el volumen de EDTA gastado (Cuadro n.º 12.9).</p> <p>D. Determinación del Calcio y Magnesio conjuntamente</p> <p>14. Análogo a C tomando en 8 una alícuota del extracto V_{2m} ml en lugar de la solución de CaCl_2 (Cuadro n.º 12.9).</p>	<p>3. Verificar que con 1 ml de NaOH se alcanza el pH 12.0, en caso contrario añadir 1-2 ml más de NaOH hasta conseguirlo.</p> <p>4. Añadir con espátula el indicador elegido.</p> <p>10. Utilizar dosificador, verificar que se alcanza el pH 10.0, en caso contrario añadir más solución amortiguadora hasta conseguirlo.</p> <p>12. Viraje de rojo vinoso a azul.</p> <p>14. En el caso de que al valorar se requiera más de 10 ml de solución de EDTA será necesario hacer una dilución previa. Si se gasta menos de 1 ml se repetirá el análisis tomando más extracto o utilizando una solución de EDTA más diluida, 1/100 por ej.</p>

Cálculos y expresión de los resultados

Los cálculos se hacen en base a los datos obtenidos (Cuadro n.º 12.9). Los resultados se expresan en meq/l, tomando los volúmenes en ml y las concentraciones en meq/l.

Determinación del factor del EDTA para el calcio (f_1)

$$V_1 \cdot \frac{1}{25} = V_{\text{EDTA}} \times N_{\text{EDTA}} \times f_1$$

$$f_1 = \frac{V_1}{25 V_{\text{EDTA}} \times N_{\text{EDTA}}}$$

CUADRO N.º 12.9 Determinación complexométrica del calcio y magnesio.

Normalidad del EDTA:

– Factor EDTA para Ca^{2+} volumen CaCl_2 N/25 = $V_1 = \dots$ ml.
volumen gastado EDTA = \dots ml.

– Factor EDTA para $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ volumen CaCl_2 N/25 = $V_2 = \dots$ ml.
volumen gastado EDTA = \dots ml.

N.º ORDEN	REFERENCIA	DILUCION $1 \times$	CALCIO			CALCIO + MAGNESIO			MAGNESIO meq/l
			ALICUOTA V_{1m} ml.	VOL. EDTA GASTADO ml.	CALCIO meq/l	ALICUOTA V_{2m} ml.	VOL. EDTA GASTADO ml.	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ meq/l	
1	Blanco- Ca^{2+}								
2	Blanco-($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)								
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15	STANDARD								

Determinación del calcio

$$V_{1m} \times C_m \frac{\text{meq}}{1} = V_{\text{EDTA}} \times N_{\text{EDTA}} \frac{\text{meq}}{1} \times f_1$$
$$C_m \frac{\text{meq Ca}}{1} = \frac{V_{\text{EDTA}} \times N_{\text{EDTA}} \times f_1}{V_{1m}}$$

Determinación del factor del EDTA para el calcio + magnesio (f_2)

$$V_2 \times \frac{1}{25} = V_{\text{EDTA}} \times N_{\text{EDTA}} \times f_2$$
$$f_2 = \frac{V_2}{25 V_{\text{EDTA}} \times N_{\text{EDTA}}}$$

Determinación del calcio + magnesio

$$V_{2m} \times C_m \frac{\text{meq}}{1} = V_{\text{EDTA}} \times N_{\text{EDTA}} \frac{\text{meq}}{1} \times f_2$$
$$C_m \frac{\text{meq (Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})}{1} = \frac{V_{\text{EDTA}} \times N_{\text{EDTA}} \times f_2}{V_{2m}}$$

Determinación del magnesio

Se obtendrá por diferencia entre los resultados obtenidos anteriormente. En el caso de que se haya realizado alguna dilución previa ésta deberá tenerse en cuenta.

Interpretación de resultados y discusión

La interpretación de resultados se ha discutido en parte en la Técnica n.º 11 y se completará en la n.º 13 dedicada al análisis del sodio.

Ejercicios de tutoría

1. Justificar cuál de los dos factores del EDTA será mayor, el determinado para el $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ o el determinado para el Ca^{2+} .
2. La presencia de un catión trivalente en la solución hará que los resultados se hallen por exceso o por defecto, justifíquese.
3. Calcular la concentración de iones Mg^{2+} en la solución después de añadir 5 ml de NaOH 4N a una solución con 20 meq/l de Ca^{2+} , 5 meq/l de Na^+ y 15 dS/m a 25 °C. Calcular la concentración de Mg^{2+} en la solución a analizar.
4. Justificar por qué la solución a analizar no debe contener más de 0.1 meq/l de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ o de Ca^{2+} .
5. ¿Qué actuación tienen las reacciones de complexación en génesis de suelos?
6. ¿Cuál es el mecanismo de acción de un indicador empleado en complexometría?
Los elementos analizados en suelos por este método son:... Para el... se emplea como indicador el negro de Ericromo T NET, ¿qué otros indicadores suelen encontrarse en el mercado para el...?
7. Suponiendo que se dispone de una solución madre de EDTA 0.2N y se desea preparar 1000 ml de solución 0.05N, ¿qué volumen debe tomarse y como se medirá?
8. ¿El agua utilizada para preparar el extracto de pasta saturada puede desplazar directamente el Ca^{2+} y el Mg^{2+} adsorbidos en la superficie de los coloides? Razonar la respuesta.

9. En una determinación se utilizan los reactivos que se indican:
- | | |
|-------------------------|---|
| – hidróxido sódico 4N | – EDTA 0.02N |
| – cloruro cálcico 0.02N | – solución tampón $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{OH}$ |
| – murexida | – NET |
- a. – ¿Qué determinación puede llevarse a cabo?
 b. – ¿Qué reacción va a tener lugar durante el análisis?
 c. – Explicar el papel de cada reactivo.
10. Atendiendo a los datos del ejercicio anterior:
- a. Explique si tienen o no importancia las concentraciones indicadas y si en algún caso sería posible variar alguna o algunas de ellas sin que se viese afectado el resultado del análisis.
 b. ¿Qué reactivos sustituiría para mejorar esta Técnica? ¿Por qué?
 c. «La murexida se destruye si se añaden unas gotas de clorhídrico».
 Esta frase le permite simplificar considerablemente las manipulaciones a la hora de llevar a cabo la determinación que se ha descrito. Sugiera cómo, considerando que le interesa ahorrar muestra.

Bibliografía

- BONET, J. (1960): «*Edafología de los suelos salinos y sódicos*». 337 pp. Estación Exp. Agrícola. Universidad de Puerto Rico.
- BRUCKERT, S. et VEDY. (1971): «*T.P. de Chimie du sol*». Faculté des Sciences de Nancy.
- FLASCHKA, H.A. (1964): «*EDTA Titrations*». 144 pp. Pergamon Press. Oxford.
- GOLTERMAN, H.L. (1969): «*Methods for Chemical Analysis of Fresh Waters*». IBP Handbook N. 8, 166 pp.
- LEHMAN, D.S. (1963): «*Some principles of chelation chemistry*». Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 27: 167-170.
- PATTON, J. and W. REEDER. (1956): «*Analytical Chem.*», 28: 1026.
- PELLOUX, P.; B. DABIN; G. FILLMAN et P. GOMEZ. (1971): «*Méthodes de détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange dans les sols*». 116 p.p. ORSTOM.
- RINGBON, A. (1967): «*Les complexes en chimie analytique*». Dunod. Paris.
- SCHWARZENBACH, G. (1956): «*Die Komplextometrische Titration*». 130 p.p. Ferdinand Euke Verlag, Stuttgart.
- SOIL CONSERVATION SERVICE USDA. (1972): «*Investigación de suelos. Métodos de Laboratorio y procedimientos para recoger muestras*». 90 p.p. Ed. Trillas, MEXICO.
- U.S.S.L. Staff (1954-1969): «*Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils*». 160 pp. USDA.

Sodio soluble por fotometría de llama

13

Objetivo

La técnica de fotometría de llama permite analizar el Na^+ y el K^+ , tanto en extractos de pasta saturada, que son los que se utilizan para caracterizar la salinidad, como en aguas o en cualquier otro extracto.

El estudio de las cantidades y de las relaciones existentes entre los diferentes cationes solubles, Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ , permite un diagnóstico sobre el nivel y el tipo de salinización de un suelo. El sodio suele ser el catión predominante en los suelos afectados por la salinidad, no obstante, en invernaderos se han detectado salinizaciones importantes debida a un abonado potásico excesivo.

Fundamento

Principio de la espectrofotometría: emisión y absorción atómica.

Un átomo en estado fundamental está formado por el núcleo y un determinado número de electrones que ocupan alrededor del núcleo unos niveles energéticos característicos para cada clase atómica (estructura orbital). La configuración estable o estado fundamental es el que presenta una energía más baja.

Si un átomo en estado fundamental se somete a la acción de cualquier tipo de energía de excitación (llama, arco eléctrico, chispa o recientemente un plasma) ésta puede ser absorbida por el átomo y algunos electrones pueden pasar a posiciones más alejadas del núcleo, esta nueva configuración se denomina estado excitado.

Este estado no es estable y los electrones pasan de nuevo y de forma espontánea a la configuración de estado fundamental, emitiendo una energía radiante equivalente a la cantidad de energía inicialmente absorbida en el proceso de excitación. Estos dos procesos son los que se esquematizan en la figura 13.1.

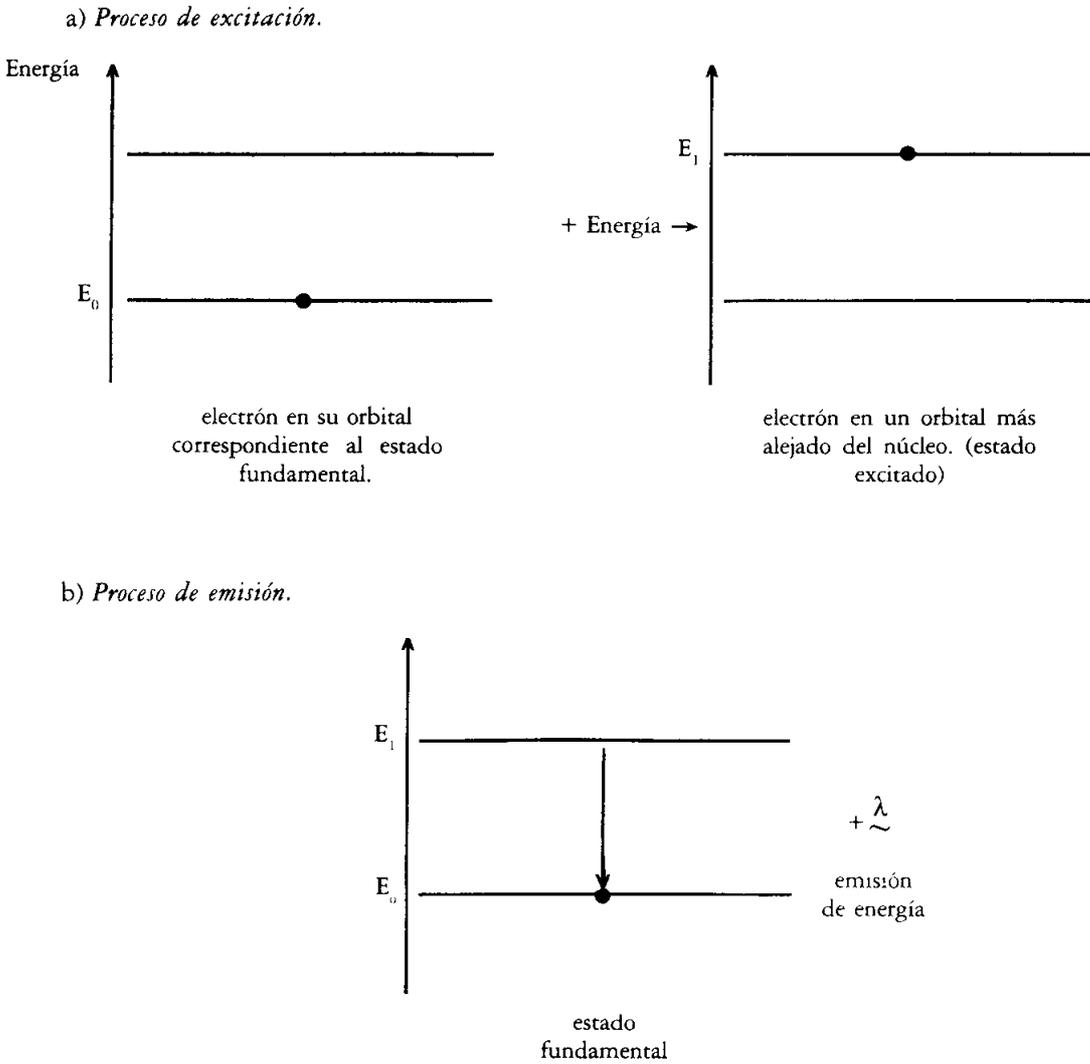


Fig. 13.1 Procesos de excitación y emisión, fundamento de la fotometría de llama.

Un desplazamiento electrónico, al que corresponde una determinada cantidad de energía, conduce a la producción de un determinado máximo de emisión o de absorción: *línea espectral*. Para cada elemento existe un buen número de desplazamientos posibles y, por tanto, de máximos o líneas espectrales, la energía absorbida y la emitida son función de la estructura electrónica de la especie atómica en cuestión. Sólo se absorben aquellos fotones cuya energía es compatible con el paso de los electrones del estado fundamental al excitado y recíprocamente. La emisión de energía del nivel E_1 al E_0 puede hacerse de una sola vez o en varias, o sea que son posibles desplazamientos hasta estados intermedios, seguidos de otros desplazamientos hasta el estado fundamental, con lo que se producen dos o más máximos de emisión. Cuanto más elevado sea el nivel de excitación, mayor será el número de desplazamientos electrónicos y de niveles energéticos que participan en el mismo y más complejo será el espectro. Si la excitación conduce a un nivel extremadamente alto, la

emisión se convierte en un *espectro continuo* como consecuencia del hecho de que el número de procesos de emisión es tan grande que no deja margen para la aparición de discontinuidades finitas. Como ejemplo puede citarse el espectro de la propia llama.

La selectividad en la absorción o en la emisión ha hecho posible el desarrollo de dos técnicas analíticas paralelas basadas en esta propiedad de los átomos. En emisión la llama proporciona la energía; en absorción hay que buscar fuentes de fotones de frecuencia adecuada para cada especie atómica. El espectro de emisión se puede utilizar como característica para la identificación cualitativa de un determinado elemento.

La técnica de emisión se emplea también para realizar análisis cuantitativos relativos; en este caso se mide en la muestra la intensidad de la energía emitida a la longitud de onda que corresponda al elemento que se determina y se compara dicha intensidad con la emitida al medir unos patrones de concentraciones conocidas.

La emisión se emplea con elementos que son fácilmente excitables, al aplicar la energía de la llama los electrones pasan al estado excitado, por lo general se trata de cationes alcalinos.

Leyes de espectrofotometría: Emisión

Al pasar los átomos del estado excitado al estado fundamental, se produce una emisión de energía (línea espectral) cuya intensidad (SCHUHKNECHT, 1963) viene dada por:

$$I = n \cdot p \cdot \exp \frac{E_1 - E_0}{KT}$$

donde: $n = n^{\circ}$ de átomos por unidad de volumen (concentración)

p = probabilidad que se produzca el salto de E_1 a E_0

K = cte. de Boltzmann

T = temperatura absoluta.

Equipo, instalaciones y material

Equipo e instalaciones.

En el Cuadro n.º 13.2 se indica el equipo necesario. En cuanto a instalaciones cabe destacar el interés en disponer de campana extractora de gases. Las normas de seguridad suelen exigir que las botellas de gases se coloquen en una caseta de gases exterior al edificio. Los gases más frecuentemente utilizados son el acetileno, propano, butano, etc. En el Cuadro n.º 13.1 se indican las temperaturas alcanzadas en la combustión en cada caso.

CUADRO N.º 13.1 Combinaciones de gases utilizados en fotometría de llama y temperatura de llama que proporcionan.

GASES UTILIZADOS	TEMPERATURA LLAMA
Acetileno-Oxígeno	3.100° C.
Hidrógeno-Oxígeno	2.600° C.
Acetileno-Aire	2.400° C.
Hidrógeno-Aire	2.000° C.

Material.

En el Cuadro n.º 13.2 se indica el material necesario.

Reactivos.

En el Cuadro n.º 13.3 se indican los reactivos necesarios.

CUADRO N°. 13.2 Equipo y material necesario para la determinación del sodio soluble por fotometría de llama.

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
<p>A. Equipo general.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Balanza analítica con precisión de ± 0.1 mg. 2. Estufa con regulación de temperatura. 3. Desecador. 4. Agitador y núcleo magnético. <p>B. Equipo específico.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Fotómetro de llama <p>C. Material para realizar el análisis.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Matraces aforados 2. Pipetas de doble enrase. <p>D. Material para preparar los reactivos.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Matraz aforado de 1000 ml (solución madre 1000 ppm de Na^+). 2. Varilla de vidrio para poder atravesar la ampolla de solución madre. 3. Matraz aforado de 100 ml. 4. Vaso de precipitado de 100 ml. 5. Embudo de vidrio de unos 6 cm de \varnothing. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Espectrofotómetro de absorción atómica con posibilidad de trabajar en emisión o bien fotómetros de llama con posibilidad de trabajar en flujo continuo. 1. Generalmente de 100 ml, si bien depende de las diluciones a realizar. 2. Generalmente de 1, 2, 5, 10 y 20 ml. 2. Si la solución madre se prepara a partir de una sal de sodio: <ul style="list-style-type: none"> - cristizador - vaso de precipitado de 100 ml. - embudo de vidrio de unos 6 cm de \varnothing

Método operatorio

Dado que cada equipo de fotometría de llama presenta especificaciones particulares en cuanto a manejo, es muy recomendable estudiar detenidamente el Manual de Instrucciones suministrado por el fabricante para sacar un mejor partido del instrumental.

Con independencia del equipo habrá que estudiar la forma de evitar las posibles interferencias, preparar una escala de patrones y diluir las muestras para su análisis.

Estudio de interferencias.

Las posibles interferencias y la forma de evitarlas deberá ser tenido en cuenta tanto al preparar los patrones como las muestras. De este modo, además de evitar interferencias, se consigue igualdad de condiciones en patrones y muestras. Generalmente se suele añadir litio para evitar la ionización del sodio a analizar.

Escala de patrones.

Debe trabajarse en la zona de la linealidad de la curva que liga lecturas con concentraciones, que es en la que se cumple la ley de Beer. En el caso de realizar lecturas en la zona curva se aumenta el error de la lectura al interpolar. Se preparará una escala de patrones hasta 10 ppm de Na. (Cuadro n.º 13.4).

CUADRO N.º 13.3 Reactivos para la determinación del sodio soluble por fotometría de llama.

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	OBSERVACIONES
<p>1. Solución madre de 1000 ppm de Na⁺. Diluir a 1000 ml de una ampolla preparada que contenga 1 g de Na⁺.</p>	<p>1. Esta solución madre se puede preparar a partir de una sal de sodio, en el siguiente orden: – pesar en cristalizador del orden de 3.5 g de NaCl p.a. – secar en estufa a 105°. – dejar enfriar en desecador. – pesar en vaso de precipitado 2.5422 g del NaCl seco. – disolver con agua desmineralizada. – pasar cuantitativamente a un matraz aforado de 1000 ml. – añadir agua desmineralizada c.s.p. 1000 ml.</p>
<p>2. Solución madre de 100 ppm de Na. Preparada en el siguiente orden: – Verter en un vaso más de 10 ml de solución madre de 1000 ppm, medido con la graduación del propio vaso. – Pasar a matraz aforado de 100 ml, con pipeta de doble enrase, 10 ml de solución. – Añadir agua desmineralizada c.s.p. 100 ml y homogeneizar.</p>	<p>Debe evitarse contaminar la solución madre.</p>
<p>3. Solución madre de 10 ppm de Na. – Tomar, con pipeta de doble enrase, 10 ml de la solución madre de 100 ppm. – Pasar a un matraz aforado de 100 ml. – Añadir agua desmineralizada c.s.p. 100 ml, homogeneizar.</p>	
<p>4. Solución de LiCl 2.5 N. – pesar 10.6 g LiCl p.a. – disolver en un vaso con unos 75 ml de agua desmineralizada. – pasar cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml. – dejar enfriar. – añadir agua desmineralizada c.s.p. 100 ml, homogeneizar.</p>	<p>Hay desprendimiento de calor, por lo que antes de enrasar habrá que dejar enfriar el matraz.</p>

CUADRO N.º 13.4 Manera de preparar los patrones de Na⁺.

Concentración patrón (ppm)	Volumen final (ml).	Volumen LiCl 2.5N	Volumen solución madre	
			10 ppm	100 ppm
CERO	100	1	–	–
0.5	100	1	5	–
1.0	100	1	10	–
2.0	100	1	20	–
5.0	100	1	–	5.0
10.0	100	1	–	10.0

Dilución de las muestras.

La dilución del extracto tiene por finalidad proporcionar una solución cuya concentración se encuentre dentro de la escala de patrones preparados y dentro de esta escala lo óptimo es que la lectura quede en su zona central. Se puede realizar un cálculo aproximado del resultado esperable de sodio en el extracto mediante la siguiente relación:

$$CE_s (\mu S/cm) = cte. \sum (Ca^{++} + Mg^{++} + Na') (meq/l)$$

tomando un valor medio para la constante, generalmente 100.

De acuerdo con el valor obtenido y los cálculos se determinará la dilución que se debe realizar para evitar lecturas demasiado bajas o que se salgan de la escala. En el Cuadro n.º 13.5 se indica el método operatorio a seguir.

CUADRO N.º 13.5 Método operatorio para la determinación del sodio soluble por fotometría de llama.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>A. Preparación de los extractos.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Tomar la alícuota del extracto a analizar, determinada según lo expuesto y llevar a un matraz aforado. 2. Añadir 1 ml de solución de LiCl 2.5 N por cada 100 ml. 3. Añadir agua desmineralizada c.s.p., aforar, homogeneizar. <p>B. Preparación de los patrones.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Preparar la escala de patrones de acuerdo con el Cuadro n.º 13.4. 2. Homogeneizar las soluciones patrón antes de realizar las lecturas. <p>C. Medida del sodio.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. De acuerdo con el Manual de instrucciones del equipo a utilizar, se pondrá éste en funcionamiento. Como aspectos de carácter general a tener en cuenta cabe destacar: <ul style="list-style-type: none"> - elección de los gases a emplear - presión y flujo de los mismos - filtro para el sodio o selección de la longitud de onda (589.0 nm) según el equipo. 2. Calibrar el aparato utilizando el cero y el patrón más concentrado. 3. Obtener los valores para la curva de calibrado pasando los patrones en orden creciente de concentraciones. (Cuadro n.º 13.6). 4. Comprobar que el cero se mantiene a lo largo del calibrado. 5. Realizar las lecturas con las muestras, anotando los resultados en un impreso del tipo que se muestra (Cuadro n.º 13.6). 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Si se requiere una dilución superior a 1:100, deberá realizarse por medio de dos diluciones sucesivas. Por ej.: 1:500 se hará 1:50 y 5:50 con lo que se disminuye el error debido a la dilución 1. Una falta de limpieza en el material o de meticulosidad al preparar los patrones redundará en la calidad de la curva de calibrado. 1. En el caso de trabajar con un equipo de absorción atómica, deberá comprobarse que no hay conectada ninguna lámpara. 3. Entre muestra y muestra absorber agua destilada para limpiar el equipo. 5. Cada 10 muestras, se comprobará que el cero se mantiene, en caso contrario habrá que recalibrar el aparato y verificar la curva de calibrado.

Cálculos y expresión de los resultados

Los resultados se expresan en meq Na⁺/l. De acuerdo con los datos anotados en el Cuadro n.º 13.6 se procederá de la siguiente manera.

Construcción de la curva de calibrado.

En papel milimetrado se construirá la curva de calibrado. En el eje de abscisas se llevarán las concentraciones de los patrones y en el de ordenadas las lecturas correspondientes y se construirá la curva de calibrado (Figura n.º 13.2).

Determinación de la concentración de la solución.

Entrando en la curva de calibrado con el valor de cada lectura, se obtiene la concentración correspondiente al extracto de suelo diluido, a ppm de Na⁺.

Determinación de la concentración del extracto del suelo.

El valor a ppm determinado en la curva de calibrado deberá multiplicarse por el factor de dilución para hallar la concentración del extracto (meq/l):

$$a \frac{\text{mg Na}^+}{1000 \text{ ml dil.}} \times \frac{V \text{ ml dil.}}{V_1 \text{ ml ext.}} \times \frac{1000 \text{ ml ext.}}{1 \text{ l ext.}} \times \frac{1 \text{ meq Na}^+}{23 \text{ mg Na}^+}$$

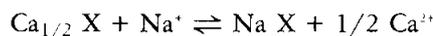
siendo V = volumen final al que se ha llevado la alicuota tomada del extracto de pasta saturada.

V₁ = alicuota del extracto de pasta saturada.

Interpretación de resultados y discusión

Los resultados de los análisis de sodio deben interpretarse estudiando las relaciones entre los distintos cationes solubles. Si bien el riesgo de sodificación se asocia a elevados porcentajes de sodio en las sedes de intercambio, ESP o V_{Na} superiores al 15%, este dato analítico no suele ser disponible de forma directa. La determinación del sodio intercambiable en suelos con sales solubles presenta problemas no resueltos de forma general.

Es por ello que se recurre a la relación de adsorción de sodio, SAR, calculada a partir de los contenidos catiónicos en el extracto de pasta saturada:



expresión en la que:

X = complejo de intercambio catiónico

NaX = catión en las sedes de intercambio

Na⁺ = catión en la solución exterior

El coeficiente de acción de masas, o coeficiente de selectividad de Gapon vendrá dado por:

$$K_G = \frac{(\text{NaX}) (\text{Ca}^{2+})^{1/2}}{(\text{Ca}_{1/2}\text{X}) (\text{Na}^+)}$$

que puede expresarse como:

$$\frac{(\text{NaX})}{(\text{Ca}_{1/2} \text{X})} = K_G \frac{(\text{Na}^+)}{(\text{Ca}^{2+})^{1/2}} \quad () \text{ en mol/l}$$

esta ecuación, denominada de GAPON, relaciona los iones en sedes de intercambio con los de la solución exterior, en el momento en que exista equilibrio entre ellos, solución exterior equilibrada y la relación (NaX)/(CaX) se mantenga inferior a 1.5-2.0.

CUADRO N°. 13.6 Determinación del sodio soluble por la técnica de emisión.

Curva de Calibrado

PATRON ppm Na ⁺	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
LECTURA						

N°. ORDEN	N°. REGISTRO	ALICUOTA del EXTRACTO V ₁ ml	VOLUMEN FINAL V ml	LECTURA Lm	ppm Na ⁺ LEIDOS en la CURVA de CALIBRADO (a)	CONCENTRACION del EXTRACTO meq Na ⁺ /l
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						
13						
14						
15						
16						
17						
18						
19						
STANDARD						

Equipo: AA Perkin Elmer modelo 5000 trabajando
 en emisión
 λ : 589 nm
 Llama: Aire - Acetileno

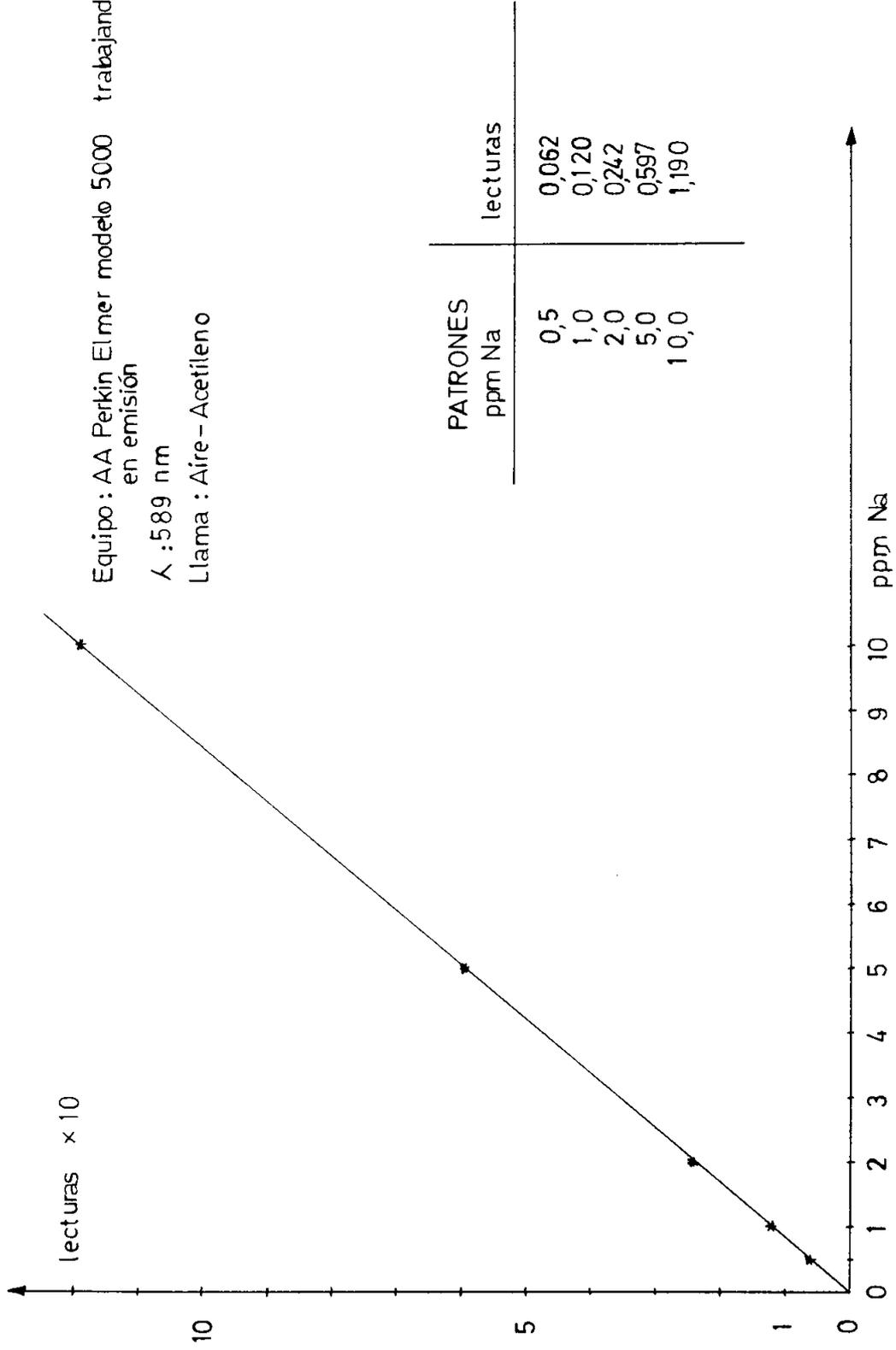


Figura n.º 13.2. Curva de calibrado para la medida del sodio soluble mediante la técnica de emisión.

Dado que en suelos afectados por salinidad la presencia de calcio y sodio suele ir asociada a la de magnesio, se ha asumido que la acción del calcio y la del magnesio son aditivas (RICHARDS and *al.* 1954) pudiendo escribir la ecuación de GAPON como:

$$\frac{(\text{NaX})}{(\text{Ca} + \text{Mg}) X} = K_G \frac{\text{Na}^+}{\left(\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}{2}\right)^{1/2}}$$

habiendo denominado relación de adsorción de sodio a la expresión:

$$\text{SAR} = \frac{\text{Na}^+}{\sqrt{\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}{2}}}$$

K_G = coeficiente de selectividad de GAPON, modificado, igual a $0.01475 (\text{mmol/l})^{-1/2}$ en meq/l concentración medida en el extracto de pasta saturada, expresada en meq/l

El SAR está relacionado con el porcentaje de sodio intercambiable, ESP, de manera que puede utilizarse como parámetro para medir el riesgo o el nivel de sodificación. La expresión de GAPON es aplicable para valores del ESP < 40 (SPOSITO, 1977).

$$\text{ESP} = \frac{(\text{NaX})}{\text{CIC}} \cdot 100$$

luego,

$$\frac{\text{ESP}}{100 - \text{ESP}} = K_G \text{SAR}$$

En la fig. 11.5 se indican los criterios de clasificación de suelos afectados por salinidad, en función de CE_s y del ESP. El efecto alcali empieza a manifestarse para valores del ESP superiores a 6 (LOVEDAY and *al.* 1973), si bien clásicamente un suelo no se considera sódico o alcalino hasta que el ESP supera el 15 %.

En el Cuadro n°. 13.7. se indica la tolerancia de diversos cultivos al porcentaje de sodio intercambiable (PEARSON, 1960).

CUADRO 13.7. Tolerancia de los cultivos al porcentaje de sodio intercambiable (ESP). (PEARSON, 1960).

Rango ESP	Cultivos	Tolerancia
2-10	Frutales Frutos secos Naranja Aguacate	Sensibilidad extrema
10-20	Judías verdes	Sensible
20-40	Trébol Avena Festuca arundinácea Arroz Paspalum dilatatum	Moderadamente tolerantes
40-60	Trigo Algodón Alfalfa Cebada Tomate Remolacha de mesa	Tolerantes
>60	Agropyron desertorum Agropyron elongatum Grana Rhodes	Muy tolerantes

Ejercicios de tutoría

1. Sabiendo que el extracto de pasta saturada de una muestra dio los siguientes resultados:

$$CE_s \text{ (mmho/cm a } 25 \text{ }^\circ\text{C)} = 21.10$$

$$Ca^{2+} \text{ (meq/l)} = 30.2$$

$$Mg^{2+} \text{ (meq/l)} = 59.5$$

Se pide 1) calcular la dilución que debe hacerse del extracto para poder leer el Na^+ suponiendo que sólo se dispone de matraces de 100 ml. La escala de patrones preparada va de 0 a 5 ppm Na^+ . 2) Calcular el SAR y clasificar el suelo en el supuesto que el resto de muestras tengan características análogas.

2. Al medir el sodio de un extracto de pasta saturada del cual se había realizado una dilución 1×250 se obtuvo una lectura de 0.605.

En la curva de calibrado se habían obtenido las lecturas del cuadro adjunto:

PATRON ppm Na^+	LECTURA
CERO	0
0.5	0.058
1.0	0.120
2.0	0.245
5.0	0.610
10.0	1.215

- a) Dibujar en papel milimetrado la curva de calibrado.
- b) Calcular la concentración del extracto.
3. En cuál de los extractos 1:1, 1:5 ó 1:10 habrá más sodio en la solución. Justificar el mecanismo que tiene lugar y su base teórica.
4. Al analizar un suelo muestreado de forma sistemática a diversas profundidades con la muestra de 50 a 70 cm se han obtenido los siguientes resultados que son los más elevados de todas las muestras:

$$CEs = 48 \text{ dS/m a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$Ca^{2+} = 45 \text{ me/l}$$

$$Hs = 80 \%$$

$$Mg^{2+} = 202 \text{ me/l}$$

$$Na^+ = 351 \text{ me/l}$$

Se desea saber:

1. Problemática para los cultivos.
2. Categoría taxonómica a que puede pertenecer el pedión de acuerdo con los criterios de Soil Taxonomy System. Para determinar si se trata de un horizonte sálico se utilizará el nomograma de la figura n.º 13.3 en el que:

a= % de sales solubles

Hs= humedad de saturación.

$$\sigma = 0.64 \text{ ppm/dS m}^{-1}$$

con

$$a = \frac{Hs \cdot \sigma \cdot CEs}{1000}$$

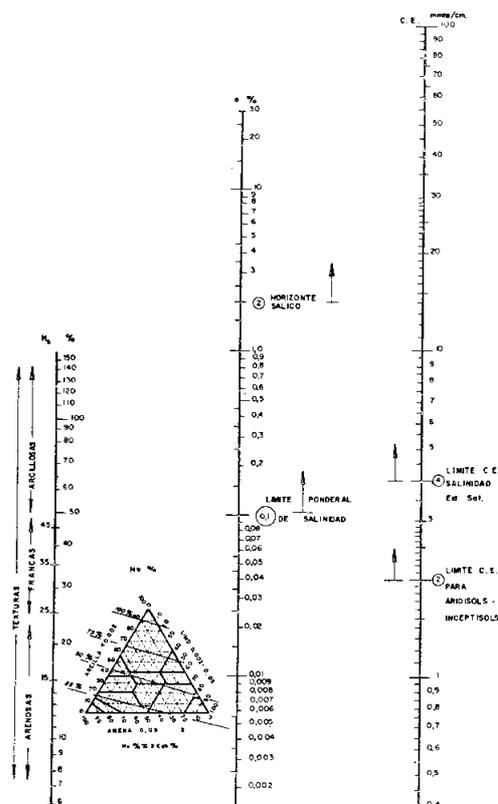


Fig. n.º 13.3.— Nomograma para el cálculo del porcentaje de sales solubles (a) en función de Hs y de la CEs (ROQUERO, 1980).

Bibliografía

- ALVAREZ, F. (1972): «Origen y producción de espectros. Principios generales e instrumentación en AA». VIII Curso de Análisis Químico Instrumental. JEN, Madrid.
- BEATY, R.D. (1979): «Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry». Perkin-Elmer.
- BEGHEIJN, L. Th. and Van SCHUYLENBORGH, J. (1971): «Methods for the analysis used in the laboratory of Soil Genesis of the Department of Regional Soil Science». Wageningen.
- BRUCKERT, S. et VEDY (1972): «T.P. de Chimie du Sol». Faculté des Sciences de Nancy.
- DONEZAR, M. y J. PORTA (1973): «Espectrofotometría de emisión y absorción atómica». E.T.S.I.A. Madrid.
- JEAN ROY, E. (1967): «Note technique sur la spectrophotometrie par absorption atomique». Centre de Pédologie Biologique. Nancy.
- LOVEDAY, J. and J.C. PYLE (1973): «The emerson dispersion test and its relationship to hydraulic conductivity». CSIRO Aust. Div. Soils Tech. Pap N. 15:
- PARELLADA, R. (1972): «Principios de la fotometría de llama de emisión. Instrumentación y aplicaciones de la fotometría de llama». VIII Curso de Análisis Químico Instrumental. J.E.N. Madrid.
- PEARSON, G.A. (1960): «Tolerance of crops to exchangeable sodium». USDA Int. Bull 216, 4 p.
- PINTA, M. (1971): «Spectrométrie d'absorption atomique». Tome I. Masson et Cie.
- ROUILLER, J. et JEAN ROY, E. (1972): «Resumé de quelques techniques de Pédologie Générale». Centre de Pédologie Biologique. Nancy.
- SCHUHKNECHT, W. (1963): «Fotometría de llama». Ediciones Atlas. Madrid.
- XIMENEZ, L. (1982): «Espectroscopia de absorción atómica». I y II. Publicaciones Analíticas. Madrid, 596 pp.

Objetivo

La determinación de carbonatos y bicarbonatos solubles tiene interés en extractos de suelos y en aguas, debido a su tendencia a precipitar con cationes divalentes Ca^{2+} y Mg^{2+} , lo que hace aumentar la proporción de sodio en la solución y, por consiguiente, el riesgo de sodificación del suelo.

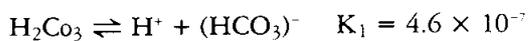
La presencia de bicarbonatos es frecuente en aguas salinas y en extractos de suelos salinos, mientras que los carbonatos solubles sólo se presentan en suelos alcalinos, caracterizados por pH superiores a 8.5, generalmente de 9.5 e incluso más altos.

Estos análisis realizados en extractos de pasta saturada, junto con los de cloruros y sulfatos, permiten caracterizar el contenido aniónico; y en aguas interpretar su calidad para el riego.

Fundamento

Principio del método

La determinación de carbonatos y bicarbonatos en un mismo extracto se basa en las dos etapas y constantes de ionización del ácido carbónico:



Una primera valoración, a pH = 8.3, con fenolftaleína como indicador corresponde al punto de equivalencia del anión carbonato; continuando la valoración a pH entre 3.8 y 5.4 con anaranjado de metilo o con verde de bromocresol se alcanza el punto de equivalencia del anión bicarbonato.

La valoración puede realizarse volumétrica o potenciométricamente utilizando un ácido fuerte.

Rango y sensibilidad

El método es reproducible y su precisión es del orden de 0.1 meq/l.

Principales causas de error e interferencias

En el cuadro 14.1 figuran las principales causas de error e interferencias en la determinación de carbonatos y bicarbonatos solubles.

CUADRO N.º 14.1 Principales causas de error e interferencias en la determinación de carbonatos y bicarbonatos solubles.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR	OBSERVACIONES
1. Disolución de CO ₂ de la atmósfera.	1. La determinación de carbonatos y bicarbonatos debe realizarse inmediatamente después de preparar el extracto.
2. Concentraciones locales de ácido carbónico que tiende a descomponerse con pérdida de CO ₂ de la solución.	2. La primera valoración debe realizarse lentamente, particularmente cuando se aproxima el punto final. En el caso en que el contenido de carbonato fuese alto se recomienda proteger la superficie de la solución con una capa de éter de petróleo, y añadir el ácido a través de un capilar al fondo del erlenmeyer (METSON, 1961).
3. La presencia en la solución de iones de otros ácidos débiles, tales como boratos, fosfatos y silicatos, interfiere en los resultados.	3. Estos aniones se hallan en cantidades muy bajas, por lo que no suelen crear problemas. Para una mayor precisión terminológica a veces se habla de «alcalinidad total» al referirse a esta técnica.
4. En suelos alcalinos el extracto puede estar coloreado por materia orgánica en solución, lo que impide ver el viraje.	4. La valoración deberá realizarse potenciométricamente a pH = 8.2 para los carbonatos y pH = 4.5 para los bicarbonatos.

Método de análisis y tendencias actuales

El método descrito es una acidimetría que puede realizarse por medio de indicadores o bien de forma automática con ayuda de un potenciómetro. Como técnicas de nivel III de Golterman cabe citar la cromatografía líquido-líquido.

Equipo, instalaciones y material

Equipo e instalaciones

En el cuadro n.º 14.2 figura el equipo necesario. En cuanto a instalaciones no se requiere ninguna especial.

Material

En el cuadro 14.2. figura el material necesario para llevar a cabo la determinación de carbonatos y bicarbonatos solubles.

Reactivos

En el cuadro 14.3. figuran los reactivos necesarios así como la manera de prepararlos.

CUADRO N.º 14.2 Equipo y material necesario para la determinación de carbonatos y bicarbonatos solubles.

EQUIPO Y MATERIAL NECESARIO PARA EL METODO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
<p>A. Equipo general</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Balanza analítica de ± 0.1 mg de precisión. 2. Agitador y núcleo magnético. <p>B. Material para realizar el análisis.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Matraz erlenmeyer de 250 ml. 2. Pipeta de doble enrase. 3. Microbureta de 0.05 ml de precisión. <p>C. Material para preparar los reactivos</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Espátula. 2. Vaso de precipitado de 100 ml. 3. Embudo de vidrio de unos 6 cm de \varnothing. 4. Matraz aforado de 100 ml. 5. Varilla de vidrio. 	<ol style="list-style-type: none"> 3. Potenciómetro registrador. 4. Microbureta automática. 2. Su capacidad depende de la concentración del extracto. Generalmente 2, 3, 5 y 10 ml suelen ser adecuadas.

CUADRO N.º 14.3 Reactivos para la determinación de carbonatos y bicarbonatos solubles

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	OBSERVACIONES
<p>A. Determinación de carbonatos</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Solución de fenolftaleína al 1%. <ul style="list-style-type: none"> - Pesar 1 g de fenolftaleína p.a. en un vaso de precipitado de 100 ml. - Disolver en 60 ml de alcohol etílico (95%). - Pasar a un matraz aforado de 100 ml. - Añadir agua desm. c.s.p. 100 ml. - Homogeneizar. 2. Acido sulfúrico H_2SO_4 N/50 <ul style="list-style-type: none"> Diluir a volumen adecuado una ampolla de H_2SO_4 para conseguir una concentración de 0.02 N. <p>B. Determinación de bicarbonatos</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Solución de anaranjado de metilo al 0.5% <ul style="list-style-type: none"> - Pesar 0.5 g de anaranjado de metilo p.a. en un vaso de 100 ml. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Se puede utilizar como indicador el verde de bromocresol al 0.1% en alcohol etílico.

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	OBSERVACIONES
<p>▷</p> <ul style="list-style-type: none"> - Disolver en agua desm. - Pasar a un matraz aforado de 100 ml lavando el vaso con agua desmineralizada que se recupera. - Añadir agua desm. c.s.p. 100 ml. - Homogeneizar. <p>2. Acido sulfúrico H₂SO₄ N/50</p> <p>Ver determinación de carbonatos solubles.</p>	

Método operatorio

En el cuadro n.º 14.4 figura el método operatorio usual para la determinación de carbonatos y bicarbonatos solubles.

El método indicado sirve igualmente para el análisis de aguas.

CUADRO N.º 14.4 Método operatorio para la determinación de carbonatos y bicarbonatos solubles

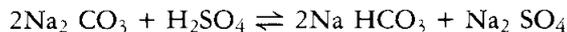
METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>A. Determinación de carbonatos solubles</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Tomar una alícuota del extracto de pasta saturada y llevarla a un erlenmeyer de 250 ml. 2. Si es necesario aumentar el volumen, añadir agua desmineralizada, 20 ml. 3. Añadir 3 gotas de fenolftaleína, con lo que la solución pasa a color rosa. 4. Valorar con H₂SO₄ N/50 hasta decoloración completa. 5. Anotar el volumen V₁ ml. de H₂SO₄ N/50 gastado en la valoración y seguir valorando según se indica a continuación. <p>B. Determinación de bicarbonatos solubles</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Después de haber realizado la determinación de los carbonatos solubles, añadir 3 gotas de anaranjado de metilo (la solución permanecerá incolora). 2. Valorar con H₂SO₄ N/50 hasta aparición de color anaranjado. 3. Anotar el volumen de H₂SO₄ N/50 total gastado V₂ml (V₁ + volumen gastado en la valoración de bicarbonatos). <p>C. Ensayo en blanco</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Tomar 20 ml de agua desmineralizada y llevar a un erlenmeyer de 250 ml. 2. Proceder de forma análoga a A.3, 4, 5 y a B.1, 2, 3. 3. Anotar los volúmenes V'₁ y V'₂ gastados. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. La alícuota a tomar depende de la concentración del extracto o del agua a analizar. 3. En el caso de que no haya carbonatos en el extracto, la solución permanecerá incolora. 1. Añadir 3 gotas de verde de bromocresol, la solución toma una coloración azul. 2. En caso de utilizar el verde de bromocresol el viraje es a amarillo y no resulta muy neto.

Cálculos y expresión de los resultados

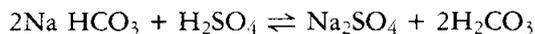
En el cuadro n.º 14.5. figura un modelo de impreso para anotar los resultados, que se expresan en meq/l.

Contenido de carbonatos solubles

La reacción que tiene lugar en la primera etapa de valoración si al añadir fenolftaleína la solución se colorea de rosa es:



la neutralización se consigue en la segunda fase de la valoración:



En el caso en que no hubiese bicarbonatos en la solución el volumen de sulfúrico gastado sería el mismo en uno y otro caso, es decir $2V_1$:

$$\text{CO}_3^{2-}\text{meq/l} = \frac{2 V_1 \text{ ml} \times 0.02 \text{ eq/l} \times 1000}{V \text{ ml alicuota}}$$

En el caso de que en el ensayo en blanco se hubiera gastado un volumen V_1' el contenido en carbonatos valdría

$$\text{CO}_3^{2-}\text{meq/l} = \frac{2 (V_1 - V_1') \times 0.02 \times 1000}{V}$$

Contenido de bicarbonatos

Las reacciones que pueden tener lugar en la segunda etapa de valoración según los bicarbonatos presentes son:



por consiguiente, al proseguir la valoración en su segunda etapa se gasta un volumen total de solución 0.02 N de ácido sulfúrico, V_2 , que incluye una parte, V_1 gastada en la primera valoración:

$$\text{HCO}_3^-\text{meq/l} = \frac{(V_2 - 2V_1) \text{ ml} \times 0.02 \text{ eq/l} \times 1000}{V \text{ ml alicuota}}$$

En el caso en que el ensayo en blanco sea positivo habrá que tenerlo en cuenta en los cálculos.

Cálculo del porcentaje de error

La suma de cationes debería ser igual a la suma de aniones expresando los resultados en meq/l, en la práctica esto no suele ser así, definiéndose el porcentaje de error como:

$$\% \text{ error} = \frac{\sum \text{cationes} - \sum \text{aniones}}{\sum \text{cationes} + \sum \text{aniones}} \times 100$$

Por lo general, se acepta un análisis cuando el % de error es inferior al 5%.

Interpretación de resultados y discusión

Efecto ión-específico

Los bicarbonatos pueden provocar trastornos en diversos procesos fisiológicos de las plantas, si se hallan en exceso (BRESLER et al. 1982), circunstancia que se conoce como efecto ión-específico.

CUADRO N.º 14.5 Determinación de carbonatos y bicarbonatos solubles

N.º orden	N.º registro	alícuota del extracto p.s. V ml	Vol. H ₂ SO ₄ N/50 en det. carbonatos V ₁ (ml)	Vol. H ₂ SO ₄ N/50 gastados en total V ₂ (ml)	CO ₃ ²⁻ meq/l	HCO ₃ ⁻ meq/l
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						
13						
14						
15						
16						
17						
18						
19						
20						
BLANCO						
STANDARD						

Dpto. Edafología ETSIA. Lleida.

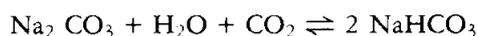
La sensibilidad varía de unas plantas a otras, así la judía es muy sensible, mientras que la remolacha es más tolerante (WADLEIG et al. 1952); y los efectos también varían de unas especies a otras, en judías afecta la absorción de calcio y potasio, mientras que en remolacha afecta la del magnesio y sodio (RICHARDS et al. 1973).

La presencia de bicarbonatos parece estar relacionada con ciertos tipos de clorosis férrica inducida por calcio.

Carbonatos solubles

De las sales del ácido carbónico, el carbonato sódico es la que presenta una solubilidad más alta, 178 g/l a 20 °C, de entre las que se presentan en los suelos. El carbonato potásico es muy poco frecuente.

La hidrólisis del carbonato sódico provoca una elevación del pH del suelo hasta valores de 12, extremadamente desfavorables para la mayoría de las plantas; el paso a bicarbonato, por el contrario, mejora las condiciones, al ser éste menos alcalino y menos tóxico (KOVDA et al. 1967):



Aguas de riego

Las aguas de riego con elevados contenidos de bicarbonatos pueden dar lugar a precipitaciones en forma de carbonatos, a medida que las plantas absorben agua y la solución se concentra:



Se han propuesto diversos enfoques, unos para predecir la cantidad de carbonato sódico que quedará en la solución, otros para la cantidad de carbonato cálcico que precipitará en un agua de riego.

El primer enfoque fue el seguido por EATON (1950) al proponer el concepto de «carbonato sódico residual»:

$$\text{CSR} = [\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-] - [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$$

Este índice empírico tiene escasa utilización en la actualidad para predecir el riesgo de sodificación del suelo por un agua de riego.

El *índice de saturación de Langelier* permite predecir la precipitación de CaCO_3 . Propuesto inicialmente para instalaciones industriales, puede ser aplicado al suelo (BOWER, et al. 1965). Valores positivos indican que precipitará CaCO_3 , mientras que si el índice es negativo habrá disolución de carbonatos:

$$\text{I.L.} = \text{pH}_a - \text{pH}_c = \text{pH}_a - [(\text{pK}'_2 - \text{pK}'_c) + \text{pCa} + \text{pAlk}]$$

donde pH_a = pH del agua. El agua al entrar en el suelo toma el pH de éste, debido a su elevado poder amortiguador, por ello para pH_a se utiliza el pH del suelo (BOWER, 1965). En la práctica se emplea $\text{pH}_a = 8.3$ a veces 8.4 como valor medio para suelos calizos.

pH_c = pH que tendría el suelo si estuviese en equilibrio con una fase sólida de CaCO_3 . Dentro de un intervalo de pH entre 7.0 y 9.5, pH_c puede calcularse a partir de la expresión:

$$\text{pH}_c = (\text{pK}'_2 - \text{pK}'_c) + \text{pCa} + \text{pAlk}$$

$$\text{pK}'_2 = -\log K'_2$$

$$K'_2 = 4.7 \times 10^{-11}$$

$$\text{pK}'_c = -\log K'_c$$

$$K'_c = 5.0 \times 10^{-9}$$

$$\text{pCa} = -\log [\text{Ca}^{2+}]$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \text{ en mol/l}$$

$$\text{pAlk} = -\log [(\text{CO}_3^{2-}) + (\text{HCO}_3^-)]$$

$$[\quad] \text{ en eq/l}$$

Se suele substituir pCa por $\text{p}(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ al asumir que el magnesio tiene un comportamiento químico análogo al calcio:

$$\text{pH}'_c = (\text{pK}'_2 - \text{pK}'_c) + \text{p}(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) + \text{pAlk}$$

$$\text{IL} = \text{pH}_s - \text{pH}'_c = 8.4 - \text{pH}'_c$$

Para facilitar los cálculos estos valores han sido tabulados (Cuadro 14.6).

En el cálculo del SAR para un agua hay que tener en cuenta la precipitación de carbonatos:

$$\text{SAR adj} = \text{SAR} [1 + (8.4 - \text{pH})^2]$$

La calidad de un agua de riego, teniendo en cuenta la presencia de carbonatos y bicarbonatos se evaluará con los criterios que se indican en el Cuadro 14.7

CUADRO N°. 14.6 Cálculo del SAR ajustado.

Suma de la Concentración (meq/l)	$\text{pK}_2' - \text{pK}_c'$	$\text{p}(\text{Ca}+\text{Mg})$	$\text{p}(\text{Alk})$
0.05	2.0	4.6	4.3
0.10	2.0	4.3	4.0
0.15	2.0	4.1	3.8
0.20	2.0	4.0	3.7
0.25	2.0	3.9	3.6
0.30	2.0	3.8	3.5
0.40	2.0	3.7	3.4
0.50	2.1	3.6	3.3
0.75	2.1	3.4	3.1
1.00	2.1	3.3	3.0
1.25	2.1	3.2	2.9
1.5	2.1	3.1	2.8
2.0	2.2	3.0	2.7
2.5	2.2	2.9	2.6
3.0	2.2	2.8	2.5
4.0	2.2	2.7	2.4
5.0	2.2	2.6	2.3
6.0	2.2	2.5	2.2
8.0	2.3	2.4	2.1
10.0	2.3	2.3	2.0
12.5	2.3	2.2	1.9
15.0	2.3	2.1	1.8
20.0	2.4	2.0	1.7
30.0	2.4	1.8	1.5
50.0	2.5	1.6	1.3
80.0	2.5	1.4	1.1

CUADRO 14.7. Interpretación de la calidad de un agua para el riego (AYERS and al. 1976)

PARAMETRO	EVALUACION		
	Sin problemas	Problema creciente	Problema grave
Efecto osmótico: salinidad CEw dS/m a 25 °C	< 0.75	0.75-2.0	> 3.0
Efecto alcali: permeabilidad CEw dS/m a 25 °C	> 0.5	0.5-0.2	< 0.2
SAR ajustado			
Smectitas	< 6	6-9	> 9
Ilita-Vermiculita	< 8	8-16	> 16
Caolinita	< 16	16-24	> 24
Efecto ión-específico Bicarbonatos (cultivos sensibles) riego por aspersión (meq/l)	< 1.5	1.5-8.5	> 8.5

Ejercicios de Tutoría

1. Al leer una galerada se encuentra el siguiente párrafo:

”6. Alcalinidad

6.1. *Principio*

Se determina por valoración con una solución valorada en un ácido mineral fuerte a los puntos de equivalencia del bicarbonato (pH 8.3) y ácido carbónico (entre pH 4.2 y 5.4) bien sea potenciométricamente o por medio de indicadores».

Se pide: a. ¿Considera correcta la redacción?

b. ¿En qué caso es imprescindible realizar la valoración potenciométricamente?

c. ¿Qué valora a pH 8.3 y a pH 4.2?

2. Ordenar los iones Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} según su frecuencia decreciente:

a. En un extracto de pasta saturada de un suelo salino.

b. En un suelo no afectado por salinidad.

3. Completar el Cuadro que permite pasar de mg/l a meq/l

Catión	Coficiente mg/l → meq/l	Anión	Coficiente mg/l → meq/l
Ca^{2+} Mg^{2+} Na^+ K^+		Cl^- SO_4^{2-} CO_3^{2-} HCO_3^-	

4. Para la mejora de suelos alcalinos se recomienda la adición de cantidades importantes de estiércol.

a. Justificar el por qué de esta práctica desde un punto de vista químico.

b. ¿Con qué otras medidas complementaría la anterior?

Bibliografía

AYERS, R.S. et D.W. WESTCOT (1976): «*La qualité de l'eau en agriculture*». - Bull. FAO Irrig. et Drainage 29.

BLACK, C.A. (1965): «*Methods of Soil Analysis*» I y II. Amer. - Soc. of Agronomy.

BRESLER, E., B.L. Mc NEAL and D.L. CARTER (1982): «*Saline and Sodic Soils*». - Springer-Verlag. Berlin. 236 pp.

HESSE, P.R. (1971): «*A textbook of Soil Chemical Analysis*». - John Murray. 520 pp.

KOVDA, V.A., C. van den BERG and R.M. HAGAN, ed. (1967): «*Irrigation and drainage of arid lands in relation to Salinity and Alkalinity*». - FAO/UNESCO. 663 pp.

METSON, A.J. (1961): «*Methods of Chemical Analysis for Soil Survey Samples*». - New Zealand Depart. of Scientific and Industrial Res. Bull. 12, 208 pp.

WADLEICH, C.H. and J.W. BROWN (1952): «*The Chemical Status of bean plants afflicted with bicarbonate-induced chlorosis*». - Bot. Gaz. 113: 373-392.

Objetivo

La presencia de cloruros en el suelo es poco frecuente, por lo general, si bien los suelos afectados por salinidad contienen cantidades apreciables de este anión, por lo que su análisis se hace imprescindible para caracterizar el tipo de salinización.

En campo el prospector puede haber realizado un análisis cualitativo mediante un extracto acuoso al que habrá añadido unas gotas de solución de nitrato de plata para verificar si se forma un precipitado blanco de cloruro de plata. Este primer diagnóstico será verificado de forma indirecta en laboratorio al realizar la prueba previa de salinidad (T. 4).

Los cloruros solubles se suelen analizar en el extracto de pasta saturada. Las técnicas que se indican son igualmente válidas para aguas.

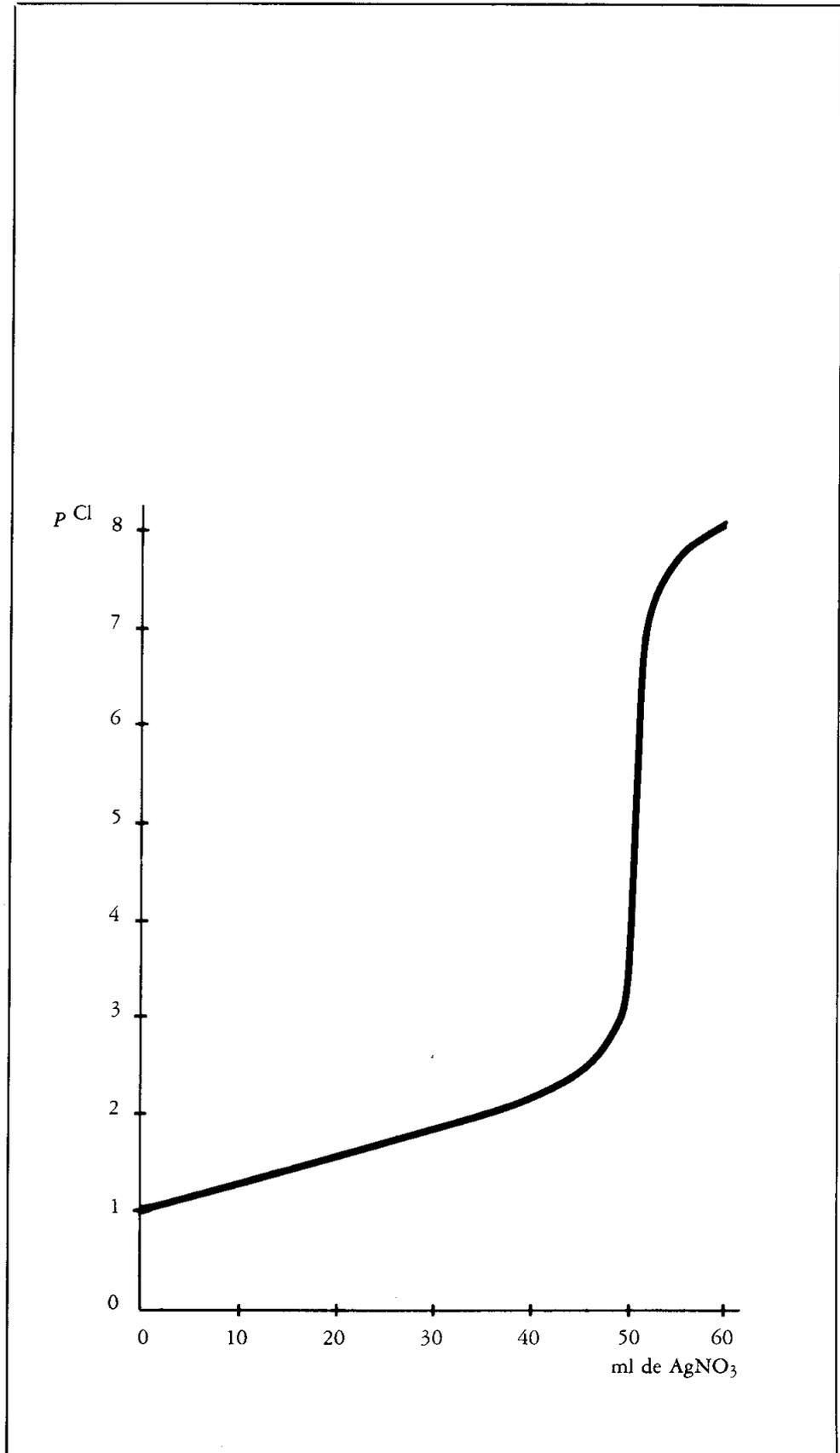
Fundamento

Los métodos para la determinación de los cloruros en una solución acuosa, Charpentier-Volhard, Mohr, entre otros, se basan en reacciones de precipitación, con un indicador que haga visible el punto final, aplicando una volumetría. Una mejora considerable en la precisión de estos métodos consiste en realizar una valoración potenciométrica, que permite seguir la variación del potencial y observar el cambio brusco que se produce en el punto de equivalencia.

Existen igualmente métodos coulombimétricos, basados en la precipitación del ión cloruro en forma de AgCl , con Ag^+ generada coulombimétricamente y relacionando mediante la ley de Faraday la cantidad de corriente y la cantidad de ión cloruro.

Los análisis en flujo continuo han revalorizado las colorimetrías para la determinación de cloruros, ya que permiten lecturas en condiciones totalmente repetitivas en patrones y muestras, no requiriéndose un

Fig. 15.1 Curva de valoración de Cl^- con AgNO_3 obtenida con un potenciómetro registrador.



desarrollo total del color. La determinación de cloruros puede basarse en la reacción entre el ión Cl^- y el tiocianato mercúrico, el anión tiocianato liberado, en presencia de alumbre férrico da un complejo naranja de tiocianato férrico que es el que se determina colorimétricamente (BURDIN, 1974).

Principales métodos.

a. Método Charpentier-Volhard.

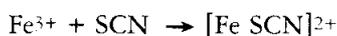
Este método volumétrico es indirecto, los iones Cl^- se precipitan añadiendo una cantidad conocida y en exceso de solución de nitrato de plata:



El exceso de Ag^+ se valora por retroceso con una solución de tiocianato, utilizando ión Fe^{3+} como indicador:



Los iones Ag^+ y SCN^- dan un precipitado blanco de tiocianato de plata, al completarse esta reacción por agotamiento del ión plata y seguir valorando, aparece una coloración rosa-rojiza debida a la reacción con el Fe^{3+} del indicador:



El color rojo es debido, de acuerdo con estudios espectrofotométricos de esta reacción (AYRES, 1970) a la formación de $[\text{Fe SCN}]^{2+}$ y no al $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ o al complejo $[\text{Fe SCN}]^{3+}$, como se había atribuido. El punto final es muy neto al realizar la valoración en medio nítrico, evitando interferencias debidas al ión Fe^{3+} .

Como inconveniente a este método cabe citar el empleo de un exceso de plata, lo que encarece la determinación.

b. Método de Mohr.

Este método volumétrico directo se basa en la determinación del ión cloruro con una solución valorada de ión plata, con formación de un precipitado blanco de cloruro de plata:



Como indicador se utiliza cromato potásico, los iones cromato forman un precipitado rojo anaranjado de cromato de plata, cuya primera aparición señala el punto final:



Es posible calcular la concentración de Cl^- en cualquier momento pudiendo construir por puntos la curva de valoración del $\text{AgNO}_3 - \text{pCl}$, que puede ser obtenida de forma continua realizando la valoración potenciométricamente (fig. 15.1). El punto de inflexión de la curva corresponde al punto de equivalencia; si el potenciómetro permite dibujar la derivada de la curva, el punto de inflexión se convertirá en un pico.

La valoración potenciométrica evita los problemas que pueden presentarse con extractos de suelo coloreados.

c. Método potenciométrico.

La valoración potenciométrica de los cloruros con una solución valorada de nitrato de plata utiliza un sistema de dos electrodos, uno de referencia que mantiene su potencial constante y un electrodo indicador, cuyo potencial, E , depende de la concentración de la solución que se valora.

Como electrodo de referencia se emplea uno de vidrio y como indicador un electrodo de plata-cloruro de plata, que consiste en un alambre de plata recubierto parcialmente por una película de cloruro de plata:



$$E = E_0 - 59 \log \frac{[\text{Ag}] [\text{Cl}^-]}{[\text{Ag Cl}]} = 222.2 - 59 \log [\text{Cl}^-] \text{ mV}$$

Un voltímetro mide la variación continua en la diferencia de potencial entre ambos electrodos, un registrador traza la curva de valoración en la que se determina el punto final, de forma gráfica o programando el equipo. Un dosificador automático con contador añade de forma continuada pequeñas cantidades de la solución valorada de nitrato de plata.

Rango y sensibilidad.

Los métodos volumétricos para la determinación de cloruros se hallan en el nivel II de Golterman, es decir, son métodos que se pueden llevar a cabo corrientemente en laboratorios moderadamente bien equipados.

El empleo en la valoración de una solución diluida de tiocianato (Charpentier-Volhard) o de nitrato de plata (Mohr) y el añadir el exceso de AgNO_3 (Ch-Volhard) con pipeta o con bureta de precisión permitirá mejorar la precisión de los resultados.

En algunos casos será necesario repetir el análisis con más muestra, o bien valorarla con una solución más diluida, por lo que si es posible debe estimarse previamente el contenido esperable de Cl en la muestra.

Las valoraciones potenciométricas, nivel III, permiten alcanzar una precisión del 0.2% dependiendo del equipo y del empleo de una microbureta en la valoración. La sensibilidad es de 0.03-0.05 meq/l. El empleo de un registrador automático es totalmente recomendable para mejorar la precisión.

Principales causas de error e interferencias.

En el Cuadro n° 15.1 figuran las principales causas de error e interferencias que pueden producirse, tanto en el método Charpentier-Volhard como en el método de Mohr.

Tendencias actuales.

El método de Mohr es el que ha sido aprobado como oficial por el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación de España, tanto en su versión con indicador como automatizado con valoración potenciométrica.

La seriación de los análisis en laboratorios especializados ha llevado también a desarrollar métodos en flujo continuo, basados en técnicas colorimétricas; en otros casos, se ha optado por equipos específicos para el análisis de cloruros por culombimetría, por ejemplo.

CUADRO 15.1. Principales causas de error e interferencias en la determinación de cloruros.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
1. Método Charpentier-Volhard. 1. Si se utiliza una concentración baja de alumbre férrico puede haber dificultades en la detección del punto final de la reacción entre los iones Ag^+ y SCN^- 2. El cloruro de plata precipitado puede reaccionar con el tiocianato: $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{Ag SCN} \downarrow + \text{Cl}^- \quad K_{ps} = 10^{-11.9}$ 3. La presencia de aniones que formen sales de plata insolubles, tales como los fosfatos y los carbonatos podrían interferir. 4. Presencia de ioduros, bromuros y sulfuros. 5. La luz intensa afecta al ión Ag^+ .	 1. Utilizar una concentración elevada de alumbre férrico para que el complejo rosa-rojizo sea detectable desde el primer momento. Se recomiendan unos 5 ml de disolución saturada de alumbre férrico por cada 100 ml de disolución a valorar (AYRES, 1970). 2. Para evitar esta reacción se añade un compuesto orgánico, nitrobenzono o eter, que tiene por misión revestir y proteger al precipitado, aislándolo de la solución. 3. Al realizar la valoración en medio nítrico estas sales se solubilizan. Resulta de interés verificar el pH para asegurar que se opera en medio ácido. 4. Los ioduros y bromuros son poco frecuentes. 5. Evitar la luz intensa y utilizar frascos topacio para el Ag NO_3 .

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
<p>▷ 2. Metodo de Mohr.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. El método tiende a dar valores altos ya que se requiere una cierta cantidad de ión plata para que la cantidad de cromato de plata sea visible sobre el precipitado blanco de cloruro de plata (METSON, 1961) 2. Este método sólo es aplicable a soluciones con pH comprendido entre 7.0 y 10.0 3. Interferencia debida a la coloración de la solución a analizar, como puede ser el caso de suelos alcalinos. 4. Presencia de aniones tales como yoduros, bromuros, sulfuros. 5. Presencia de fosfatos a concentraciones superiores a 25 mg/l. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Esto se debe a una ligera solubilidad del cromato de plata. En trabajos corrientes esta causa de error puede ignorarse ya que su efecto es bajo, para soluciones 0.1 N, pero no así para concentraciones 0.01 N. Si se requiere una gran precisión habrá que corregir los resultados de acuerdo con un ensayo en blanco con el indicador y sin cloruros (AYRES, 1970). 2. Verificar que se está trabajando a pH adecuado. En el caso de un medio demasiado ácido, neutralizar con una solución de bicarbonato sódico; si es demasiado alcalino, llevar el pH a un valor adecuado con una solución diluida de ácido nítrico. 3. Decolorar agregando 3 ml de hidróxido aluminico en suspensión, preparado disolviendo: <ul style="list-style-type: none"> - 12.5 g de alumbre de potasio o de amonio. - agua desmineralizada c.s.p. 500 ml. Se seguirá: <ul style="list-style-type: none"> - calentar a 60 °C. - añadir lentamente y agitando 5.5 ml de hidróxido amónico concentrado. - dejar reposar 1 hora. - filtrar - lavar el precipitado con decantaciones sucesivas con agua desmineralizada hasta que quede libre de cloruros (DE LA RUBIA, 1983) 4. En extractos de suelo, no es frecuente su presencia en cantidades que puedan presentar problemas. 5. No son frecuentes altas concentraciones en suelos.

Equipo, instalaciones y material

Equipo e instalaciones.

En el Cuadro n°. 15.2 se indica el equipo necesario para los distintos métodos.

Material.

En el Cuadro n°. 15.2 se hace una relación del material preciso para llevar a cabo la determinación.

Reactivos.

En el Cuadro n° 15.3 figuran los reactivos necesarios para los métodos Charpentier-Volhard y Mohr.

CUADRO N°. 15.2. Equipo y material necesario para la determinación de cloruros.

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
<p>1. Método Charpentier-Volhard.</p> <p>A. Equipo General.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Granatario con precisión de ± 0.01 g 2. Balanza analítica con precisión de ± 0.1 mg 3. Estufa con regulación de temperatura. 4. Desecador. 5. Agitador y núcleo magnético. <p>B. Material para realizar el análisis.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Matraces erlenmeyer de 250 ml 2. Pipetas de doble enrase 3. Pipetas de 1;3 y 10 ml 4. Microbureta de 0.05 ml de precisión <p>C. Material para preparar los reactivos.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Espátula. 2. Pipeta graduada de 5 ml 3. Matraz aforado de 1000 ml 4. Varilla de vidrio de longitud suficiente para atravesar la ampolla de AgNO_3 5. Vaso de precipitado de 1000 ml. 6. Embudo de vidrio de unos 6 cm de \varnothing 7. Cristalizador. 8. Vaso de precipitado de unos 300 ml. <p>2. Método de Mohr</p> <p>A. Equipo general. Análogo al del método Charpentier-Volhard.</p> <p>B. Material para realizar el análisis y preparar los reactivos. Análogo al método Charpentier-Volhard.</p>	<ol style="list-style-type: none"> 2. Su capacidad depende de la alicuota a tomar y de la cantidad de AgNO_3 que es necesario añadir. Generalmente pueden ser adecuadas de 1; 2; 5 y 10 ml 3. Pueden utilizarse pipetas graduadas 4. Si la solución de AgNO_3 se prepara a partir de la sal será necesario: <ul style="list-style-type: none"> - mortero de ágata. - cristalizador. - vidrio de reloj. - vaso de precipitado de 1000 ml - pipeta de 1 ml. - embudo de vidrio de unos 6 cm de \varnothing Potenciómetro registrador con microbureta automática.

CUADRO N°. 15.3. Reactivos para la determinación de cloruros.

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATIVO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>1. Método Charpentier-Volhard.</p> <p>1. Acido nítrico 0.1 N.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pipetear 4.7 ml de HNO_3 concentrado de $d=1.33$ g/cm³. - Pasar a un matraz aforado de 1000 ml. - Añadir agua desmineralizada c.s.p. 1000 ml. Homogeneizar. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. El HNO_3 utilizado debe ser exento de cloruros.

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>2. Nitrobenzeno.</p> <p>3. Nitrato de plata AgNO_3 0.1 N Preparar la solución a partir de una ampolla de concentración conocida.</p> <p>4. Alun férrico. - Pesar en un vaso de precipitado de 1000 ml, 140 g de alun férrico p.a. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ - Disolverlos en frío. - Añadir HNO_3 hasta desaparición de color pardo. - Añadir agua desmineralizada c.s.p. 1000 ml. - Homogeneizar.</p> <p>5. Tiocianato potásico KSCN 0.1 N - Pesar unos 10 g de KSCN p.a. - Secar en estufa a 105°C - Enfriar en desecador. - Pesar 9.7 g - Disolver con agua desmineralizada. - Añadir agua desmineralizada c.s.p. 1000 ml - Homogeneizar.</p> <p>2. Método Mohr</p> <p>1. Papel indicador de pH</p> <p>2. Solución indicadora de cromato potásico K_2CrO_4 al 5% preparada en el siguiente orden: - Disolver 5 g de K_2CrO_4 en agua desmineralizada. - Añadir AgNO_3 1 N gota a gota hasta que se forme un precipitado rojo claro permanente. - Filtrar. - Añadir agua desmineralizada c.s.p. 1000 ml. - Homogeneizar.</p> <p>3. Solución de AgNO_3 0.1 N</p> <p>4. Solución de AgNO_3 para la valoración.</p> <p>5. Bicarbonato sódico.</p> <p>6. Acido nítrico.</p>	<p>2. Manejar con cuidado, ventilando el recinto ya que es un producto tóxico.</p> <p>3. Evitar en lo posible el contacto prolongado con la luz o una luz intensa. Se puede preparar a partir de AgNO_3 sólido p.a. de la siguiente manera: - Pulverizar en mortero 20 g de AgNO_3 p.a. - Secar en estufa a 150°C durante 3 h. - Pulverizar de nuevo la sal todavía en caliente. - Llevar a estufa 1 h. - Dejar en desecador una noche. - Pesar exactamente 16.9888 g de sal seca en vidrio de reloj. - Llevar a vaso de precipitado de 1000 ml que contenga 400-500 ml de agua desmineralizada. - Agitar para disolver. - Añadir 1 ml de HNO_3 concentrado para asegurar la conservación. - Añadir agua desmineralizada c.s.p. 1000 ml. Homogeneizar. - Conservar en frasco topacio y tapón esmerilado sin engrasar.</p> <p>3. Ver método Charpentier-Volhard</p> <p>4. Puede emplearse una solución 0.02 N o más diluida según la concentración de la muestra. Almacenar en un frasco topacio.</p>

Método operatorio

En el Cuadro n°. 15.4 figura el método operatorio usual para determinar el contenido en Cl solubles en extracto de pasta saturada por los métodos Charpentier-Volhard (1) y Mohr (2).

Los métodos operatorios indicados son inicialmente válidos para realizar la determinación en agua u otros extractos de suelo.

CUADRO N°. 15.4. Método operatorio usual para la determinación de cloruros

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>1. Método Charpentier-Volhard.</p> <p>A. Equivalencia AgNO_3 - KSCN</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Pipetear 10 ml de AgNO_3 0.1 N y llevarlos a un erlenmeyer de 250 ml. 2. Añadir 10 ml de HNO_3 0.1 N 3. Añadir 40 ml de agua desmineralizada. 4. Añadir 3 ml de nitrobenceno. 5. Añadir 1 ml de alun férrico. 6. Valorar con KSCN hasta la aparición persistente de color rosa. <p>B. Determinación de cloruros.</p> <ol style="list-style-type: none"> 7. Tomar una alícuota del extracto de 5 ml y llevarla a un erlenmeyer de 250 ml. 8. Añadir 10 ml de HNO_3 0.1 N 9. Añadir 40 ml de agua desmineralizada. 10. Añadir 3 ml de nitrobenceno 11. Añadir 10 ml de AgNO_3 0.1 N 12. Agitar durante 1-2 min. 13. Añadir 1 ml de alun férrico. 14. Valorar con KSCN hasta la aparición persistente de color rosa. <p>2. Método Mohr</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Tomar una alícuota del extracto y llevarla a un erlenmeyer de 250 ml. Si es necesario aumentar el volumen, añadir agua desmineralizada. 2. Verificar con papel de pH que la solución es ligeramente básica, pH entre 7 y 10. 3. Añadir entre 0.5 y 1 ml de indicador, K_2CrO_4 4. Valorar con una solución de AgNO_3 hasta aparición de una coloración permanente pardo rojiza. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Emplear una pipeta de doble enrase y contrastada. 7. En el caso de haber determinado anteriormente los carbonatos y bicarbonatos solubles, la valoración de los cloruros puede llevarse a cabo sobre la misma alícuota del extracto de pasta saturada. La alícuota a tomar puede variar ampliamente en función del contenido de Cl^- solubles del suelo. 11. No emplear pipeta graduada. El AgNO_3 debe quedar en exceso; en el caso de formación de un precipitado muy abundante de AgCl añadir más cantidad de AgNO_3 0.1 N o tomar menor cantidad de alícuota. 1. Puede operarse con la misma muestra guardada después de determinar en ella los carbonatos y bicarbonatos solubles. 2. En caso necesario añadir solución de bicarbonato sódico o ácido nítrico según convenga. 4. Utilizar una muestra testigo para mejorar la determinación exacta del viraje. El punto final resulta más neto si se trabaja bajo luz amarilla.

Cálculo y expresión de resultados

En el Cuadro n.º 15.5 y 15.6 figuran modelos de impresos para anotar los resultados de los métodos Charpentier-Volhard y Mohr respectivamente.

Cálculos en el método Charpentier-Volhard.

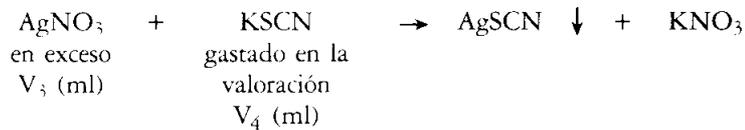
Cálculo del factor del KSCN.

Se calculará con los valores obtenidos al realizar la equivalencia $\text{AgNO}_3 - \text{KSCN}$.

$$V_{\text{AgNO}_3} \times N_{\text{AgNO}_3} = V_{\text{KSCN}} \times N_{\text{KSCN}} \times f$$

Cálculo del contenido de Cl^- .

De acuerdo con las reacciones que tienen lugar se calcularán los Cl^- del siguiente modo:



$$V_3 \times N_{\text{AgNO}_3} = V_4 \times N_{\text{KSCN}}$$

$$V_2 \times N_{\text{AgNO}_3} - V_1 \times C_m = V_4 \times N_{\text{KSCN}} \quad \text{siendo } C_m = \text{concentración de la muestra}$$

$$C_m = \frac{V_2 \times N_{\text{AgNO}_3} - V_4 \times N_{\text{KSCN}}}{V_1} \text{ eq/l.}$$

La C_m obtenida se debe multiplicar por 1000 para expresar el contenido del suelo en Cl^- solubles en meq/l.

Cálculos en el método Mohr

Para calcular la concentración de cloruros:

$$V_1 \text{ ml} \times C_m \frac{\text{meq}}{\text{l}} = V_2 \text{ ml} \times N_{\text{AgNO}_3} \frac{\text{eq}}{\text{l}} \times \frac{1000 \text{ meq}}{1 \text{ eq}}$$

$$C_m = \frac{V_2 \times N_{\text{AgNO}_3} \times 1000}{V_1}$$

Interpretación de resultados y discusión

Efecto ión-específico

Los cloruros más frecuentes en suelos afectados por salinidad son NaCl , MgCl_2 y más raramente el CaCl_2 ; en invernaderos, un abonado excesivo puede provocar salinizaciones por KCl . Todos ellos son altamente solubles, de ahí su toxicidad.

CUADRO N°. 15.5. Determinación de cloruros por el método CHARPENTIER-VOLHARD

Equivalencia AgNO_3 - KSCN

Vol. AgNO_3 (ml)	N_{AgNO_3} (eq/l)	Vol. KSCN (ml)	N_{KSCN} (eq/l)

N°. orden	N°. registro	Alicuota ext. p. s. V_1 (ml)	Dilución ext. p.s		AgNO_3 0.1 N añadido V_2 (ml)	KSCN gastado V_4 (ml)	Cl meq/l
			Dilución	Alicuota (ml)			
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
STANDARD							

Dpto. Edafología E.T.S.I.A. Lleida.

CUADRO N°. 15.6 Determinación de cloruros por el método MOHR.

N°. orden	N°. registro	Alicuota ext. p. s. V_1 (ml)	Dilución ext. p.s		$AgNO_3$ V_2 (ml)	Cl^- meq/l
			Dilución	Alicuota (ml)		
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						
13						
14						
15						
16						
17						
18						
19						
20						
STANDARD						

La acumulación de cloruros en hoja produce quemaduras en sus bordes, cuya intensidad varía en función de la especie afectada, el almendro, el mango, la chirimoya, la vid, el nogal, el avellano, los cítricos, etc. son árboles sensibles a los cloruros; las plantas ornamentales también lo son.

Berstein (1967) estudió los niveles a partir de los cuales se producen daños en diversos patrones y variedades (Cuadro 15.7). La utilización de patrones resistentes permite obtener cosechas aceptables en suelos con cloruros.

CUADRO N°. 15.7 Niveles de cloruros perjudiciales, medidos en extracto de pasta saturada (BERSTEIN, 1967, JAMES, et al. 1982).

VARIEDAD O PATRON	CLORUROS meq/l
Patrones de cítricos Mandarina Cleopatra, Limonero Rungpur Limonero Rough, naranja Sour Naranja dulce	25 15 10
Patrones de avocado West Indian Mexican	8 5
Variedades de uva Thompson, Perlette Cardinal, Black Rose	25 10
Fresas	5-8

Ejercicios de tutoría

1. Al ir añadiendo nitrato de plata a 10 ml de una solución de un extracto de pasta saturada se produce una precipitación gradual de ión cloruro, en forma de AgCl . Suponiendo que se utiliza una solución 0.02N de AgNO_3 y que cada vez se añade 5 ml de solución.

- Calcular la cantidad de ión cloruro que queda en la solución después de cada incorporación de AgNO_3 , sabiendo que el volumen de solución gastado al alcanzar el viraje es de 20 ml de AgNO_3 .
- Dibujar la curva de valoración, en ordenadas pCl y en abcisas ml AgNO_3 .

2. El método propuesto inicialmente por Volhard daba valores de cloruro demasiado bajos por lo que diversos autores propusieron modificaciones, Charpentier y Caldwell añadieron una pequeña cantidad de nitrobenceno.

- Justificar el por qué de los resultados por defecto en el método inicial.
- ¿Cuál es el papel del nitrobenceno en la reacción?

Bibliografía

- AYRES, G.H. (1970): «*Análisis químico cuantitativo*». Ed. Castillo, S.A. Madrid. 740 pp.
- BLACK, C.A. ed. (1965): «*Methods of soil analysis*». Amer. Soc. Agronomy N.9. 1-2: 1572 pp.
- BURDIN, S. (1974): «*Méthodes d'analyses utilisées par le laboratoire d'Agropédologie de l'IRAT*». 63 pp.
- GOLTERMAN, H.L. (1969): «*Methods for Chemical Analysis of Fresh Water*». Int. Biological Programme Handbook 8, 166 pp.
- JAMES, D.W., R.J. HANKS, and J.J. JURINAK, (1982): «*Modern Irrigated Soil*». J. Willey and Sons. New York, 235 pp.
- METSON, A.J. (1961): «*Methods of Chemical Analysis for Soil Survey Samples*». New Zealand Dept. of Scientific and Industrial Research. Bull. 12, 208 pp.

Objetivo

El método de referencia para la determinación analítica del ión sulfato es el gravimétrico. Sin embargo, métodos alternativos, tales como los turbidimétricos, son particularmente útiles para determinar bajas concentraciones de SO_4^{2-} , menores de 20 mg/l, para las que el método gravimétrico no tiene suficiente sensibilidad.

Tal situación puede darse en aguas o en extractos de suelo, ya sea porque la concentración inicial en sulfatos sea baja o bien porque, al disponer de poco volumen de extracto, deban realizarse diluciones para poder realizar un conjunto de análisis.

Fundamento

Principio de la turbidimetría

El ión sulfato se precipita con el catión Ba^{2+} en medio ácido:



si las condiciones de precipitación son tales que se formen cristales de BaSO_4 de tamaño uniforme que se mantengan en suspensión homogénea durante un período de tiempo suficiente, se podrá medir la absorbancia de dicha suspensión. La medida es turbidimétrica y se realiza en un nefelómetro o en un espectrofotómetro de transmisión. La concentración de SO_4^{2-} se determina por comparación con una curva patrón determinada para cada serie de lecturas.

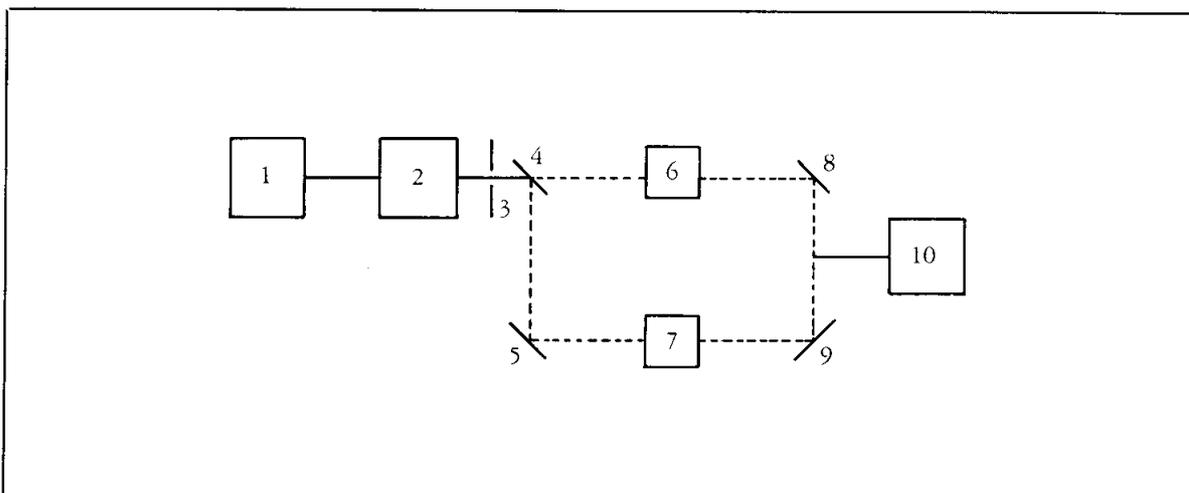


Fig. 16.1.— Componentes fundamentales de un espectrofotómetro de doble haz:
 1: Fuente de radiación; 2: Monocromador; 3: Rendija; 4, 5, 8 y 9: Sistema de espejos; 6: Cubeta con muestra de referencia; 7: Cubeta con muestra problema; 10: Sistema de detección.

En turbidimetría se mide la radiación que aparentemente es absorbida como turbidancia, según:

$$T = \log \frac{I_0}{I}$$

siendo T = turbidancia

I_0 = Intensidad de la radiación incidente

I = Intensidad de la radiación final

Experimentalmente se ha obtenido una ecuación en que la turbidancia es función de la concentración, c, del peso molecular medio, M y de la longitud de onda de la radiación, λ , de acuerdo con la expresión:

$$T \approx K \frac{c M}{\lambda^4}$$

La intensidad dispersada ($I_0 - I$) puede ser descrita según varios modelos. Para suspensiones de partículas isotrópicas independientes y con tamaños menores de $1/20$ de la longitud de onda de la radiación, se describe según la ecuación de Rayleigh:

$$I_9 = I_0 - I = \frac{V^2 \cdot c \cdot I_0}{\lambda^4 \cdot d^2} \frac{\mu^2 - \mu_0}{\mu^2} (1 + \cos^2 \Theta)$$

donde, V = Volumen de las partículas

c = Concentración

λ = Longitud de onda de la radiación

d = Distancia del centro de la suspensión al detector de la radiación

I = Intensidad de la radiación transmitida

I_0 = Intensidad de la radiación incidente

μ = Índice de refracción de la partícula

μ_0 = Índice de refracción del medio dispersante

Θ = Angulo formado por los vectores \vec{I}_0 y \vec{I} (en el caso de lectura turbidimétrica $\Theta = 0^\circ$ si se trabajase en nefelometría sería, $\Theta = 90^\circ$).

Cabe subrayar la proporcionalidad existente entre la intensidad absorbida y el volumen medio de las partículas al cuadrado, V^2 . Suponiendo que las partículas son esféricas, el volumen al cuadrado será proporcional al radio a la sexta, lo que da una idea de la importancia de la eliminación de partículas que no sean las de la suspensión monodispersa de BaSO_4 .

Principales causas de error e interferencias

Las principales causas de error se recogen en el cuadro n.º 16.1, así como las observaciones a tener en cuenta en cada caso.

CUADRO N.º 16.1 Principales causas de error e interferencias en la determinación del ión sulfato por el método turbidimétrico.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
1. La suspensión no sea estable durante el intervalo de tiempo de medida.	1. Adición de un agente estabilizante: etilenglicol, glicerol, goma arábica, etc., para que se forme una suspensión de cristales pequeños de BaSO_4 y se establezca la suspensión.
2. La adición del agente estabilizante (etilenglicol, glicerol, goma arábica) de la suspensión altere las medidas.	2. Trabajar conforme al método operatorio, utilizando siempre un blanco en espectrofotómetro de doble haz.
3. Existencia de sustancias en solución que absorban radiación a la longitud de onda de trabajo (420 nm).	3. Interferencia fundamentalmente debida a la m.o. extraída. Destruir la m.o. añadiendo unas gotas de H_2O_2 hasta decoloración del extracto antes de iniciar el análisis. Calentar suavemente algunos minutos hasta eliminarse completamente el exceso de H_2O_2 .
4. Existencia de partículas contaminantes o burbujas de aire en la suspensión.	4. Filtrar o centrifugar antes de añadir la solución de Ba^{2+} .
5. Precipitación de otras sales al tiempo que el BaSO_4 .	5. Exige controlar la acidez para evitar la precipitación de otros aniones con los que el Ba^{2+} podría reaccionar en medio neutro o alcalino, tales como el ión carbonato, entre otros.
6. Lecturas por defecto al superar el tiempo en que la dispersión es estable.	6. Ajustarse a las condiciones de tiempo propuestas en el método operatorio.
7. Problemas asociados a una mala colocación de la cubeta o a la presencia de solución en sus caras exteriores.	7. Colocar las cubetas en el lugar apropiado sin forzar la posición. Poner las caras pulimentadas perfectamente perpendiculares a la trayectoria del haz y secar el exterior de las cubetas suavemente con un pañuelo de celulosa.
8. Trabajar con una concentración de sulfatos superior a 60 ppm., es decir, por encima del rango de linealidad del método turbidimétrico.	8. Repetir la determinación utilizando menor cantidad de ión sulfato: menos alícuota o trabajando con una solución más diluida, etc.
9. Falta de precisión por trabajar con contenidos de sulfato demasiado bajos.	9. Repetir el análisis tomando más cantidad de muestra.

Método de análisis y tendencias actuales

La tendencia actual va hacia técnicas de determinación del azufre elemental, o bien a determinaciones turbidimétricas en flujo continuo, o hacia cromatografía líquido-líquido, técnicas de nivel III de Golterman.

Equipo, instalaciones y material

Equipo e instalaciones

En el cuadro n.º 16.2 se indica el equipo y material necesario.

CUADRO N.º 16.2 Equipo y material necesario para la determinación turbidimétrica de los sulfatos solubles.

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
<p>A. Equipo general</p> <ol style="list-style-type: none"> Balanza analítica con precisión ± 0.1 mg. Estufa con regulación de temperatura. Desecador. Agitador y núcleo magnético. <p>B. Equipo específico</p> <ol style="list-style-type: none"> Espectrofotómetro visible-ultravioleta de doble haz. Cubetas de cuarzo adaptadas al espectrofotómetro. <p>C. Material para realizar el análisis</p> <ol style="list-style-type: none"> Matraces aforados de 50 ml. Pipetas de 1,2,3,5, 10 y 20 ml. Papel de filtro Whatman n.º 42 de 12,5 cm de \varnothing Embudos de vidrio de 6 cm \varnothing. Microespátula. <p>D. Material para preparar los reactivos</p> <ol style="list-style-type: none"> Matraz aforado de 1000 ml. Vaso precipitado de 100 ml. Embudo de vidrio de 6 cm \varnothing. 	<ol style="list-style-type: none"> Nefelómetro o fotómetro de filtro, provisto de filtro de transmitancia para trabajar a 420 nm. Matraces aforados de otros volúmenes, lo que deberá ser tenido en cuenta en los cálculos. Centrífuga y tubos de centrifugación.

Reactivos

En el cuadro n.º 16.3 se indican los reactivos necesarios así como su preparación.

CUADRO N.º 16.3 Reactivos para la determinación de sulfatos por turbidimetría.

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>1. Solución estabilizadora. Preparada en matraz aforado de 1000 ml. en el siguiente orden: – disolver 135 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 200 ml de agua en un vaso de precipitado de 1000 ml.</p>	<p>1. Mezclar 50 ml de glicerol con una solución que contenga 30 ml de HCl conc., 300 ml de agua destilada, 100 ml de etanol 95%, 75 gr de Na Cl.</p>

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>▷</p> <ul style="list-style-type: none"> - añadir 50 ml de HCl concentrado. - 500 ml de etilenglicol. - agua desmineralizada c.s.p. 1000 ml. <p>2. BaCl₂.2H₂O pulverizado (20-30 mesh).</p> <p>3. Solución madre de 1000 ppm de SO₄²⁻. Diluir a 1000 ml el contenido de una ampolla de solución preparada de concentración final 1000 ppm SO₄²⁻.</p> <p>4. Solución madre de 100 ppm de SO₄²⁻. Preparada en el siguiente orden:</p> <ul style="list-style-type: none"> - homogeneizar un vaso y una pipeta de 10 ml. - verter en el vaso más de 10 ml de solución madre de 1000 ppm de SO₄²⁻. - pasar a un matraz aforado de 100 ml con pipeta 10 ml de la solución del vaso. - añadir agua desmineralizada c.s.p. 100 ml - homogeneizar el contenido del matraz. 	<p>3. Esta solución madre se puede preparar a partir de una sal sulfatada en el siguiente orden:</p> <ul style="list-style-type: none"> - pesar en cristizador del orden de 150 g. de Na₂SO₄ anhidro. - secar en estufa a 105 °C. - dejar enfriar en desecador. - pesar 147.9 mg de Na₂SO₄ anhidro seco y frío. - disolver en agua desmineralizada en un vaso de 100 ml. - pasar cuantitativamente a un matraz de 1000 ml enrasar y homogeneizar.

Método operatorio

Escala de patrones

Se debe trabajar en la zona en la que la lectura espectrofotométrica responda linealmente con la concentración del ión sulfato, cumpliéndose la ley de BEER-LAMBERT. Se prepara una escala de patrones hasta 60 ppm. SO₄²⁻ (Cuadro 16.4).

CUADRO N.º 16.4 Manera de preparar los patrones de sulfatos.

Concentración SO ₄ ²⁻ ppm	Volumen final ml	Volumen estabilizante ml	Volumen solución madre		Peso BaCl ₂ .2H ₂ O g aprox.
			100 pp. SO ₄ ²⁻ ml	1000 ppm SO ₄ ²⁻ ml	
cero	50	10	-	-	0.2
10	50	10	5	-	0.2
20	50	10	10	-	0.2
40	50	10	-	2	0.2
60	50	10	-	3	0.2

Dilución de las muestras

En el cuadro n.º 16.5 se indica el método operatorio a seguir.

CUADRO N.º 16.5 Método operatorio para la determinación de sulfatos por turbidimetría.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>A. Puesta a punto del instrumental.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Encender el espectrofotómetro de doble haz unos 15 minutos antes del comienzo de las lecturas; seleccionar el modo de lectura (absorbancia), la longitud de onda (420 nm) y rendija (1 nm). 2. Limpiar cuidadosamente las cubetas. <p>B. Preparación de patrones.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Preparar la escala de patrones de acuerdo con el cuadro n.º 16.4 2. Homogeneizar. <p>C. Preparación de los extractos.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Tomar alicuota de 10 ml de extracto a analizar. 2. Añadir 10 ml de solución estabilizadora. 3. Añadir con espátula aproximadamente unos 0.1-0.2 g de BaCl₂.2H₂O pulverizado. 4. Enrasar a 50 ml con agua desmineralizada y homogeneizar. <p>D. Lecturas de los sulfatos.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Esperar unos 8 minutos desde la preparación de los patrones o extractos. 2. Homogeneizar el contenido de cada uno de los matraces a leer. 3. Homogeneizar el interior de las dos cubetas con el patrón cero, dejando fija una cubeta como referencia. Ajustar a cero el aparato. 4. Dentro de los 15 minutos siguientes a la preparación, realizar las lecturas correspondientes a patrones en primer lugar y a las muestras seguidamente. Se trabaja a 420 nm. 	<ol style="list-style-type: none"> 3. Comprobar la limpidez de la solución. Si aparece turbidez, opalescencia, debiera centrifugarse. 4. Es importante lavar y homogeneizar cuidadosamente la cubeta con el patrón o extracto a leer, posteriormente secar suavemente las caras pulimentadas de la cubeta y colocarla en el lugar adecuado del aparato, procediendo finalmente a la lectura, previo cierre del compartimento de cubetas del aparato.

Cálculo y expresión de resultados

Los resultados se expresan en meq SO₄²⁻/l, siendo útil anotar los datos en un cuadro como el número 16.6.

Construcción de la curva de calibración

En papel milimetrado se construirá la curva obtenida con los patrones. En el eje de abcisas se indicarán las concentraciones de ión sulfato expresadas en ppm. y en el de ordenadas las unidades de absorbancia leídas en el aparato.

CUADRO N.º 16.6 Determinación de sulfatos.

Curva de calibrado

PATRON ppm. SO_4^{2-}	0	10	20	40	60
LECTURA					

N.º orden	N.º Registro	Alicuota del extracto V(ml)	Volumen final v(ml)	Lectura	ppm. SO_4^{2-} leídos según la curva de calibrado	Concentración en el extracto (meq/l)
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12						
13						
14						
BLANCO						
STANDARD						

Determinación de la concentración de sulfatos en las soluciones diluidas

Se entra en la curva de calibrado con las lecturas de absorbancia de las diversas soluciones analizadas, obteniendo las correspondientes concentraciones expresadas en ppm de SO_4^{2-} .

$$C \text{ (meq } \text{SO}_4^{2-}/\text{l)} = \frac{a \text{ mg } \text{SO}_4^{2-}}{1000 \text{ ml sol. dil.}} \times \frac{50 \text{ ml sol. dil.}}{V \text{ ml sol. extr.}} \times \frac{1000 \text{ ml sol. extr.}}{1 \text{ l. sol. extr.}} \times \frac{1 \text{ meq } \text{SO}_4^{2-}}{96.06/2 \text{ mg } \text{SO}_4^{2-}}$$

Siendo: a: lectura en ppm SO_4^{2-} de la solución problema.

V: los ml de la alicuota del extracto.

Interpretación de resultados y discusión

La interpretación de los resultados de la determinación de sulfatos solubles dependerá del origen del extracto, bien sea procedente de una extracción para la determinación de sulfatos totales (Técnica n.º 18), del extracto de pasta saturado, de un agua, etc.

En el caso de los sulfatos del extracto a saturación, los resultados permiten caracterizar el tipo de salinización, así como verificar la calidad de los análisis, al tener que cumplirse que la suma de aniones sea igual a la de cationes.

Ejercicios de tutoría

1. Indicar qué efectos tendrá la existencia de una fuerte coloración amarillenta en la solución problema para la determinación de sulfatos por turbidimetría.
2. Discutir qué método analítico se deberá usar en la determinación del yeso total en los siguientes supuestos.
 - Suelo salino-alcálico con un contenido en yeso entre un 10-40%.
 - Suelo salino con yeso entre un 5 y 10%.
 - Suelo no salino con yeso entre un 20-50%.
 - Suelo no salino con yeso vermiforme en pequeña cantidad.
3. Para calcular la concentración de sulfatos en un extracto de pasta saturada la lectura de la solución problema fue de 0.280, habiéndose tomado 2 ml de alicuota y enrasado a 50 ml, a partir de la siguiente curva de calibración:

ppm SO_4^{2-}	0	10	20	40	60
lectura	0.005	0.080	0.260	0.300	1.320

¿Qué decisión tomaría antes de entregar el resultado de este análisis?

Bibliografía

- APHA, AWWA, WPCF (1971): «*Standard methods for the examination of water and wastewater*». APHA, 874 pp.
- ASTM (1977): «*Annual book of ASTM standard*». Part 31: Water. Philadelphia, 1100 pp.
- COTTENIE, A (1984): «*Los análisis de suelos y de plantas como base para formular recomendaciones sobre fertilizantes*». Boletín de suelos FAO N.º 38/2, 116 pp.
- GOLTERMAN, H.L. (1971): «*Methods for Chemical analysis of Fresh waters*». International Biological Programme & Blackwell. Scientific Publ., 166 pp.
- JACKSON, M.L. (1970) «*Análisis químico de suelos*». Ed. Omega, Barcelona, 661 pp.
- LOVEDAY, J. (1974): «*Methods for analysis of irrigated soils*». Technical communication n.º 54 CAB., 208 pp.
- RODIER, J. (1981): «*Análisis de las aguas*». Ed. Omega. Barcelona, 1059 pp.

1. Objetivo

Los sulfatos que pueden presentarse en los suelos son, por orden decreciente de importancia, sulfato cálcico (yeso, $\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y anhidrita Ca SO_4); sulfato magnésico (epsomita, $\text{Mg SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); sulfato sódico (tenardita, Na_2SO_4 , y mirabilita, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) y sulfato potásico (K_2SO_4).

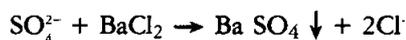
El *yeso* es un mineral que se halla muy frecuentemente en los materiales de la parte Este de la Península Ibérica (Fig. 8.1. RIBA, 1962), por consiguiente, no es de extrañar que abunde en los suelos. A pesar de su solubilidad, unos 2g/l, el régimen no percolante (GERASIMOV, 1965) de una gran parte del área caracterizada por la presencia de yesos, hace que éstos sean poco movilizados, al ser disueltos en la parte superior del perfil reprecipitan en el propio pedión. Si se trata de aguas de escorrentía que han disuelto yeso, muy posiblemente éste precipite en las zonas bajas. En la mayoría de los casos estas acumulaciones de yeso dan lugar a una morfología muy característica, ya sea como yeso vermiforme, pequeños cilindros a modo de gusanos, de ahí el nombre con que se las designan; en otros casos, en presencia de una capa freática, se forman «rosas del desierto»; en otros la acumulación es generalizada (HERRERO et al. 1985). Como ejemplos de zonas con suelos con yeso cabe citar los de la llanura aluvial del río Gigüela (Toledo-Ciudad Real), la zona de Monegros (Zaragoza, Huesca), los de Escatrón, los de Hajar (Teruel), los de Marismas del Guadalquivir (Sevilla-Huelva), los de la zona Sanahuja-Torà (Lleida), etc.

El objetivo de la presente técnica consiste en determinar el conjunto de sulfatos presentes en el suelo. En suelos yesosos no salinos, los sulfatos totales suelen estar constituidos casi totalmente por yeso, por lo que esta técnica se emplea, a veces, como una estimación del contenido de yeso del suelo.

Fundamento

Principio del método.

El método gravimétrico para la determinación de los sulfatos totales de una muestra de suelo se basa en la precipitación del ión sulfato, SO_4^{2-} , en medio ácido en forma de sulfato bórico,



para que el análisis corresponda a los sulfatos «totales» se requiere una solubilización previa de los mismos, en especial de los menos solubles, el yeso, concretamente. Para ello se comienza por un ataque ácido en caliente. El BaSO_4 precipitado se recupera en un crisol de placa filtrante, se deseca y se pesa.

Dada la dificultad en encontrar métodos específicos para el análisis cuantitativo del yeso y, dado que normalmente los restantes sulfatos en suelos yesíferos no afectados por la salinidad suelen ser poco abundantes, los resultados de este análisis pueden expresarse en gramos de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por cien gramos de suelo (g/100g). Es una medida aproximada del porcentaje de yeso de la muestra.

Rango y sensibilidad.

Por lo general los métodos gravimétricos son poco sensibles, en comparación con otros métodos, principalmente cuando se trata de detectar contenidos muy bajos de sulfatos.

El error de pesada puede afectar al resultado si se pretendiese trabajar en niveles del orden de ppm o de porcentajes muy bajos. No obstante, el análisis del yeso se suele requerir en suelos en los que este mineral abunda, hecho constatado por medio de observaciones de campo, por consiguiente, en estos casos el método es suficientemente preciso.

Se recomienda trabajar con este método cuando la muestra contiene más de 1% de yeso. Una forma de aumentar la precisión del método consistirá en aumentar el peso de muestra atacada, o bien el volumen de extracto que contiene el ión SO_4^{2-} a precipitar.

El valor máximo es el 100% de yeso, lo que no suele ser frecuente en un suelo, ya que los horizontes gypsicos macizos suelen tener del orden del 80-90% de yeso.

Principales causas de error e interferencias.

Las principales causas de error se recogen en el Cuadro n.º 17.1, así como las observaciones a tener en cuenta en cada caso. Como se ha indicado, una de las interferencias, si se pretende analizar el yeso, lo constituyen la presencia de otros sulfatos.

CUADRO N.º 17.1. Principales causas de error e interferencias en la determinación de los sulfatos totales por el método gravimétrico.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
1. En muestras de horizontes ricos en materia orgánica, el ataque ácido extrae m.o. sin llegar a oxidarla. El líquido tiene una coloración parduzca. Esta m.o. puede quedar retenida en el crisol de placa filtrante falseando el peso.	1. Destruir la m.o. extraída. Para ello se añaden unos ml de peróxido de hidrógeno a la alícuota hasta decoloración, antes de iniciar las operaciones encaminadas a precipitar el ión sulfato (punto 9, Cuadro 17.4). Debe dejarse hervir algunos minutos para que desaparezca el exceso de peróxido de hidrógeno. En caso contrario se destruirá el indicador.
2. Cantidad insuficiente de cloruro bórico.	2. Quedarán iones sulfato sin precipitar. Verificar que al añadir una gota más de cloruro bórico no hay precipitación. Verificar que el valor de sulfato bórico obtenido es menor que el correspondiente al máximo alcanzable con el cloruro bórico añadido.
3. Porosidad de la placa de los crisoles.	3. La numeración Pyrex (5) no coincide con la Jena (5), lo que deberá tenerse en cuenta al realizar los pedidos de material.
4. Crisoles con placa filtrante envejecida (poros de mayor tamaño por desgaste).	4. Verificar de vez en cuando el estado de los crisoles, con una muestra standard. Desechar los crisoles desgastados.
5. Presencia de anhídrita y sulfatos más solubles que el yeso.	5. Esta interferencia de existir invalida este método para la determinación del yeso.
6. Geles de sílice después del ataque ácido.	6. En caso en que aparezca turbidez o precipiten geles, filtrar antes de proceder a la precipitación de los sulfatos.

Método de análisis y tendencias actuales.

El método de análisis utilizado es gravimétrico, se ha elegido por su sencillez y coste reducido, a pesar de ser un método laborioso. La tendencia actual va hacia las técnicas de determinación del azufre, por análisis del SO_2 desprendido, por reducción previa de los sulfatos.

Algunos laboratorios han estudiado la correlación existente entre el contenido de yeso y la pérdida de peso secando a 50 °C y a 105 °C y en base a ello estiman el % de yeso. La existencia de otras sales con agua de cristalización puede inducir a errores importantes, por lo que debe contrastarse esta metodología para cada zona.

Equipo, instalaciones y material

Equipo e instalaciones.

En el Cuadro n°. 17.2 se indica el equipo necesario. En cuanto a instalaciones se requiere una vitrina con extractor de gases.

Material.

En el Cuadro n°. 17.2 se indica el material necesario, así como algunas alternativas.

Reactivos.

En el Cuadro n°. 17.3 figuran los reactivos necesarios, así como la forma de prepararlos.

CUADRO N°. 17.2. Equipo y material necesario para la determinación de los sulfatos totales por el método gravimétrico.

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
<p>A. Equipo general.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Balanza analítica con aproximación de ± 0.1 mg. 2. Placa calefactora 3. Estufa. 4. Bomba de vacío. 5. Agitador y núcleo magnético. <p>B. Material para realizar el análisis.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Molinillo de café. 2. Espátula vibratoria. 3. Erlenmeyer de 250 ml de boca ancha. 4. Probeta de 50 ml. 5. Embudo de vidrio de 6 cm de \varnothing. 6. Vidrio de reloj de 8 cm de \varnothing. 7. Vaso de precipitado de 500 ml. 8. Matraz aforado de 200 ml. 9. Pipetas de doble enrase de 100 ml. 10. Crisol de placa filtrante poro 5 Pyrex. 11. Matraz erlenmeyer con tubuladura lateral (Kitasato) de 250-300 ml y paredes de presión de boca ancha. 12. Conos de goma para la unión del Kitasato y el crisol de placa filtrante. <p>C. Material para preparar los reactivos.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Vaso de precipitado de 1000 ml. 2. Matraz aforado de 1000 ml. 3. Embudo de vidrio de 6 cm de \varnothing 	<ol style="list-style-type: none"> 2. Baño de arena. 4. Trompa de agua. 1. Mortero. 2. Espátula. 4. Material aforado capaz de medir 50 ml. 10. Corresponde a la porosidad 4 de Jena.

CUADRO N° 17.3 Reactivos para la determinación de los sulfatos totales por el método gravimétrico.

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
1. Acido clorhídrico concentrado. 2. Papel de filtro Whatman n° 5 de 12.5 cm de Ø. 3. Cloruro bórico del 10%. Preparado en matraz aforado de 1000 ml: - disolver 100 g de BaCl ₂ - agua desmineralizada c.s.p. 1000 ml.	

Método operatorio

En el Cuadro n° 17.4 se indica la secuencia de operaciones a realizar en el análisis. En el Cuadro n° 17.5 se presenta un modelo de impreso que puede resultar útil para anotar los resultados. Para comprobar la ausencia de sulfatos en los reactivos se realiza un ensayo en blanco.

CUADRO N°17.4 Método operatorio para la determinación de los sulfatos totales por el método gravimétrico.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
1. Pulverizar unos 2 g de muestra en mortero, o con molinillo de café. 2. Pesar con una aproximación de ± 0.1 mg una cantidad de muestra pulverizada del orden 1 g. 3. Pasar a un erlenmeyer de 250 ml de boca ancha. 4. Añadir 50 ml de HCl concentrado medidos con una probeta. Realizar la operación dentro de la vitrina de gases. 5. Llevar a placa calefactora instalada en vitrina con extractor de gases. Tapar el erlenmeyer con un embudo y vidrio de reloj para evitar que se llegue a sequedad. Poner un poco de agua desmineralizada encima del vidrio de reloj. 6. Mantener en ebullición durante 1 hora. 7. Rociar el embudo con agua hirviendo. 8. Filtrar sobre filtro de papel, lavando el erlenmeyer y filtro con agua hirviendo. Recoger el filtrado en un matraz aforado de 200 ml. 9. Tomar una alícuota de 100 ml. 10. Añadir 1 ml de HCl concentrado y unas gotas de heliantina (naranja de metilo). 11. Llevarlo a ebullición en placa calefactora. 12. Añadir un exceso de cloruro bórico (BaCl ₂) del 10%, gota a gota, 20 ml suelen ser suficientes.	4. Utilizar otro material aforado capaz de medir 50 ml. 5. Llevar a baño de arena.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
13. Mantener en ebullición durante diez minutos. 14. Dejar en reposo durante una noche. 15. Filtrar sobre crisol de placa filtrante de poro 5 Pyrex, previamente tarado. 16. Dejar en estufa a 105 °C hasta peso constante. 17. Pesarse el crisol con el precipitado para determinar el peso de sulfato bórico formado.	15. Antes de filtrar añadir una gota de solución de cloruro bórico para verificar la ausencia de sulfatos en el líquido sobrenadante.

Cálculos y expresión de resultados

$$\% \text{SO}_4^{2-} = \frac{(P-P_B) \text{ g Ba SO}_4}{a \text{ ml.}} \times \frac{V \text{ ml}}{p \text{ g suelo}} \times \frac{96.06 \text{ g SO}_4^{2-}}{233.42 \text{ g BaSO}_4} \times \frac{100 \text{ g suelo}}{100 \text{ g suelo}}$$

- Siendo P = peso de precipitado con la muestra en g.
 P_B = peso de precipitado en el ensayo en blanco en g.
 V = volumen al que se lleva la muestra
 a = alicuota tomada para precipitar
 p = peso de muestra en g.

El resultado expresado en % de yeso será:

$$\% \text{ yeso} = \% \text{SO}_4^{2-} \times \frac{172.14 \text{ g CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{96.06 \text{ g SO}_4^{2-}}$$

Interpretación de resultados y discusión

La presencia de yeso en el suelo no resulta perjudicial para la fisiología de la mayoría de las plantas, debido a su baja solubilidad, en comparación con otros sulfatos. No obstante, la absorción de sulfatos, como en el caso del viñedo, puede hacer que aumente el contenido de este anión en el vino por encima de los límites autorizados, lo que puede crear problemas de comercialización.

Existen comunidades vegetales naturales adaptadas a la presencia de yeso en el suelo, formadas por plantas gypsófilas (*Ononis tridentata*, *Reseda stricta*, *Gypsophila hispanica*, *Herniaria fruticulosa*, *Lepidium subulatum*), siendo éstas las que ocupan estos suelos cuando no son objeto de cultivo).

La *epsomita*, cuya solubilidad es de 262 g/l, es una sal frecuente en los suelos afectados por la salinidad. Es una de las más tóxicas y perjudiciales para las plantas (KOVDA et al. 1967). Es frecuente, entre otras localidades, en los Typic Gypsiorthids (S.C.S. 1975) fase salina de la llanura aluvial del río Gigüela.

La *tenardita* y la *mirabilita* son igualmente características de los suelos halomorfos, sin embargo su toxicidad es de dos a tres veces menor que la del sulfato magnésico (KOVDA et al. 1967). Presenta la peculiaridad de que su solubilidad se ve muy afectada por la temperatura, así los procesos de ascenso-lavado en el perfil son diferentes al resto de sales. Al descender la temperatura su solubilidad disminuye considerablemente. En clima mediterráneo, con un máximo de lluvias en la estación fría, el sulfato sódico acumulado en la parte superior del suelo por ascenso durante el inicio de la estación seca y cálida, no será lavado a la misma velocidad que el resto de sales en la estación húmeda. Como consecuencia de ello, se produce una acumulación relativa de esta sal en invierno, en la parte en que las raíces deberían instalarse.

En clima monzónico, las lluvias se producen durante la estación cálida, junio-octubre, por consiguiente, el comportamiento del sulfato sódico en el perfil creará menos problemas.

CUADRO N°17.5 Información: *SULFATOS TOTALES* (Gravimetría)

FECHA:

Volumen al que se lleva la muestra: V = ml.

Alicuota tomada a = ml.

Nº.	Nº. registro	Peso muestra (g)	Nº. Crisol	Peso Crisol (g)	Peso Crisol + pdo (g)	Peso pdo (g)	SO ₄ ²⁻ g/100 g suelo	SO ₄ Ca.2H ₂ O g/100 g suelo
1	BLANCO							
2	STANDARD							
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								
20								
21								
22								
23								
24								
25								

Departamento de Edafología, E.T.S.I.A. LLEIDA

Este comportamiento ha sido aprovechado tradicionalmente en las lagunas interiores españolas para obtener distintas sales según la estación del año, así por ejemplo en la laguna del Rey (Zaragoza).

El *sulfato potásico* es una sal que no suele presentarse en el suelo. Cabe citar casos aislados de salinización por sulfato potásico en invernaderos, así, en alguna ocasión, se han detectado en El Maresme (Barcelona), por un abonado excesivo. El sulfato potásico tiene un índice salino de 46, es decir de 0.85 por unidad fertilizante, valor considerablemente más bajo que el cloruro sódico, con un índice de 2 por unidad fertilizante, pero que, no obstante, no debe ser olvidado al manejar el sulfato potásico como fertilizante.

Ejercicios de tutoría

1. Discutir la importancia que tendrá en el resultado del análisis, la precisión de las siguientes medidas: peso de la muestra, volumen de solución de cloruro bórico del 10% a añadir, volumen de ácido clorhídrico empleado en el ataque.
2. En el caso de querer determinar los sulfatos totales por medio de una técnica turbidimétrica, planifique el método operatorio.
3. Cómo justifica que en la prospección de campo no se haya descrito ningún rasgo asociado a la presencia de yeso y al calcular el resultado de este análisis el laborante haya obtenido un 5% de yeso. ¿Cuál es su error? ¿Qué análisis complementario utilizaría para verificar la presencia o ausencia de yeso?

Bibliografía

GALES, M.E., W.H. KAYLOR and J.E. LONG BOTTOM, (1968): «*Determination of sulphate by automatic colorimetric analysis*». Analyst, 93: 97-100.

GERASIMOV, I.P. and M.A. GLAZOVSKAYA (1965) «*Fundamentals of Soil Science and Soil Geography*». Israel Program for Sc. Transl. Jerusalem, 382 pp.

HERRERO, J. (1982): «*Salinidad del suelo en salobres de Monegros y Somontano Oscense como condicionante de la vegetación*». Institución Fernando el Católico, Zaragoza.

HERRERO, J. and J. PORTA (1985): «*Gypsiferous soils in the North East of Spain*». Proceedings nt. Meeting of Soils Micromorphology. P.

LAGERWERFF, J.V., G.W. AKIN and S.W. MOSES, (1965): «*Detection and determination of gypsum in soils*». Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 29: 535-540.

KOVDA et al. (1967): «*Irrigation and drainage of arids lands in relation to salinity and alkalinity*», 663 p.p. FAO/UNESCO.

PORTA, J. (1975): «*Redistribuciones iónicas en suelos salinos*». Tesis ETSIA. Madrid.



Objetivo

De entre los micronutrientes, el boro es uno de los esenciales para las plantas, siendo algunas de ellas especialmente exigentes en este elemento, la remolacha, coliflor, alfalfa, etc.

En el comportamiento del boro hay que destacar ciertas peculiaridades de interés agrícola, como son el antagonismo calcio-boro (DE BROYN, 1966), el sinergismo boro-calcio, la disminución de su solubilidad entre pH 7.0 y 8.5, la proximidad entre el nivel adecuado y el nivel de toxicidad, etc.

Interesa controlar el agua de riego, ya que en zonas áridas pueden contener boro en cantidades que podrían resultar tóxicas para los cultivos, la acumulación de boro en el suelo por efecto del riego con agua de este tipo, con falta de drenaje, también es posible.

De las diversas formas en que se presenta el boro en el suelo, la técnica propuesta se interesa por el boro soluble, ya que es el que interacciona directamente con los cultivos, por deficiencia o por exceso.

Fundamento

Formas y dinámica del boro en el suelo

El boro es un elemento de distribución amplia y bastante uniforme en la naturaleza (BOHN et *al.*, 1979), tanto en rocas ígneas como en sedimentarias.

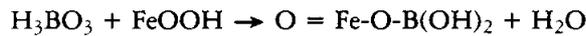
Clásicamente se describen tres formas de combinación del boro en el suelo, estudiadas por diversos autores, (GUPTA, 1979; KEREN et *al.*, 1985, entre otros).

a) Boro en las redes cristalinas

El boro puede presentarse en la estructura de los silicatos por sustitución isomórfica del Al³⁺ y del Si⁴⁺. El principal borosilicato es la turmalina, ciclosilicato en el que además de los grupos Si₆O₁₈, hay triángulos independientes de BO₃ y grupos OH, y cuya fórmula teórica es Na(MgFe)₃Al₆(BO₃)₃(Si₆O₁₈)(OH)₄. Este boro no se halla en forma asimilable y cabe destacar su escasa capacidad de suministro de boro a la solución del suelo, por ser minerales muy resistentes a la meteorización.

b) Boro adsorbido

Los procesos de meteorización liberan, no obstante, boro a la solución del suelo, que pasa a forma aniónica como B(OH)₄⁻, BINGHAM (1971) e interacciona con hidróxidos de hierro y aluminio así como con arcillas anfóteras que en condiciones de acidez presentan cargas positivas.



Igualmente es adsorbido en la materia orgánica del suelo, siendo ésta una fuente importante en la nutrición bórica de las plantas.

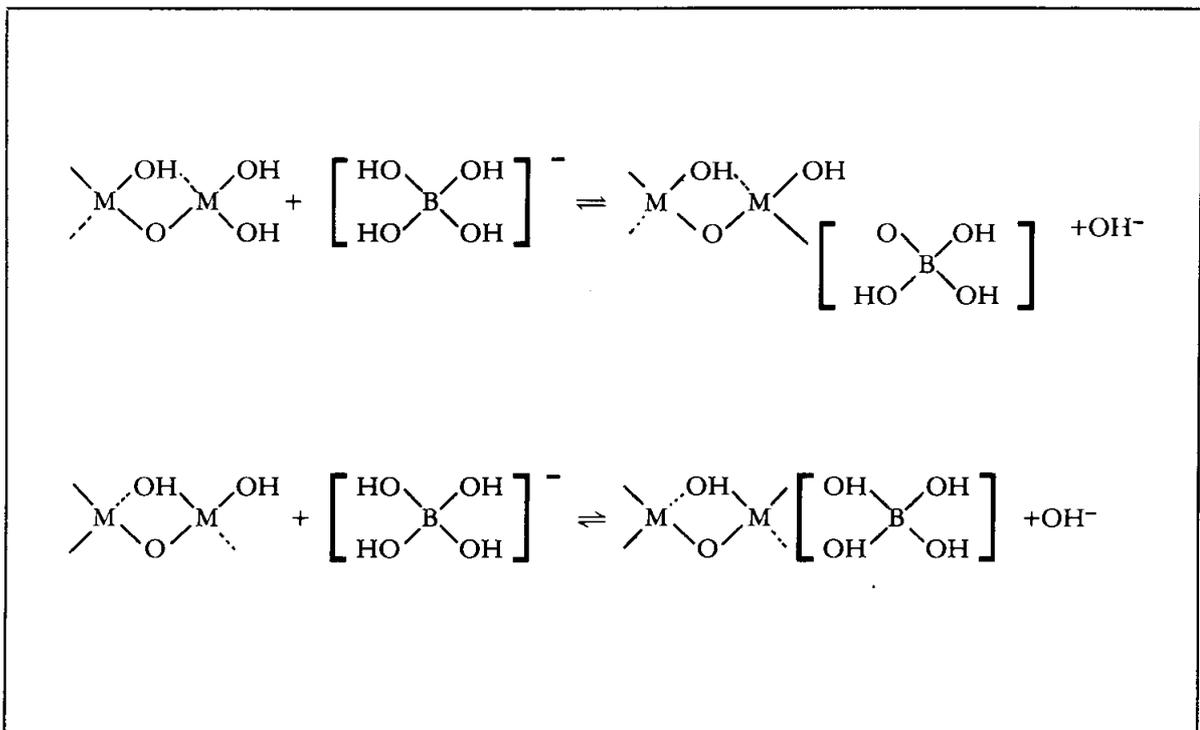


Fig. n.º 18.1.— Formación de complejos orgánicos a base de boro: se requiere la mineralización de la materia orgánica para que este boro vuelva a estar a disposición de las plantas (FASSBENDER, 1975). Los factores condicionantes de la adsorción de boro por el suelo son: el pH, contenido de carbonato cálcico, materia orgánica, mineralogía de arcillas, hidróxidos de hierro y aluminio, condiciones físicas del suelo, etc.

c) Boro soluble

El boro inorgánico se presenta en la solución del suelo como ácido bórico, de acuerdo con el siguiente equilibrio, controlado por el pH:



A concentraciones diluidas de la solución del suelo sólo existen las especies H₃BO₃ y B(OH)₄⁻ produciéndose fenómenos de polimerización para concentraciones más altas (INGRI et al., 1957)

d) *Dinámica del boro en el suelo*

El movimiento del boro está regulado por la difusión, el flujo en masa y el poder de adsorción de los diversos componentes del suelo sobre el mismo, estableciéndose un equilibrio entre las fracciones bóricas adsorbidas y disueltas (Fig. n.º 18.2).

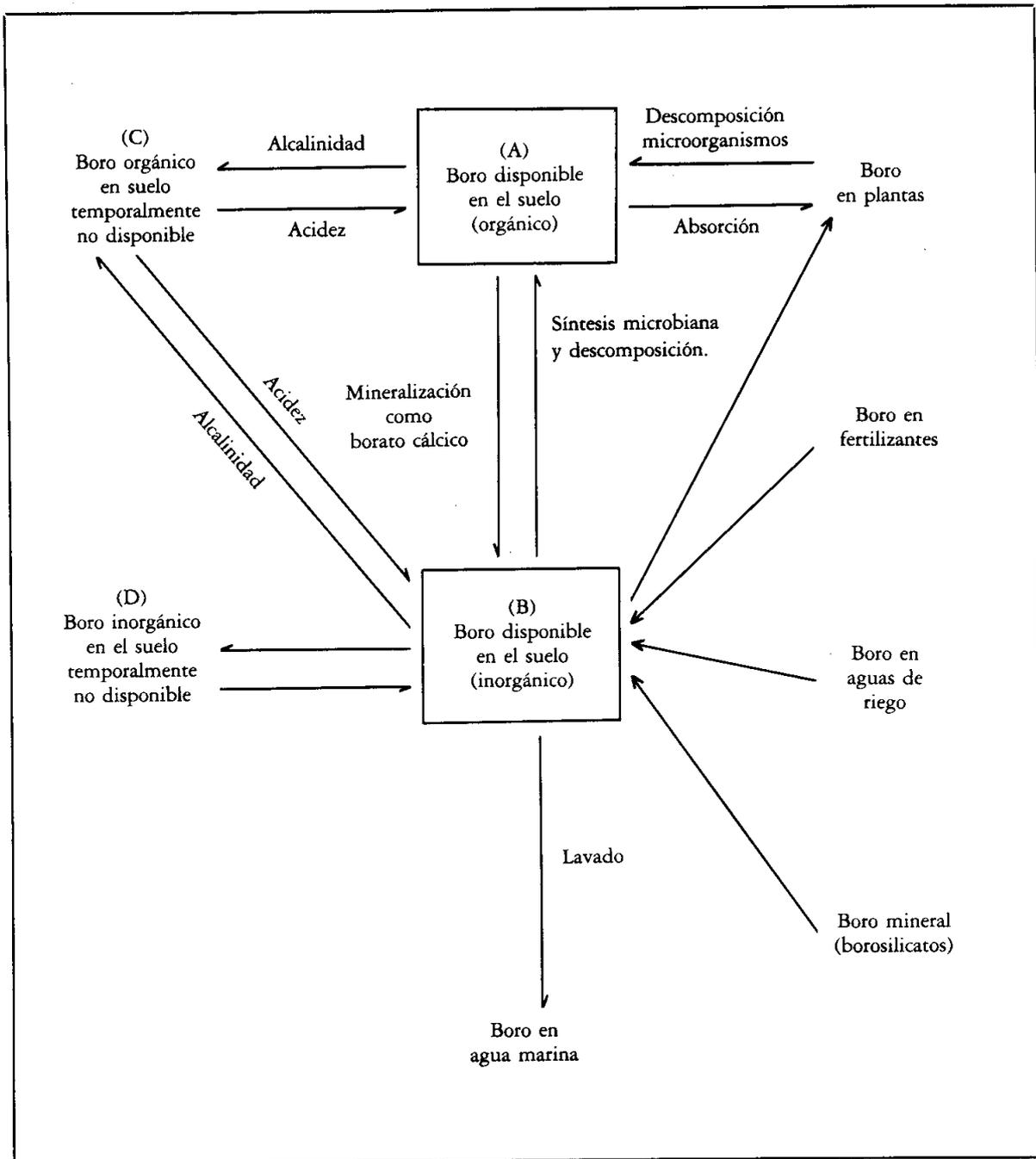


Fig. n.º 18.2.—
Ciclo biogeoquímico
del boro en el suelo,
DAVIES (1980)

Metodología elegida. Justificación

a) Principio del método de extracción

El método más utilizado y contrastado para la extracción del boro disponible es el propuesto por BERGER *et al.* (1939), consistente en una extracción con agua caliente. Diversos trabajos muestran buenas correlaciones entre los resultados obtenidos con este método y las extracciones de diversos cultivos.

La utilización como extractante de una solución tamponada de ácido acético-acetato-amónico a pH = 4.8, propuesta por WOLF (1971), GUPTA (1975) presenta limitaciones en suelos con carbonatos por la dificultad de controlar la acidez final.

b) Determinación del boro extraído. Posibilidades

Dentro del extenso conjunto de métodos analíticos para la determinación del boro, los más sensibles y comúnmente utilizados son los basados en la espectroscopía UV-visible.

Las metodologías fundamentadas en el desarrollo del grupo cromógeno, a partir de reactivos α -hidroxiantraquinónicos presentan una gran sensibilidad en la determinación del boro. La reacción de formación del complejo cromógeno tiene lugar en medio fuertemente sulfúrico, encontrándose el boro como B^{3+} , pero si la concentración en ácido sulfúrico es menor del 92% se hidroliza pasando a forma BO^+ , forma en la que al no existir polarización en la molécula del compuesto cromógeno formado se reduce la sensibilidad de la determinación. El método del ácido carmínico, HATCHER *et al.*, (1950), ha sido muy utilizado a pesar de las dificultades anteriormente mencionadas, así es citado por APHA (1965), IBP (1969), etc.

Otro método clásico en la literatura es el de la curcumina, DIBLE, W., (1954). Este método exige condiciones precisas de temperatura, tiempo, diluciones y humedad ambiental, trabajándose con disolventes orgánicos.

Por último el método de la azometina-H abundantemente citado en los trabajos más recientes, presenta unas características operatorias menos complejas, trabajando en medio acuoso, a temperatura ambiente, con unas interferencias de fácil control y posibilidad de automatización del proceso.

c) Principio del método de la azometina-H

La azometina-H es un azocompuesto estable en condiciones atmosféricas y que presenta una alta sensibilidad en la determinación colorimétrica del boro DEBAL, (1978) (Fig. n.º 18.3).

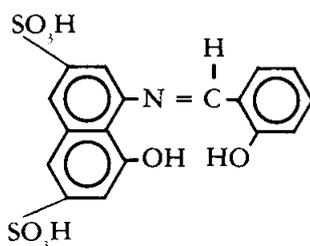


Fig. n.º 18.3.- Fórmula de la azometina-H.

La azometina-H reacciona con el boro dando en medio ácido, pH = 5.1, un complejo de estructura aún por determinar, WOLF (1974), coloreado amarillo-anaranjado, soluble en agua que presenta una máxima absorción a 420 nm.

BASSON *et al.* (1969), investigaron los posibles efectos interferentes en la determinación de boro mediante la azometina-H, encontrando que, solamente el Cu^{2+} , Fe^{3+} y Al^{3+} interfirieron la determinación. Para evitar dichos efectos propusieron el empleo de EDTA. WOLF (1971) apunta las limitaciones de la sal disódica del EDTA para eliminar las interferencias en ciertos suelos y compost proponiendo el uso de la sal tetrasódica del EDTA por su mayor solubilidad, añadiendo además el ácido nitrilotriacético, como estabilizante de la solución tampón-enmascarante. Igualmente señala los errores positivos introducidos por el nitrógeno amoniacal y el potasio existentes en la solución del suelo, siendo dichos errores corregidos con la adición de acetato amónico y acetato potásico a la solución tampón-enmascarante.

Rango y sensibilidad

En las condiciones propuestas en el método analítico, el intervalo de concentraciones de boro en el que se cumple la ley de BEER-LAMBERT, se extiende hasta 2 ppm de boro.

El error del método analítico se sitúa entre un 3 y un 4%, RODRIGUEZ (1981), GARATE (1980).

Principales causas de error e interferencias

Las principales causas de error se recogen en el Cuadro n.º 18.1, así como las observaciones a tener en cuenta en cada caso.

CUADRO N.º 18.1 Principales causas de error e interferencias en la determinación del boro disponible en el suelo.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
1. Contaminación bórica por utilización de material de vidrio boro silicatado.	1. Se podrá utilizar material de vidrio boro-silicatado (Pyrex, Jena, etc.), durante tiempos muy breves, así sucederá con pipetas, matraces aforados, etc. Cualquier otro material de vidrio normal se podrá utilizar previo lavado con ácido clorhídrico conc. Se recomienda el almacenaje de reactivos y muestras en botellas de plástico.
2. Existencia de sustancias en suspensión en el extracto del suelo.	2. Filtrar o centrifugar el extracto de suelo.
3. Existencia de sustancias en solución que absorban a la longitud de onda de trabajo de 420 nm.	3. Inteferencia fundamentalmente a la m.o. extraída que confiere coloración a los extractos. Se efectuará un ataque con agua oxigenada añadiendo unas gotas hasta decoloración del extracto, calentando suavemente durante algunos minutos hasta eliminación del exceso de H ₂ O ₂ . Es muy importante evitar la posible interferencia debida a la presencia de agua oxigenada WOLF (1971).
4. Inadecuado pH de la solución final colorimétrica.	4. Llevar el pH a 4.8 mediante la solución tampón-enmascarante, propuesta en el procedimiento operativo.
5. Presencia de Fe ³⁺ , Al ³⁺ y Cu ²⁺ .	5. Utilización de la solución enmascarante propuesta.
6. Presencia de altas concentraciones de iones NH ₄ ⁺ y/o K ⁺ .	6. Adición de suficiente cantidad de sales amónicas y potásicas.
7. Inadecuado tiempo de desarrollo del complejo cromógeno entre la azometina-H y el boro.	7. Lecturas del complejo boro-azometina-H después de 1 hora de la mezcla de reactivos y antes de 2.
8. Problemas asociados a una mala colocación de la cubeta en el espectrofotómetro o a la presencia de gotas de solución en sus caras exteriores.	8. Colocación de las cubetas en el lugar apropiado, sin forzar su posición. Situar las caras pulimentadas perfectamente perpendiculares a la trayectoria del haz. Secar el exterior de las cubetas suavemente con un pañuelo de celulosa.
9. Trabajar con una concentración de boro superior a 2 ppm, es decir, por encima del rango de linealidad del método.	9. Repetir la determinación con una solución más diluida.

Tendencias actuales

La tendencia actual parece ser la del uso de métodos en los que se minimizen los errores personales y desarrollen un número máximo de análisis por jornada de trabajo. En esta dirección se hallan los métodos espectrofotométricos automatizados en flujo continuo (BASSON *et al.*, (1969); GARATE, (1980). Otra metodología analítica con perspectivas en la determinación de boro es la espectrofotometría de emisión por plasma.

Equipo, instalaciones y material

Equipo e instalaciones

En el Cuadro n.º 18.2 se indica el equipo necesario para la determinación del boro disponible en el suelo.

CUADRO N.º 18.2 Equipo y material necesario para la determinación del boro disponible en el suelo.

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
<p>A. Equipo general</p> <ol style="list-style-type: none">1. Balanza analítica con precisión de ± 0.1 mg.2. Estufa con regulación de temperatura.3. Desecador.4. Agitador con calefacción y núcleo magnético.5. Juego de pipetas.6. Frigorífico para la conservación de extractos, reactivos y soluciones patrón.	
<p>B. Equipo para la extracción con agua caliente</p> <ol style="list-style-type: none">1. Matraz y refrigerante de vidrio normal.2. Mechero de gas.3. Embudo de vidrio de 6 cm de Ø.4. Papel de filtro Whatman n.º 42.5. Envases de plástico para conservación de extractos.	<ol style="list-style-type: none">4. Centrífuga y juegos de envases.
<p>C. Equipo específico para la determinación del boro mediante azometina-H</p> <ol style="list-style-type: none">1. Espectrofotómetro visible-ultravioleta de doble haz.2. Cubetas de cuarzo para lectura espectrofotométrica.3. Matraces aforados de 100 ml.4. Tubos de vidrio normal lavados con ácido clorhídrico.5. Film plástico para cierre de tubos.	<ol style="list-style-type: none">1. Colorímetro con medida a 420 nm.
<p>D. Material para la preparación de reactivos y patrones</p> <ol style="list-style-type: none">1. Matraz aforado de 1.000 ml.	

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
2. Vasos de precipitado de 100 ml y 1.000 ml. 3. Matraces aforados de 100 ml. 4. Embudo de vidrio de 6 cm de Ø. 5. Juego de pipetas.	

Material

En el Cuadro n.º 18.2 se indica el material necesario para la determinación del boro disponible en el suelo.

Reactivos

En el Cuadro n.º 18.3 se indican los reactivos necesarios para la determinación del boro disponible en el suelo.

CUADRO N.º 18.3 Reactivos para la determinación del boro en el suelo.

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
1. Solución madre de 1.000 ppm de boro. Diluir a 1.000 ml una ampolla de solución preparada de concentración conocida. Conservar en botella de plástico hermética, en frigorífico.	1. La solución madre se puede preparar a partir de H_3BO_3 , en el siguiente orden: – pesar en un cristizador del orden de 8 g de H_3BO_3 p.a. – secar en estufa a 105 °C durante unas 10 horas. – dejar enfriar en desecador. – pesar en vaso de precipitado 5.7144 g de H_3BO_3 seco. – disolver con agua desmineralizada. – pasar cuantitativamente a un matraz aforado de 1000 ml. Añadir agua desmineralizada c.s.p 1000 ml. – homogeneizar el matraz aforado de 1000 ml. – conservar en botella de plástico en frigorífico.
2. Solución de trabajo de 8 ppm de boro Preparada en el siguiente orden: – Verter en un vaso más de 10 ml de solución de 1.000 ppm de boro. – Pasar a un matraz aforado de 100 ml, 8 ml de la solución del vaso. – Añadir agua desmineralizada c.s.p. 100 ml. – Homogeneizar el matraz aforado de 100 ml. – Conservar en botella de plástico en frigorífico.	
3. Solución tampón-enmascarante WOLF (1974) Preparada con el siguiente orden: – Disolver 250 g de acetato amónico en 400 ml de agua desmineralizada. – Añadir 20 g de sal tetrasódica de EDTA a la solución anteriormente preparada.	

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>▷</p> <ul style="list-style-type: none"> - Añadir 8 g de ácido nitrilotriacético a la solución anteriormente preparada. - Añadir 20 g de acetato potásico a la solución anteriormente preparada. - Añadir lentamente y agitando con un núcleo magnético, 125 ml de ácido acético concentrado. - Agitar calentando suavemente hasta obtener una disolución homogénea. - Trasvasar a una botella de plástico y conservar en frigorífico. <p>4. Solución de azometina-H Preparada en el siguiente orden:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pesar 0.9 g de azometina-H p.a. y 2 g de ácido ascórbico p.a. - Disolver con agitación en un vaso de precipitado adicionando unos 50 ml de agua desmineralizada, calentando suavemente al baño maría hasta disolución. - Dejar enfriar. - Pasar cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml. - Añadir agua desmineralizada c.s.p. 100 ml. - Homogeneizar. - Conservar en botella de plástico, en frigorífico. 	<p>Si con el tiempo aparece un resto insoluble se deberá filtrar a través de un papel Whatman n.º 1.</p> <p>El tiempo máximo de conservación en frigorífico no debe superar los 5 días (SHANINA, 1967).</p>

Método operatorio

Extracción con agua caliente del boro disponible

En el Cuadro n.º 18.4 se indica el método operatorio a seguir en la extracción. En cada serie de análisis deberán realizarse los correspondientes ensayos en blanco para detectar posibles contaminaciones.

CUADRO N.º 18.4 Método operatorio para la extracción del boro disponible con agua caliente.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<ol style="list-style-type: none"> 1. Poner 10 g de suelo seco al aire, previamente pulverizado, en un matraz de vidrio libre de boro. 2. Añadir 20 ml de agua desmineralizada. 3. Ajustar el matraz al refrigerante para trabajar a reflujo, Fig. n.º 18.4 4. Hervir durante 5 minutos y dejar enfriar. 5. Centrifugar la suspensión, previa decantación, comprobando la perfecta limpidez del líquido resultante. En caso contrario repetir la centrifugación variando las condiciones de velocidad y tiempo si fuera necesario. 6. Colocar el extracto en un frasco de plástico. Guardar en frigorífico. 	<ol style="list-style-type: none"> 5. Filtrar a través de un filtro whatman n.º 42.

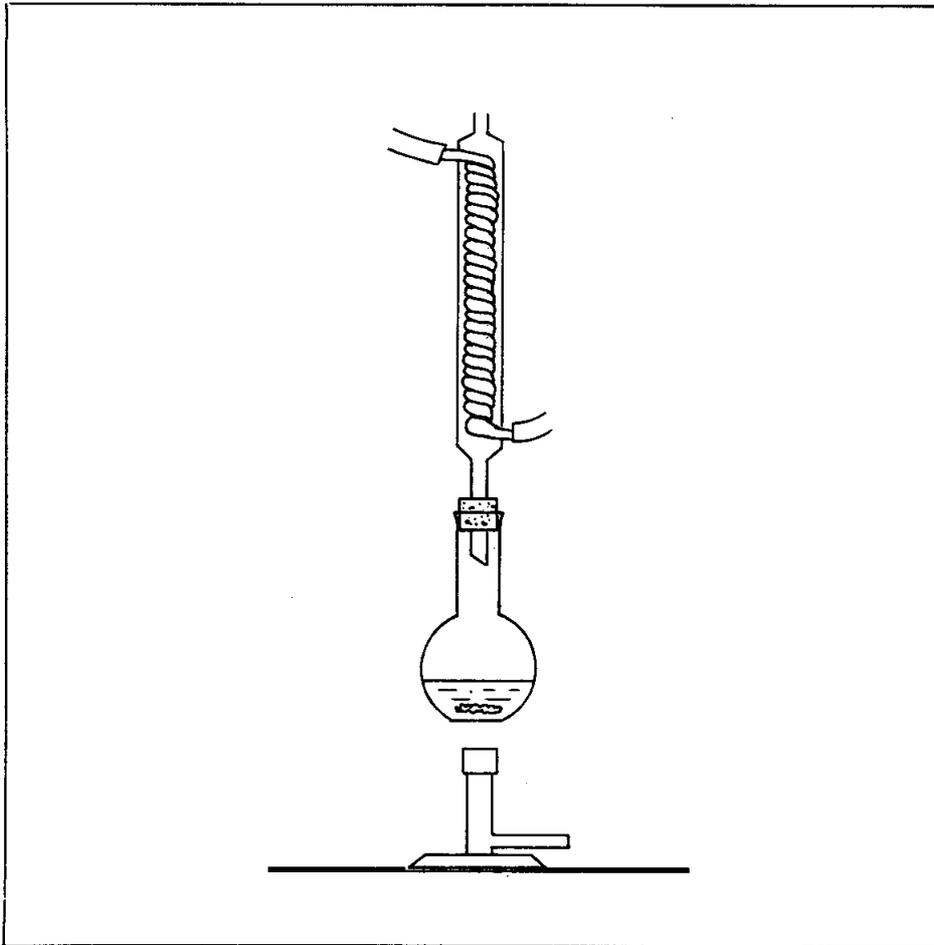


Fig. n.º 18.4.—
Esquema del montaje
para extracción a
reflujo con agua
caliente del boro
disponible en el
suelo.

Escala de patrones.

Debe trabajarse en la zona en la que la lectura espectrofotométrica corresponda linealmente con la concentración de boro, cumpliéndose la ley de BEER-LAMBERT. Se preparará una escala de patrones hasta 2 ppm de boro (Cuadro n.º. 18.5).

CUADRO N.º. 18.5. Preparación de patrones de boro.

Concentración patrón (ppm)	Volumen final ml	Volumen solución trabajo de 8 ppm de boro (ml)
CERO	100	0
0.4	"	5
0.8	"	10
1.2	"	15
1.6	"	20
2.0	"	25

Preparación de las soluciones a leer.

La dilución de los extractos tienen por finalidad proporcionar una solución cuya concentración se encuentre dentro de la escala de patrones preparados, siendo óptima la lectura que quede en su zona central. En el Cuadro n.º. 18.6 se indica el método operatorio a seguir.

CUADRO N° 18.6 Método operatorio para la determinación del boro por espectrofotometría UV-visible.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>A. Puesta a punto del instrumental.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Encender el espectrofotómetro de doble haz unos 15 minutos antes del comienzo de las lecturas; seleccionando, así mismo, el modo de lectura (absorbancia), la longitud de onda (420 nm.) y rendija (1 nm.). 2. Limpiar las cubetas <p>B. Preparación de los patrones y extractos.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Tomar una alícuota de 5 ml de extracto o del patrón correspondiente y pasar a un tubo de ensayo. 2. Añadir 4 ml de solución tampón-enmascarante. 3. Añadir 2 ml de la solución de azometina-H. 4. Tapar los tubos con film plástico. 5. Homogeneizar, invirtiéndolos 3 ó 4 veces. <p>C. Lectura del boro.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Esperar unos 60 minutos desde la preparación de los patrones y extractos. 2. Antes de las 2 horas de preparados los patrones y extractos, se procederá a la lectura espectrofotométrica. 	

Cálculo y expresión de resultados

Los resultados se expresarán en ppm. de boro. De acuerdo con los datos anotados en el Cuadro n°. 18.7 se procederá de la siguiente manera:

Construcción de la curva de calibrado.

En papel milimetrado se construirá la curva de calibración. En el eje de abscisas se indicarán las concentraciones de boro expresadas en ppm y en el de ordenadas, las unidades de absorbancia leídas en el aparato. En tal sistema de coordenadas se reflejarán los valores para las soluciones patrón.

Determinación de la concentración de boro en el extracto con agua caliente.

Se entra en la curva de calibración con las lecturas de absorbancia de las diversas extracciones, obteniendo las correspondientes concentraciones, expresadas en ppm de boro.

Interpretación de resultados y discusión

El boro presenta un doble riesgo, de toxicidad por un lado, al sobrepasarse ligeramente el nivel de concentración adecuado para la nutrición vegetal y, por otro lado, debido a la fuerte capacidad de adsorción y posible acumulación gradual en el suelo al regar con aguas con contenidos marginales de boro. SHAINBERG (1978) recomienda no utilizar prolongadamente aguas de riego con concentraciones bóricas superiores a 3 ppm. SCOFIELD (1936) propone una clasificación de las aguas de riego en función de su contenido en boro y de la sensibilidad de los cultivos, Cuadro n°. 18.8.

La presencia de cantidades importantes de boro en los suelos es poco frecuente. A nivel mundial este elemento se halla en exceso en suelos próximos a zonas volcánicas (KOVDA, 1967; NORRISH, 1975). El umbral de toxicidad del boro para un cultivo determinado viene influenciado por la textura del suelo. Los suelos de textura gruesa retienen menos boro que los arcillosos. Este hecho implica que el garbanzo (*Cicer*

CUADRO N°. 18.7 Determinación del boro disponible en el suelo.

Curva de calibrado

PATRON ppm B	0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
LECTURA						

N.º orden	N.º registro	Alicuota ml	Volumen Final ml	Lectura	ppm B
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					
STANDARD					
BLANCO					

arietinum L.) presente síntomas de toxicidad a partir de 3.5 ppm de boro en suelos franco-arenosos, mientras que en los franco arcillosos la toxicidad aparece a partir de 4.5 ppm de boro o más (SINGH *et al.*, 1976). Las concentraciones tóxicas de boro se presentan, por lo general, en suelos de pH superior a 9.2 encontrándose este elemento en forma de metaborato sódico (GUPTA *et al.*, 1972).

CUADRO N°. 18.8 Clasificación de las aguas de riego según su contenido en boro, SCOFIELD (1936), expresado en ppm.

Clase por boro	Boro en ppm		
	cultivos sensibles	cultivos semitolerantes	cultivos tolerantes
1	< 0.33	< 0.67	< 1.00
2	0.33-0.67	0.67-1.33	1.00-2.00
3	0.67-1.00	1.33-2.00	2.00-3.00
4	1.00-1.25	2.00-2.50	3.00-3.75
5	> 1,25	> 2.50	> 3.75

WILCOX (1955) da otra clasificación de la tolerancia de los cultivos a los niveles de boro en las aguas de riego, Cuadro n°. 18.9. y 18.10. La posibilidad de formación de compuestos orgánicos a base de boro tiene interés para disminuir el riesgo de toxicidad de este elemento. La incorporación de materia orgánica puede tener un efecto bloqueante frente al boro, al menos temporalmente. Los trabajos de PRASAD *et al.* (1975) han puesto de manifiesto que la incorporación de boro a una turba no provoca toxicidad, incluso en el caso de alcanzar niveles de 10 ppm de boro en la turba. Hecho que concuerda con la falta de eficacia de los aportes de boro en los suelos ricos en materia orgánica y pH alrededor de 8.0 (CARBONERO, 1976).

La disminución de la absorción de boro, por los vegetales, en presencia de calcio puede ser aprovechado para provocarla aportando yeso que disminuirá la toxicidad del boro como ha puesto de manifiesto los trabajos de GUPTA, I.C. *et al.* (1972).

BIGGAR, J.W. *et al.* (1972) proponen otra clasificación siguiendo los mismos criterios de Scofield, Cuadro n°. 18.10.

Por último AYERS, R.S. *et al.* (1976) propone una clasificación que se recoge en el Cuadro n°. 18.11.

En cuanto a los criterios de evaluación de las concentraciones de boro extraído por agua caliente en suelos se proponen los citados por BERGER, K., *et al.* (1939), clásicos en este tema. (Cuadro n.º 18.12).

CUADRO N°. 18.9 Tolerancia de los cultivos a los niveles de boro en el agua de riego, WILCOX (1955).

NIVEL MAXIMO SIN DAÑO	CULTIVOS	TOLERANCIA
0.3 ppm B	Limonero Pomelo Aguacate Naranja Zarzamora Albaricoque Melocotonero Cerezo Caqui Higuera Vid Manzano Peral Ciruelo Judía	Sensibles

CUADRO N.º 18.9 Tolerancia de los cultivos a los niveles de boro en el agua de riego, WILCOX (1955).

NIVEL MAXIMO SIN DAÑO	CULTIVOS	TOLERANCIA
1.0 ppm B	Pimiento Avena Sorgo Maíz Trigo Cebada Olivo Rosa Guisante Rábano Tomate Algodón Patata Girasol	Semitolerantes
2.0 ppm B		
4.0 ppm B	Zanahoria Lechuga Repollo Nabo Cebolla Haba Gladiolo Alfalfa Remolacha de mesa Remolacha azucarera Palmera datilera Espárrago Tamarix	Tolerantes

CUADRO N.º 18.10 Clasificación de las aguas según su potencial de toxicidad por boro, BIGGAR J. W. et al. (1972).

INDICE	BORO (ppm)	RIESGO DE TOXICIDAD
1	< 0.5	Bajo incluso cultivos sensibles.
2	0.5-1.0	Los cultivos sensibles muestran daños de pequeños a moderados.
3	1.0-2.0	Los cultivos semitolerantes muestran daños de pequeños a moderados.
4	2.0-4.0	Los cultivos tolerantes muestran daños de pequeños a moderados.
5	> 4.0	Daños para todos los cultivos.

CUADRO N°. 18.11 Clasificación de la toxicidad por boro en aguas de riesgo. AYERS, et al. (1972).

NIVEL	BORO (ppm)	RIESGO DE TOXICIDAD
1	< 0.5	Sin problemas.
2	0.5-2.0	Crecientes.
3	> 2.0	Serios.

CUADRO N°. 18.12 Clasificación de los niveles de boro extraíble por agua caliente en suelos, BERGER, K. et al. (1972).

NIVELES (ppm)	EVALUACION
< 0.7	No se ven prácticamente afectados los cultivos.
0.7-1.5	Límite de marginalidad.
> 1.5	Toxicidad más o menos acusada, según la sensibilidad de los cultivos.

Ejercicios de tutoría

1. En la determinación del boro, según el método de la azometina-H, de una muestra de suelo mediante extracción con agua caliente, se obtuvo una lectura instrumental de 0,306 unidades de absorbancia, teniendo en cuenta que se había realizado una dilución 1:5 y dada la curva de calibración adjunta:

PATRON ppm B	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
LECTURA	0.131	0.260	0.387	0.523	0.652

Se pide:

- Construir la curva de calibrado. (método mínimos cuadrados).
 - Calcular la concentración de boro en el extracto de agua caliente y en el suelo.
 - Efectuar una recomendación de cultivos posibles.
2. En el Campo de Nijar (Almería) una de las aguas de uso potencial para riego presenta la siguiente composición:

C.E. mS/cm 25 °C	Cationes, (meq/l)			Boro (ppm)
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	
4.42	7.10	4.50	31.89	3.55

Se pide:

- Clasificación del agua y recomendaciones sobre sus posibilidades de uso.
- Sabiendo que los principales cultivos de la zona son: limonero, judía, sandía y viñedo (parral), se pide efectuar una recomendación agronómica para optimización de la producción.

Bibliografía

- APHA (1975): «*Standard methods*». APHA-AWWA-WPCF.
- BASSON, W.D. et al. (1969): «*Automated procedure for the determination of boron in plant tissue*». *Analyst*, 94: 1135-1141.
- BERGUER, K.C. and E. TRUOG (1940): «*Boron deficiencies, as revealed by plant and soil test*». *J. Amer. Soc. Agron.*, 32: 297-301.
- BINGHAM, F.T. and A.L. PAGE (1971): «*Specific character of boron adsorption by an amorphous soils*». *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 35: 871-893.
- BINGHAM, F.T. (1982): «*Boron*». In «*Methods of soil analysis chemical and microbiological methods*». Part II. Page A.L. ed. 9: 431-447.
- COTTENIE, A. (1984): «*Los análisis de suelos y de plantas como base para formular recomendaciones sobre fertilizantes*». *Bol. Suelos FAO*, 38/2. FAO. 116 pp.
- DAVIES, B. (1980): «*Applied soil trace elements*». Academic Press, 482 pp.
- DEBAL, E. et al. (1978): «*Remarques sur le microdosage du bore et du germanium dans les composés organiques et minéraux*». *Talanta*, 26: 75-79.
- DIBLE, W.T. et al. (1954): «*Boron determination in soils and plants. Simplified curcumin procedure*». *An. Chem.*, 26: 418-21.
- FARRAK, K. (1975): «*A review of extraction techniques used to determine available boron in soils*». *Agr. Dev. Adv. Serv. Q. Rev.*, 19: 93-100.
- FERRAN, X. (1983): «*Optimització de la determinació de bor amb azometina-H: Aplicació a l'anàlisi foliar*». Tesis doctoral. Fac. Química. U. Barcelona, 327 pp.
- GARATE, A. (1979): «*Estudio de la dinámica del boro en suelos calizos mediante un sistema de electro-ultrafiltración*». Tesis Doctoral. Fac. Cien., U.A.M., 269 pp.
- GUPTA, I.C. and H. CHANDRA (1972): «*Effect of gypsum in reducing boron hazard of saline waters and soils*». *Ann. Arid Zone*, 11, 3/4: 228-230.
- GUPTA, S.K. and J.W. STEWART (1975): «*The extraction and determination of plant-available boron in soils*». *Schweiz. Landw. Forsch.*, 14: 153-169.
- GUPTA, U.C. (1979): «*Boron nutrition of crops*». *Advances in Agronomy*, 31: 273-307.
- HATCHER, J.T. and L.V. WILCOX (1950): «*Colorimetric determination of boron using carmine*». *An. Chem.*, 22: 567-569.
- INTERNATIONAL BIOLOGICAL PROGRAM (GOLTERMAN, H.L.) (1971): «*Chemical analysis of fresh waters*». Backwell Sci. Publ. 162 pp.
- KEREN R. and F.T. BINGHAM (1985): «*Boron in water, soils and plants*». *Advances in Soil Sci.*, I; 229-276.
- LACHICA, M. (1976): «*Estudio sobre la determinación de boro en plantas con azometina-H*». 4º. Colloque International sur le contrôle l'alimentation des plantes cultivées. Gent, vol. II, pp. 53-61.
- PORTA, J. et al. (1980): «*Los suelos del Campo de Nijar*». Caja Rural Prov. Almería. 93 pp.
- RODRIGUEZ, R. (1981): «*El boro en los suelos y aguas del Campo de Nijar. Estudio comparado de métodos para su determinación*». Tesis de Licenciatura. Univ. Zaragoza. Inédita.
- SHANINA, T.M. et al. (1967): «*Quantitative analysis of organometallic compound spectrophotometric microdetermination of boron*». *Zh. Anal. Khimii.*, 22: 782-787. (*J. Anal. Chem. USSR, Translated Ed.*, 22: 663-667 (1967).
- SINGH, D.V. et al. (1976): «*Safe and toxic limits of boron for grain in sandy-boron and clay loam soils*». *Ind. J. Agron.*, 21,3.
- WOLF, B. (1971): «*The determination of boron in soil extracts, plant materials, composts, manures, water and nutrient solutions*». *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 2: 363-73.
- WOLF, B. (1974): «*Improvements in the azometine-H method for the determination of boron*». *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 5: 39-44.



CARACTERIZACIÓN DE LA FERTILIDAD QUÍMICA

V



El ciclo biogeoquímico en un sistema natural se caracteriza por presentar un mínimo de exportaciones de elementos, pueden existir inmovilizaciones prolongadas en las masas forestales, o pérdidas por lavado, pero el reciclaje puede asegurar la autosuficiencia, por lo menos durante años.

En un sistema agrícola, la capacidad de suministro de nutrientes por parte del suelo se pone a prueba y sólo en terrenos recién roturados se puede plantear una agricultura productiva sin restituciones. Para aumentar los rendimientos de los cultivos y mantenerlos a lo largo de los años, resulta imprescindible planificar las necesarias restituciones. No es el objetivo del presente trabajo discutir la forma de realizar los aportes, tema que enfrenta a dos concepciones distintas, la tradicional, basada en los trabajos de Liebig, fundador de la Química agrícola y la de los que propugnan una agricultura biológica.

El objetivo de la presente técnica reside en determinar los niveles de nutrientes en el suelo por medio de análisis químicos, para poder predecir la respuesta probable de los cultivos. Caracterizar la capacidad de suministro de nutrientes por parte del suelo es algo todavía no totalmente resuelto, a pesar de los múltiples trabajos de investigación que se vienen dedicando al tema.

Interesa destacar dos conceptos, uno se refiere a los *elementos asimilables* y otro a los *niveles críticos*. Los análisis químicos encaminados a caracterizar la fertilidad del suelo se basan en la hipótesis de que son capaces de determinar la cantidad asimilable de un elemento, es decir, una cantidad directamente proporcional a la que absorben las plantas durante la estación de crecimiento (COPE et al. 1985). Esta hipótesis deja de ser cierta a nivel general por múltiples razones, por el elemento considerado, la categoría del suelo, el cultivo, etc, lo que explica la diversidad de métodos empíricos de extracción propuestos y que no haya sido posible llegar a una normalización. Unos métodos serán adecuados para unas circunstancias elemento-suelo-cultivo, otros para otras. Lo deseable sería poder superar la etapa de los métodos empíricos basados en extractantes, cuya justificación se hace a veces difícil.

Se están realizando investigaciones encaminadas a poner en claro la dinámica de los elementos en el suelo. Sin embargo, por el momento, los diagnósticos de niveles de fertilidad y las recomendaciones de abonado deben seguir realizándose en base a métodos empíricos, cuando se piensa en grandes series de análisis, quedando restringida a trabajos de investigación la metodología que se apunta, basada en factores de capacidad, intensidad, fijación, tasa de liberación de nutrientes, etc.

La elección de un método frente a otros, para un elemento dado, se realiza por medio de *estudios de correlación* entre las cantidades del elemento extraídas en el análisis y las disponibilidades del nutriente en el

suelo para las plantas. Esto permite estudiar la eficacia de diversas soluciones de extracción escogidas de forma empírica.

Después de seleccionado el método más adecuado, se debe proceder a su calibración, con lo que se pretende establecer diversas clases o niveles de fertilidad del suelo de acuerdo con la respuesta del cultivo en experimentos de campo. El número de clases establecidas dependerá del nivel de conocimientos adquirido. Se prefiere la expresión nivel *adecuado* frente a la más clásica de nivel *crítico* (COPE et al. 1985) ya que refiere mejor el nivel a partir del cual la fertilización no resulta necesaria. El conocimiento del nivel adecuado permite establecer dos clases: *respuesta* y *no respuesta*.

El criterio más sencillo consiste en considerar tres clases de fertilidad, con intervalos pequeños en los extremos y uno muy amplio en el centro. A medida que la información aumenta, se puede precisar mejor el paso de una clase a otra, aumentando además su número. En Francia (REMY, 1976) se adoptan siete niveles en las casos en que hay información suficiente: muy alto, alto, un poco alto, satisfactorio (nivel adecuado), un poco bajo (subcarencia), bajo (carencia caracterizada) y muy bajo (carencia todos los años). MORGAN (1938) propone una escala de 1 a 10 siendo el 8 el punto de no respuesta. Si se toma como 100 el valor del rendimiento correspondiente al punto de no respuesta, puede calcularse el *rendimiento relativo* para los demás casos, que se puede expresar como porcentaje o como un número denominado *índice de fertilidad* (COPE et al. 1985).

A modo de ejemplo se recogen sistemas de evaluación de la fertilidad propuestos por diversos autores (Cuadros V.1, V.2, y V.3).

CUADRO V.1 Evaluación de la fertilidad y recomendaciones de abonado. (COPE et al. 1985)

Clase de Fertilidad	Índice de Fertilidad	Rendimiento relativo sin nutrientes %	Recomendaciones
Muy baja	0-50	50%	Aportes importantes para respuesta máxima.
Baja	60-70	50-75%	Aportes anuales, abonados de fondo.
Media	80-100	80-100%	Aportes normales para alcanzar el rendimiento máximo, abonados de fondo.
Alta	110-200	100%	Ninguna. Análisis anuales de control. En cultivos muy exigentes aportes de mantenimiento.
Muy alta	>200	100%	Ninguna. Puede haber problemas por antagonismo entre algunos elementos.

CUADRO V.2 Las investigaciones sobre correlación y sobre calibración ha permitido ajustar al máximo las recomendaciones de abonado: Recomendaciones para algodón en Coastal Plain (Louisiana, USA), según PEEVY (1975).

Potasio intercambiable (ppm)	Fosforo extraíble (ppm)			
	muy bajo	bajo	medio	alto
 libras N - P ₂ O ₅ - K ₂ O por acre			
Muy bajo	90-80-80	90-60-80	90-40-80	90-20-80
Bajo	90-80-60	90-60-60	90-40-60	90-20-60
Medio	90-80-40	90-60-40	90-40-40	90-20-40
Alto	90-80-20	90-60-20	90-40-20	90-20-20

La caracterización de la fertilidad química del suelo se abordará presentando las principales técnicas normalizadas de uso más generalizado. Técnicas tales como la de los potenciales químicos, las referentes a micronutrientes, al encalado y poder tampón del suelo, se abordarán en el volumen 2 de la obra.

CUADRO V.3 Interpretación de resultados de análisis de suelos; con un nivel de conocimientos adecuados la interpretación se hace en función de la Serie de suelo analizado (PEEVY, 1976).

Áreas de suelos	Fósforo extraíble	Textura y capacidad de intercambio catiónico.		INTERCAMBIABLE											
		Textura	Capacidad intercambio catiónico meq/100 g suelo	Potasio ppm				Calcio ppm				Magnesio ppm			
				muy bajo	bajo	medio	alto	bajo	medio	alto	bajo	medio	alto		
Coastal Plains	muy bajo	10	franco arenosa/ franco arenosa/ muy fino.	4	40-60	60-100	100	500-700	700	50	50-70	70			
	bajo	10-40		50	50-80	80-120	120	700-900	900	70	70-90	90			
	medio	40-80		60	60-100	100-140	140	1000-1300	1300	100	100-130	130			
Flatwoods	muy bajo	10	franco arenosa/ muy fino. franco limosa.	6	50-80	80-120	120	700-1000	1000	70	70-100	100			
	bajo	10-35		8	60-100	100-140	140	1000-1300	1300	100	100-130	130			
	medio	35-70		10	80-120	120-160	160	1200-1600	1600	120	120-160	160			
Mississippi Terraces and Loessial Hills	muy bajo	10	franco limosa franco limosa	8	60-100	100-140	140	1000-1300	1300	100	100-130	130			
	bajo	10-35		10	80-120	120-160	160	1200-1600	1600	120	120-160	160			
	medio	35-70		15	100-160	160-200	200	1800-2400	2400	180	180-240	240			
Coastal Prairies	muy bajo	10	franco arenosa/ muy fino. franco limosa franco arcillosa	8	60-100	100-140	140	1000-1300	1300	100	100-130	130			
	bajo	10-30		10	80-120	120-160	160	1200-1600	1600	120	120-160	160			
	medio	30-70		15	100-160	160-200	200	1800-2400	2400	180	180-240	240			
Red, Ouachita and Miss. River Alluvial Soils. Very fine Sandy Loams and Silt Loams	muy bajo	40	arenoso franca fr. aren. muy fino franco limosa franco limosa	4	40-60	60-100	100	500-800	800	50	50-80	80			
	bajo	40-60		8	60-100	100-140	140	1000-1300	1300	100	100-130	130			
	medio	60-120		10	80-120	120-160	160	1200-1600	1600	120	120-160	160			
Red, Ouachita and Miss. River Alluvial Soils. Clay Loams and Clays	muy bajo	60	franco arcillosa arcillosa (40% arcilla) arcillosa (50% arcilla) arcillosa (60% arcilla)	20	140-200	200-300	300	2400-3200	3200	240	240-320	320			
	bajo	60-80		25	160-240	240-360	360	3000-4000	4000	300	300-400	400			
	medio	80-160		30	180-280	280-420	420	3600-4800	4800	360	360-480	480			
Loams and Clays	alto	160		40	240-340	340-510	510	4800-6400	6400	480	480-640	640			



Objetivo

Esta técnica pretende determinar una cantidad de fósforo o de fosfato que esté directamente relacionada con la que extraen las plantas durante la estación de crecimiento: fósforo «asimilable» o «fácilmente soluble», que no es sino un *índice de asimilabilidad*. Dada la dinámica del fósforo y la influencia que sobre ella tienen las características de cada suelo por la presencia de carbonatos en unos casos, por la de hierro y aluminio solubles en otros, se hace difícil alcanzar el objetivo indicado. Sin embargo, el análisis del fósforo asimilable es uno de los más frecuentemente realizados en suelos, debido a la importancia del fósforo en la nutrición de las plantas.

Fundamento

Formas del fósforo en el suelo.

En la naturaleza, los minerales de fósforo más abundantes se presentan formando el *grupo del apatito*, $M_{10}(PO_4)_6X_2$, donde M es el calcio y X puede ser fluoruro, cloruro o el ión OH^- , dicho grupo está constituido por minerales de baja solubilidad.

El fósforo del suelo puede hallarse tanto en forma orgánica como inorgánica. El orgánico suele ser predominante, representando entre un 25 y un 75% del fósforo total, dependiendo del contenido de materia orgánica. Estas formas de fósforo, que constituyen lo que se denomina *fósforo total*, no son directamente asimilables por las plantas, tan solo una parte, la fracción soluble, es la que puede ser aprovechada por las plantas: *fósforo asimilable* o fácilmente soluble. (fig. 19.1)

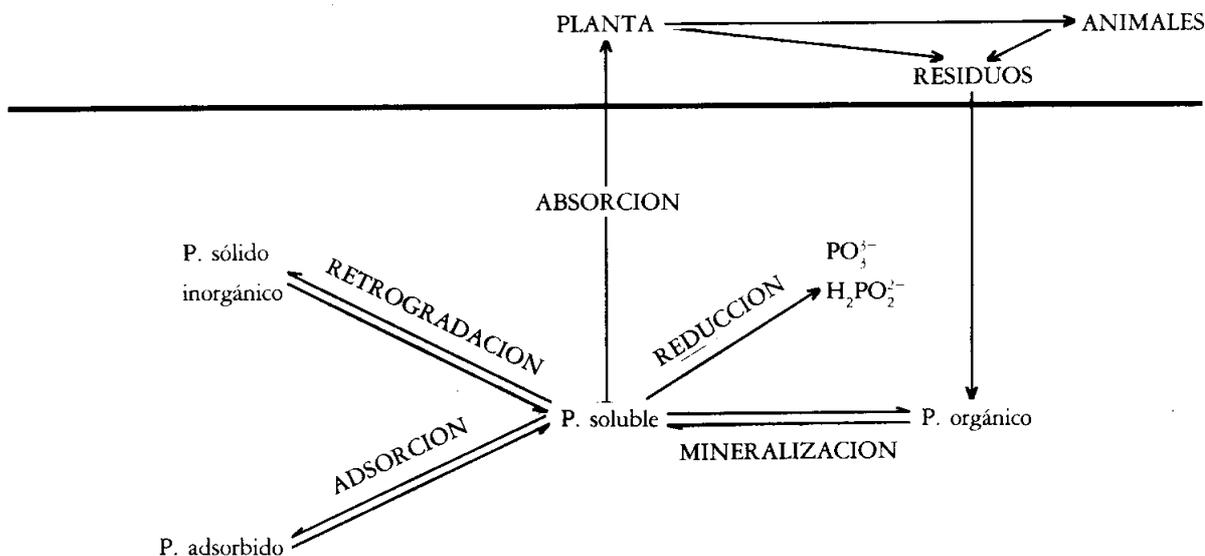


Fig. n° 19.1 Ciclo del fósforo en el suelo

En suelos básicos el fósforo se presenta formando fosfatos cálcicos; en suelos alcalinos pasa a fosfato sódico; mientras que en suelos ácidos son los fosfatos de hierro (vivianita y strengita) y de aluminio (variscita) los presentes.

Las formas inorgánicas de baja solubilidad suelen ser poco disponibles para las plantas y el reabastecimiento de la solución del suelo tiene lugar a partir de las formas orgánicas a medida que éstas van mineralizándose.

Las formas inorgánicas presentes en la solución del suelo varían en función del pH del suelo (fig. 19.2). Los valores de pK del ácido fosfórico son los que permiten explicar que no sea posible la coexistencia en solución más que de especies fosfatadas adyacentes (AYRES, 1970), ya que las restantes reaccionan entre sí:

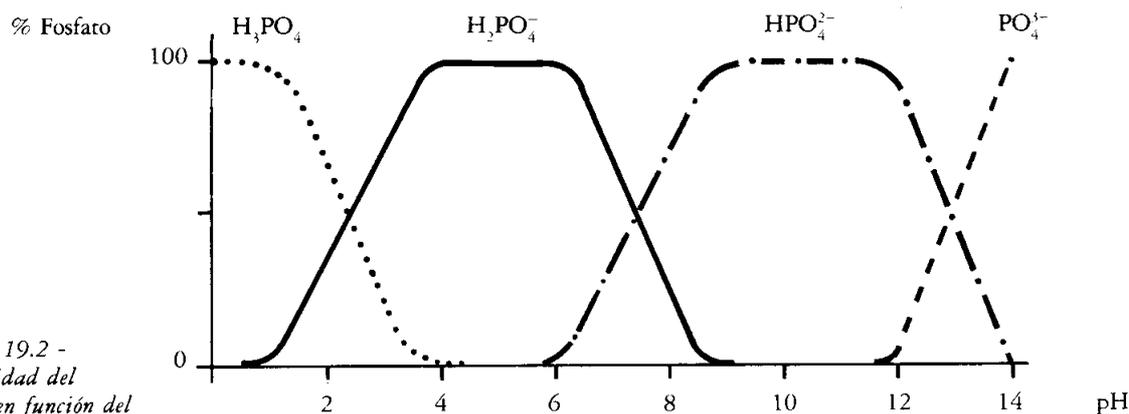
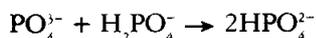
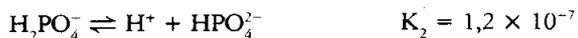


Fig. n° 19.2 - Solubilidad del fósforo en función del pH del medio: No es posible la coexistencia en solución más que de especies fosfatadas adyacentes.



El fósforo inorgánico soluble se presenta en el suelo casi exclusivamente como ortofosfato y, por lo general, como HPO_4^{2-} . El fósforo orgánico soluble no es utilizable por las plantas por hallarse en forma coloidal (HESSE, 1971).

Determinación del fósforo asimilable.

El fósforo asimilable puede determinarse tanto por métodos químicos como por métodos biológicos. Estos últimos sirven para contrastar los primeros, con los que se correlacionan. El Grupo de Trabajo de Normalización (C.T.N.M.A. 1982) ha utilizado *Lolium perenne L.* en sus ensayos biológicos en macetas, analizando las plantas en cortes sucesivos, para llegar a determinar el fósforo realmente extraído del suelo.

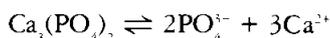
En la determinación del fósforo asimilable por métodos químicos hay dos aspectos a contemplar, la extracción y la lectura o evaluación cuantitativa del fósforo extraído.

Extracción del fósforo asimilable.

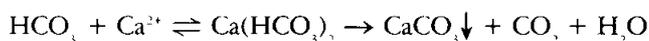
La bibliografía referente a métodos de extracción del fósforo asimilable es extremadamente extensa y ha sido revisada por varios autores HESSE (1971), JACKSON (1970), se exponen tres técnicas de entre las muchas existentes.

a) *Método Olsen-Watanabe*

El método de Olsen-Watanabe propone una extracción con una solución de bicarbonato sódico 0.5M a pH 8.5 y 20° C ± 1° C. De acuerdo con la reacción:



la presencia de ión bicarbonato en la solución hará disminuir la de calcio, de forma que aumente la cantidad de ión fosfato solubilizado:



El fósforo de la superficie de los fosfatos de hierro y aluminio también es extraído, no así el fósforo de los compuestos orgánicos.

b) *Método Bray-Kurz (1945).*

Este método extrae el fósforo soluble en ácido clorhídrico y fluoruro amónico diluidos, concretamente los fosfatos cálcicos y parte de los aluminicos y férricos. Se suele emplear en suelos ácidos.

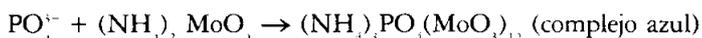
c) *Método Burriel-Hernando.*

La extracción del fósforo asimilable se realiza con una solución de carbonato cálcico y carbonato magnésico solubilizados con ácido sulfúrico y ácido acético. Se recomienda para suelos de pH superior a 6.5

Determinación espectrofotométrica del fósforo extraído.

La evaluación cuantitativa del fósforo en un extracto no suele presentar problemas cualquiera que sea el método de extracción.

El fósforo extraído se determina espectrofotométricamente gracias a la proporcionalidad existente entre la concentración de ión ortofosfato y la coloración azul del complejo formado por reducción con ácido ascórbico del fosfomolibdato, formado al reaccionar el anión fosfato con molibdato amónico.



El complejo formado está coloreado de azul (azul de molibdeno) con absorciones características a 660 nm y 800 nm, si bien la sensibilidad para la primera longitud de onda es un tercio de la correspondiente a la segunda (JACKSON, 1964).

Rango y sensibilidad.

El complejo azul que se forma con el extracto obtenido en el método Olsen-W. cumple la ley de Beer hasta valores de unas 2 ppm de P en la solución final. La sensibilidad del método es de 0.02 ppm de P (CAHOON et al. 1974)

Principales causas de error e interferencias.

En el cuadro núm. 19.1 se incluyen las principales causas de error e interferencias, así como la formas de evitarlas.

CUADRO N° 19.1 Principales causas de error e interferencias en la determinación del fósforo asimilable.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
<p>A. Generales.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. La solución extractante no es la adecuada dadas las características del suelo cuyo fósforo asimilable se pretende determinar. 2. Contaminación por jabones o detergentes. 3. El vidrio Pyrex contiene As_2O_3 y el arsénico puede interferir al comportarse como el fósforo. 4. Granulometría de la muestra. 5. Tiempo de contacto entre el suelo y la solución extractante. 6. Tipo de agitación durante la extracción. 7. Temperatura a la que se realiza la extracción. 8. Relación suelo: solución extractante. <p>B. Método Olsen-Watanabe.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Condiciones de acidez. 2. La curva de calibrado puede variar con la temperatura. 3. La solución de bicarbonato sódico utilizada puede disolver m.o. dando soluciones coloreadas. 4. Las burbujas de CO_2 que se desprenden al acidificar pueden interferir la colorimetría. 5. El ión silicato puede interferir si se halla por encima de 10 ppm de Si, el Fe^{3+} si supera las 50 ppm, el Cu^{2+} si 10 ppm y el As si 1 ppm (CAHOON et al. 1974). <p>C. Método Bray-Kurz.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Las generales al análisis del fósforo. <p>D. Método Burriel-Hernando.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Condiciones de agitación. 2. Contenido de materia orgánica elevados. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Cambiar de extractante y estudiar mediante métodos biológicos las correlaciones existentes entre el método químico elegido y el ensayo empleando el mismo suelo y el mismo cultivo, ya sea en macetas o en campo. 2. Utilizar productos de lavado libres de fósforo y, en caso contrario, lavar todo el material de vidrio con HCl 6N, aclarando con agua desmineralizada después del lavado corriente. 3. Sumergir el material de vidrio Pyrex en mezcla sulfocrómica durante 48 horas. 4. Moler la muestra de manera que atraviese un tamiz de 0.5 mm de luz. 5. Respetar cuidadosamente los tiempos de agitación, evitando prolongar innecesariamente los de filtrado. 6. Utilizar frascos y agitadores idénticos para todas las extracciones. 7. Se recomienda trabajar a $20 \pm 1^\circ C$, o por lo menos a temperatura constante. 8. Respetar la metodología recomendada. 1. Verificar el pH, ya que cuando la acidez es fuerte la reducción del complejo fosfomolibdico disminuye hasta anularse (JACKSON, 1970). 2. Verificar la curva en cada serie de lecturas. 3. Si la coloración es intensa deberá emplearse carbón activo exento de fósforo para decolorar. 4. Esperar algún tiempo para que se desprendan las burbujas. 5. No suele ser frecuente este tipo de interferencias. 1. Deben respetarse cuidadosamente las indicadas en el método y proceder de igual manera en todas las muestras. 2. Se recomiendan tiempos de agitación más prolongados en el caso de suelos con contenidos elevados de m.o.

Tendencias actuales.

Los métodos propuestos para el análisis del fósforo son múltiples y diversos como se ha indicado, sin embargo el de Olsen-Watanabe es uno de los que más se ha generalizado a nivel mundial y es el que ha sido adoptado por la Comisión de Métodos Oficiales del Ministerio de Agricultura de España.

El Grupo de Trabajo de Normalización de Métodos Analíticos (GTNMA, 1982) ha realizado un estudio comparativo de los métodos Bray-Kurz, Olsen-Watanabe y Burriel-Hernando, recomendando uno u otro método según las características del suelo. El de Burriel-Hernando se recomienda para suelos con pH superior a 6.5 (HERNANDO, 1985), siendo un método que ha sido adoptado por diversos laboratorios.

En algunos países, tales como Holanda y Alemania se utiliza el método Egner-Riehm (1955) que realiza la extracción con una solución de lactato cálcico a la que se ha añadido ácido clorhídrico, o bien con lactato

amónico en ácido acético. El método sigue vigente por la información acumulada en dichos países en base a dicho método, que, por otro lado, no se ha generalizado.

El empirismo de todos estos métodos ha llevado a proponer otros enfoques basados en el estudio de la dinámica del fósforo. (DIEZ *et al.* 1985).

La determinación colorimétrica del fósforo ha podido automatizarse empleando equipos de flujo continuo, con esquemas que hay que poner a punto en cada laboratorio según la técnica empleada.

Equipo, instalaciones y material

Equipo e instalaciones.

En el cuadro 19.2 se indica el equipo necesario para el análisis de fósforo por la técnica de Olsen-Watanabe, de Bray-Kurz y de Burriel-Hernando.

Material.

En el cuadro n° 19.2 se indica el material necesario para analizar el fósforo por las tres técnicas de uso más generalizado.

Reactivos.

En el cuadro n° 19.3 se indican los reactivos necesarios para el análisis del fósforo.

CUADRO N° 19.2 Equipo y material necesario para la determinación del fósforo asimilable.

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
<p>I. METODO OLSEN-WATANABE</p> <p>A. Equipo General.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Balanza analítica de ± 0.1 mg de precisión. 2. Granatario de ± 0.01 g de precisión. 3. Agitador magnético con núcleo. 4. Agitador de vaivén o rotatorio. 5. Estufa con regulación de temperatura. 6. Desecador. 7. pH-metro. <p>B. Equipo Específico.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Espectrofotómetro de visible y ultravioleta. <p>C. Material para realizar el análisis.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Botes de plástico de cierre hermético de 200 ml de capacidad. Utilizar material inerte frente al fósforo. 2. Espátula. 3. Matraces aforados de 50 y 100 ml de capacidad. 4. Embudos de vidrio de unos 6 cm de \emptyset 5. Vasos de precipitado de 100 ml 6. Pipetas de doble enrase de 1; 2; 3; 4; 5 y 10 ml de capacidad. 7. Pipeta graduada de 5 ml de capacidad. 8. Perilla de goma. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Colorímetro con filtro rojo. Es común a los 3 métodos que se proponen.

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
<p>▷</p> <p>D. Material para preparar los reactivos.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Vasos de precipitado de 100, 300, 500 y 1000 ml. 2. Matraces aforados de 25, 50, 100, 200, 500 y 1000 ml. 3. Cristalizador de vidrio de unos 6 cm de Ø. 4. Cuentagotas. 5. Pipetas de doble enrase (son adecuadas las del punto C). 6. Pipeta de doble enrase de 20 ml 7. Embudo de vidrio de unos 6 cm de Ø. <p>II. METODO BRAY-KURZ</p> <p>A. Equipo General.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Desecador para vacío. 2. Mortero de ágata. 3. Estufa con regulación de temperatura. 4. Agitador mecánico. 5. Balanza analítica de ± 0.1 mg de precisión. 6. Granatario de ± 0.01 g de precisión. 7. Agitador y núcleo magnético. <p>B. Material para realizar el análisis.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Espátula. 2. Matraces erlenmeyer de 100 ml 3. Pipetas de doble enrase de 1; 2; 3; 5; 10 y 20 ml 4. Embudos de vidrio de unos 6 cm de Ø. 5. Matraces aforados de 25 ml 6. Tubos de ensayo. 7. Cuentagotas. <p>C. Material para preparar los reactivos.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Trompa de agua. 2. Vasos de precipitados de 100; 200 y 500 ml. 3. Matraces aforados de 100 y 1000 ml. 4. Bureta de 50 ml de capacidad. <p>III. METODO BURRIEL-HERNANDO</p> <p>A. Equipo General.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Balanza analítica de ± 0.1 mg de precisión. 2. Granatario de ± 0.01 g de precisión. 3. Agitador mecánico. 4. Agitador y núcleo magnético. 5. pH-metro. 6. Mortero de ágata. 7. Estufa con regulación de temperatura. 8. Desecador. <p>B. Material para realizar el análisis.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Espátula. 2. Botellas de 100 ml de boca ancha. 3. Matraz aforado de 250 ml. 4. Matraces erlenmeyer de 250 ml. 5. Embudos de vidrio de unos 6 cm de Ø. 6. Matraces aforados de 25; 100 y 1000 ml. 	<p>2. Puede emplearse un frasco de la misma capacidad.</p> <p>2. Matraces erlenmeyer de 500 ml.</p> <p>3. Dosificador de precisión.</p> <p>▷</p>

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
<p>7. Pipetas de doble enrase de 1; 2; 3; 5; 10 y 20 ml.</p> <p>8. Pipetas graduadas de 1 y 10 ml.</p> <p>9. Cristalizador de vidrio de unos 6 cm de Ø.</p> <p>C. Material para preparar los reactivos.</p> <p>1. Vasos de precipitado de 1000; 500; 250 y 100 ml.</p> <p>2. Pipetas graduadas de 1 y 10 ml.</p> <p>3. Pipetas de doble enrase de 2 y 10 ml.</p> <p>4. Matraces aforados de 1000; 500; 250 y 50 ml.</p> <p>5. Cristalizador de vidrio de unos 6 cm de Ø.</p>	

CUADRO N° 19.3 Reactivos para la determinación del fósforo asimilable.

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>I. METODO OLSEN-WATANABE.</p> <p>1. Bicarbonato sódico (NaHCO₃) 0,5 M a pH=8.5 preparado en el siguiente orden:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Pesar 42 g de NaHCO₃ p.a. en un vaso de precipitado de 1000 ml. 2. Disolver en aproximadamente 800 ml de agua desmineralizada. 3. Ajustar el pH a 8.5 con NaOH 1M. 4. Pasar cuantitativamente a matraz aforado de 1000 ml. 5. Añadir agua desmineralizada c.s.p. 1000 ml. Homogeneizar. <p>2. Solución madre de 100 ppm de P preparado de la siguiente manera:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Pesar en cristalizador del orden de 1.0 g de fosfato monopotásico KH₂PO₄ p.a. 2. Secar en estufa a 105 °C durante 1 h. 3. Enfriar en desecador. 4. Pesar en un vaso de precipitado de 500 ml 0.4392 g de KH₂PO₄ seco. 5. Disolver en agua desmineralizada. 6. Pasar cuantitativamente a matraz aforado de 1000 ml. 7. Añadir agua desmineralizada c.s.p. 1000 ml. Homogeneizar. <p>3. Solución de trabajo de 10 ppm de P preparada de la siguiente manera:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Pipetear 10 ml de la solución de 100 ppm de P y llevar a un matraz aforado de 100 ml 2. Añadir agua desmineralizada c.s.p. 100 ml. Homogeneizar. <p>4. Reactivo A preparado de la siguiente manera:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Disolver 6 g de molibdato amónico en 125 ml de agua desmineralizada. 	<p>Preparar una solución nueva si ha estado más de un mes en frasco de vidrio.</p> <p>Conservar mejor en frasco de polietileno.</p> <p>Comprobar el pH de la solución semanalmente.</p> <p>El KPO₄H₂ sobrante no retornarlo al envase.</p> <p>Añadir 5 gotas de tolueno para disminuir la actividad microbiana.</p> <p>Utilizar pipeta de doble enrase.</p>

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>2. Disolver 0.1454 g de tartrato antimónico potásico en 50 ml de agua desmineralizada.</p> <p>3. Mezclar las dos soluciones anteriores con 500 ml de H_2SO_4 5N.</p> <p>4. Pasar cuantitativamente a matraz aforado de 1000 ml.</p> <p>5. Añadir agua desmineralizada c.s.p. 1000 ml. Homogeneizar.</p> <p>5. Reactivo B preparado de la siguiente manera:</p> <p>1. Disolver 1.056 g de ácido ascórbico en 200 ml del reactivo A.</p> <p>2. Homogeneizar.</p> <p>6. Soluciones diluidas de H_2SO_4.</p> <p>7. Papel de filtro Whatman n° 40 o similar..</p> <p>II. METODO BRAY-KURZ</p> <p>1. Fluoruro amónico seco. Poner el NH_4F en un desecador para vacío (con gel de sílice). Conectar a la trompa de agua durante unos minutos cerrando la llave del desecador a continuación.</p> <p>2. Reactivo A: solución extractora. Preparado en el siguiente orden:</p> <p>1. Pesar 1.112 g de NH_4F p.a. en un vaso de precipitado de 200 ml.</p> <p>2. Añadir agua desmineralizada y 8 ml de HCl concentrado (d=1.19). Disolver.</p> <p>3. Pasar cuantitativamente a un matraz aforado de 1000 ml.</p> <p>4. Pasar cuantitativamente a un matraz aforado de 1000 ml</p> <p>5. Añadir agua desmineralizada c.s.p. 1000 ml. Homogeneizar.</p> <p>3. Reactivo B. Preparado de la siguiente manera:</p> <p>1. Disolver 10 g de molibdato amónico en 85 ml de agua desmineralizada.</p> <p>2. Preparar una solución con 16 ml de agua desmineralizada y 170 ml de HCl concentrado. Dejar enfriar.</p> <p>3. Añadir agitando la 1ª solución (molibdato amónico) sobre la 2ª.</p> <p>4. Reactivo C. Mezclar en mortero hasta obtener un polvo fino homogéneo las siguientes cantidades:</p> <p>1. 0.31 g ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfónico.</p> <p>2. 0.62 g de sulfito sódico anhidro.</p> <p>3. 18.0 g de disulfito sódico ($S_2O_5Na_2$).</p> <p>5. Solución de trabajo. A partir del reactivo C preparar la solución de trabajo de la siguiente manera:</p>	<p>Este agente reductor presenta la ventaja de que el color azul es estable por lo menos 24 horas.</p> <p>No preparar con una antelación superior a las 24 horas. Este agente reductor presenta la ventaja de que el color azul se mantiene por lo menos 24 horas.</p> <p>Preparar soluciones de distintas concentraciones para conseguir pH=5 en muestras y patrones.</p> <p>Repetir esta operación 4-5 veces/día durante 2 días.</p> <p>3. Esta solución se altera con el tiempo.</p> <p>5. Esta solución se altera con el tiempo.</p>

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>1. Pesar 16 g de reactivo C en un vaso de precipitado de 100 ml</p> <p>2. Añadir agua caliente y disolver.</p> <p>3. Pasar cuantitativamente a un matraz aforado de 1000 ml.</p> <p>4. Añadir agua desmineralizada c.s.p. 1000 ml. Homogeneizar.</p> <p>6. Solución madre de 100 ppm de P.</p> <p>1. Pesar en un vaso de precipitado de 500 ml 0.4392 g de KH_2PO_4 p.a. seco (ver punto 2 del método I).</p> <p>2. Disolver con la solución extractora (Reactivo A).</p> <p>3. Pasar cuantitativamente a un matraz aforado de 1000 ml.</p> <p>4. Añadir solución extractora c.s.p. 1000 ml. Homogeneizar.</p> <p>7. Solución patrón de 10 ppm de P. Preparada de la siguiente manera:</p> <p>1. Pipetear 10 ml de la solución de 100 ppm P y llevar a un matraz aforado de 100 ml.</p> <p>2. Añadir solución extractora c.s.p. 100 ml.</p> <p>III. METODO BURRIEL-HERNANDO.</p> <p>1. Reactivo A: Solución extractora. Preparada de la siguiente forma:</p> <p>1. Pesar en un vaso de precipitado de 250 ml 0.10 g de carbonato cálcico y 0.088 g de carbonato magnésico.</p> <p>2. Disolver con agua desmineralizada y pasarlo cuantitativamente a un vaso de precipitado de 1000 ml.</p> <p>3. Añadir agua desmineralizada hasta un volumen aproximado de 700 ml.</p> <p>4. Añadir 0.5 ml de H_2SO_4 al 20% (en peso).</p> <p>5. Añadir 2.5 ml de ácido acético de 98%.</p> <p>6. Homogeneizar con un agitador magnético.</p> <p>7. Pasar cuantitativamente a un matraz aforado de 1000 ml</p> <p>8. Añadir agua desmineralizada c.s.p. 1000 ml y homogeneizar.</p> <p>2. Reactivo B: solución de molibdato amónico. Preparado en el siguiente orden:</p> <p>1. Pesar en un vaso de precipitado de 100 ml 2.5 g de molibdato amónico $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.</p> <p>2. Disolver en 20 ml de agua desmineralizada.</p> <p>3. Poner en un matraz aforado de 100 ml aproximadamente 50 ml de agua desmineralizada.</p>	<p>1. Utilizar pipeta de doble engrase.</p> <p>1. Se precisan 250 ml de solución extractora por muestra.</p> <p>Se indica la manera de preparar 1 l, en función del número de muestras a analizar preparar la cantidad necesaria.</p> <p>6. El pH de esta solución debe oscilar entre 3.2 y 3.3 Si es inferior a 3.2 ajustarlo añadiendo carbonato cálcico. Si es superior a 3.3 ajustarlo añadiendo ácido acético.</p>

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>4. Añadir lentamente y agitando 17.3 ml de H_2SO_4 concentrado.</p> <p>5. Dejar enfriar.</p> <p>6. Añadir la solución de molibdato amónico preparada anteriormente.</p> <p>7. Añadir agua desmineralizada c.s.p. 100 ml. Homogeneizar.</p> <p>3. Reactivo C: Reactivo reductor (mezcla sólida).</p> <p>Mezclar pulverizando en mortero hasta polvo fino las siguientes cantidades:</p> <p>65 g de disulfito sódico $S_2O_5Na_2$</p> <p>3 g de sulfito sódico anhidro.</p> <p>0.8 g de ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfónico.</p> <p>4. Reactivo D: Solución reductora Preparado en el siguiente orden:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Disolver 8 g de reactivo C en 50 ml de agua caliente (sin que llegue a hervir). 2. Dejar enfriar. <p>5. Solución madre de 100 ppm de P.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Pesar en un vaso de precipitado de 500 ml 0.4392 g de KH_2PO_4 p.a. (seco) (ver punto 2 del método I). 2. Disolver con la solución extractora (reactivo A). 3. Añadir 10 ml de H_2SO_4 10 N 3. Pasar cuantitativamente a un matraz aforado de 1000 ml. 4. Añadir reactivo A c.s.p. 1000 ml. Homogeneizar. <p>6. Solución patrón de 10 ppm de P. Preparada a partir de la solución madre de 100 ppm de la siguiente manera:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Pipetear 10 ml de la solución de 100 ppm de P y llevar a un matraz aforado de 100 ml. 2. Añadir reactivo A c.s.p. 100 ml. Homogeneizar. 	<p>4. No utilizar antes de pasadas 2 horas después de su preparación. No utilizar después de 4 días.</p> <p>1. Utilizar pipeta de doble enrase.</p>

Método Operatorio

En el Cuadro n° 19.4 se indican los métodos operatorios correspondientes a las técnicas propuestas por Olsen-Watanabe, Bray-Kurz y Burriel-Hernando.

CUADRO N° 19.4 Método operatorio para la determinación del fósforo asimilable.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>I. METODO OLSEN-WATANABE</p> <p>A. Extracción del P asimilable.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Pesar 5 g de muestra en un bote inerte al fósforo de cierre hermético y de 200 ml de capacidad. 2. Añadir 100 ml de la solución extractante (bicarbonato sódico). 3. Agitar durante 30 min. 4. Filtrar la suspensión a través de filtro Whatman n° 40 o similar. <p>5. Realizar un ensayo en blanco.</p> <p>B. Preparación de la curva patrón. Se preparará una escala de patrones de 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; y 1.0 ppm de P de la siguiente manera:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Llevar a vasos de precipitado de 100 ml las siguientes cantidades de la solución de trabajo de 10 ppm de P: 0; 1; 2; 3; 4; y 5 ml 2. Añadir 10 ml de la solución extractante (bicarbonato sódico). 3. Añadir H₂SO₄ para conseguir pH=5 (medir con pH-metro). 4. Pasar cuantitativamente a un matraz aforado de 50 ml. 5. Añadir 8 ml del reactivo B. 6. Añadir agua desmineralizada c.s.p. 50 ml. Homogeneizar. <p>C. Preparación del extracto del suelo.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Llevar a un vaso de precipitado de 100 ml una alícuota de 10 ml del extracto del suelo. 2. Proceder de forma análoga a los puntos 3, 4, 5 y 6 del punto B. <p>D. Determinación del contenido de P asimilable. Efectuar las lecturas, comenzando por los patrones, pasados 15 minutos y antes de 24 horas de haber añadido el reactivo B. Las lecturas se realizan a una longitud de onda de 882 nm.</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. La pesada puede realizarse en granatario de ± 0.01 g de precisión. 4. Agitar la suspensión inmediatamente antes de filtrar. Si la primera fracción de filtrado no es clara, se desechará, esperando para recoger un filtrado claro. En caso de no conseguirlo, volver a filtrar con papel de poro más fino. <ol style="list-style-type: none"> 1. Utilizar pipeta de doble enrase. 3. A medida que se vaya aproximando al pH=5 ir añadiendo cada vez H₂SO₄ más diluido. 4. Se debe tener en cuenta que el volumen final será 50 ml. 5. No emplear pipeta graduada. <p>Una vez extraído el fósforo debe realizarse la lectura antes de dos horas. CAHOON et al. 1974).</p>
<p>II. METODO BRAY-KURZ</p> <p>A. Extracción del P asimilable.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Pesar 1 g de muestra en un matraz erlenmeyer o en un frasco de 100 ml. 2. Añadir con pipeta 20 ml de solución extractora (reactivo A) 3. Agitar durante 20 min en agitador mecánico. 4. Filtrar inmediatamente en matraz erlenmeyer. 5. Realizar un ensayo en blanco. <p>B. Preparación de la curva patrón. Se prepara una escala de 0; 0.4; 0.8; 1.2; 2.0; 4.0; 4.8; y 8.0 ppm de P de la siguiente manera:</p>	<ol style="list-style-type: none"> 2. Utilizar dosificador de precisión.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>1. Llevar a matraces aforados de 25 ml las siguientes cantidades de la solución de 10 ppm de P: 0; 1; 2; 3; 5; 10; 12 y 20 ml.</p> <p>2. Añadir solución extractora c.s.p. 25 ml. Homogeneizar.</p> <p>3. Pipetear 5 ml de cada uno de los patrones y llevar a un tubo de ensayo.</p> <p>4. Añadir 5 gotas del reactivo B. Mezclar.</p> <p>5. Añadir inmediatamente 5 gotas del reactivo C. Mezclar.</p> <p>C. Preparación del extracto de suelo.</p> <p>1. Pipetear 5 ml de filtrado obtenido en A y llevarlo a un tubo de ensayo.</p> <p>2. Proceder de forma análoga a los puntos 4 y 5 del punto B.</p> <p>D. Determinación del contenido de P asimilable.</p> <p>La lectura fotométrica debe realizarse pasados 30 minutos después de añadir el último reactivo.</p> <p>Las lecturas se realizan a una $\lambda=681$ nm</p> <p>III. METODO BURRIEL-HERNANDO</p> <p>A. Extracción del P asimilable.</p> <p>1. Pesar 5 g de muestra en botella de 1000 ml de boca ancha.</p> <p>2. Añadir 250 ml de reactivo A medidos con matraz aforado.</p> <p>3. Agitar durante 5 minutos en agitador mecánico.</p> <p>4. Filtrar en matraz erlenmeyer de 250 ml, desechando los primeros 10 ml aproximadamente.</p> <p>5. Hacer un ensayo en blanco.</p> <p>B. Preparación de la curva patrón.</p> <p>Se prepara una escala de 0; 0.4; 0.8; 1.2; 2.0; 4.0 y 4.8 ppm de P de la siguiente manera:</p> <p>1. Llevar a matraces aforados de 25 ml las siguientes cantidades de la solución de 10 ppm de P: 0; 1; 2; 3; 5; 10 y 12 ml.</p> <p>2. Completar hasta 20 ml con la solución extractora.</p> <p>3. Añadir 2.5 ml del reactivo B. Homogeneizar.</p> <p>4. Añadir 1 ml del reactivo D. Homogeneizar.</p> <p>5. Añadir agua desmineralizada c.s.p. 25 ml. Homogeneizar.</p> <p>C. Preparación del extracto de suelo.</p> <p>1. Llevar 20 ml del extracto de suelo a un matraz aforado de 25 ml</p> <p>2. Proceder de forma análoga a los puntos 3, 4 y 5 del punto B.</p> <p>D. Determinación del contenido de P asimilable.</p> <p>La lectura fotométrica debe realizarse entre los 20 y 30 minutos después de añadir el último reactivo.</p> <p>Las lecturas se realizan a una longitud de onda de 680 nm.</p>	<p>1. Utilizar pipetas de doble enrase.</p> <p>3. Utilizar pipetas de doble enrase.</p> <p>1. Utilizar pipeta de doble enrase.</p> <p>1. La pesada puede realizarse en granatario de ± 0.01 g de precisión.</p> <p>2. Se puede utilizar dosificador de precisión.</p> <p>1. Utilizar pipetas de doble enrase.</p> <p>1. Utilizar pipeta de doble enrase.</p>

Cálculos y expresión de resultados

Los resultados se expresan en ppm de P.
En el Cuadro n° 19.5 figura un modelo de impreso para anotar los resultados. De acuerdo con estos datos se procederá de la manera siguiente:

Construcción de la curva de calibrado.

Construir en papel milimetrado la curva de calibrado poniendo en el eje de abscisas las concentraciones de los patrones y en el de ordenadas las lecturas obtenidas.

Determinación de la concentración de la solución preparada.

Entrando en la curva de calibrado con el valor de cada lectura (a la que se habrá descontado la lectura correspondiente al blanco LB) se obtiene la concentración C en ppm de la solución preparada.

Determinación del contenido del suelo en P asimilable (ppm)

El valor C obtenido en la curva de calibrado deberá modificarse en función del peso de muestra tomado y de los volúmenes utilizados según:

$$\frac{C \text{ mgP}}{1000 \text{ ml sol. final}} \times \frac{V' \text{ ml sol. final}}{a \text{ ml sol. extrac.}} \times \frac{V \text{ ml sol. extrac.}}{P \text{ g suelo}} \times \frac{1000 \text{ g suelo}}{1 \text{ Kg suelo}} = \text{ppm P suelo}$$

Los valores V' a y V varían en función del método empleado.

Método OLSEN-WATANABE

Si los volúmenes utilizados coinciden con los indicados en el método operatorio usual V'=50 ml a=10 ml V=100 ml el contenido del suelo en ppm será:

$$\text{ppm P suelo} = \frac{C \times 500}{P}$$

Método BRAY-KURZ

La dilución de a ml de la solución de extracción a un volumen V' ml no se tiene en cuenta ya que la misma dilución se realiza en los patrones. Si se utilizan los volúmenes indicados en el método operatorio V = 20 ml el contenido del suelo en ppm será:

$$\text{ppm P suelo} = \frac{C \times 20}{P}$$

Método BURRIEL-HERNANDO

Si se toman los valores indicados en el método operatorio usual V' = 25 ml; a = 20 ml; V = 250 ml; el contenido del suelo en ppm será:

$$\text{ppm P suelo} = \frac{C \times 312,5}{P}$$

Interpretación de resultados y discusión

En los criterios de interpretación es fundamental conocer el método empleado en el análisis ya que el resultado varía ampliamente según el extractante utilizado, por lo que deben referirse únicamente a aquel para el cual fueron propuestos.

CUADRO N°. 19.5 Determinación del fósforo asimilable.

CURVA DE CALIBRADO

PATRON ppm P	0						
LECTURA							

N°. orden	N°. registro	Peso muestra p (g)	Vol.sol.ext. V (ml)	Alicuota tomada a (ml)	Volumen final V' (ml)	Lectura Lm	Lm - LB	ppm P leídos en la curva calibrado C	CONTENIDO EN P (ppm)
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
17									
18									
19									
20									
STANDARD									
BLANCO									

A continuación se dan criterios de interpretación según diversos autores, si bien hay que destacar la dificultad real a la hora de interpretar los resultados de un análisis de fósforo asimilable.

Método Olsen-Watanabe.

Interpretación del P asimilable en función del cultivo.

En el cuadro n.º 19.6 se da la posible respuesta a un abonado fosfórico en función del cultivo y del contenido de P en el suelo (REISENAUER and *al.* 1971).

CUADRO N.º 19.6 Interpretación de suelos: P (OLSEN) ppm (REISENAUER and *al.* 1971)

CULTIVO	RESPUESTA AL ABONADO		
	Alta	Probable	Sin
- Alfalfa.	< 6	6 - 10	> 10
- Trigo y cebada.	< 6	6 - 12	> 12
- Maiz.	< 6	6 - 12	> 12
- Algodón.	< 5	5 - 8	> 8
- Lechuga.	< 15	15 - 25	> 25
- Pasto.	< 5	5 - 15	> 15
- Patatas.	< 12	12 - 25	> 25
- Sorgo.	< 4	4 - 7	> 7
- Remolacha.	< 5	5 - 12	> 12
- Tomate.	< 6	6 - 12	> 12
- Otros cultivos y hortalizas estación cálida.	< 5	5 - 9	> 9
- Otras hortalizas estación fría.	< 10	10 - 20	> 20
- Cultivos en suelos turbosos.	< 1		> 1

Interpretación del P asimilable en función de la textura del suelo y del cultivo.

Haciendo intervenir la clase textural del suelo a la hora de realizar la interpretación de un resultado de P asimilable se tienen los siguientes criterios (LOPEZ RITAS, 1978).

a) *Clases texturales.*

Las clases texturales se agrupan en dos grandes grupos (fig. n.º 19.3)

- *Grupo de suelos con texturas gruesas y medias.*

Este grupo engloba las clases texturales: Ar, ArFr, FrAr, Fr Ac Ar, Ac Ar, Fr, FrL y L.

- *Grupo de suelos con textura fina.*

Este grupo comprende las clases texturales: Ac, FrAc, AcL y FrAcL.

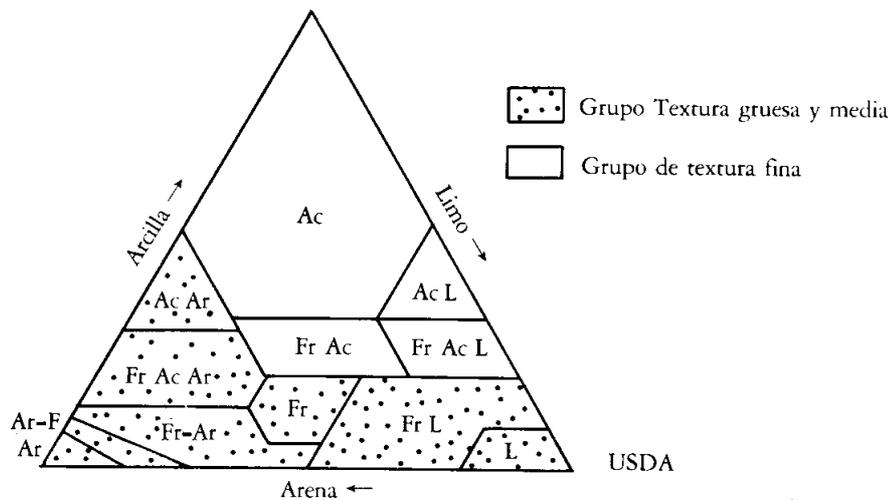


Fig. n.º 19.3 — Grupos de suelos para interpretación de resultados de P (OLSEN), (LOPEZ RITAS, 1978).

b) *Interpretación del P asimilable.*

En el cuadro nº 19.7 figuran los criterios de interpretación, en función del tipo de cultivo y de la clase textural.

CUADRO Nº 19.7 Interpretación de análisis de suelos: P (OLSEN) ppm (LOPEZ RITAS, 1978).

Cultivo Textura del suelo	Contenido en P (OLSEN) ppm				
	Muy bajo	Bajo	Medio	Alto	Muy alto
* Cereales, forrajes, patatas tardías, maíz S. text gruesa y media S. text fina	< 4 < 2	5 - 14 3 - 7	15 - 24 8 - 12	25 - 34 13 - 17	> 35 > 18
* Remolacha, patatas temp. frutales S. text gruesa y media S. text fina	< 8 < 5	9 - 18 6 - 10	19 - 36 11 - 20	37 - 72 21 - 40	> 72 > 41
* Cultivos intensivos. de hortalizas y ornamentales. S. text gruesa y media S. text fina	< 16 < 10	17 - 34 11 - 20	35 - 70 21 - 40	71 - 142 41 - 80	> 142 > 80

Plan de abonado fosfórico.

a) *Abonado de fondo.*

En el cuadro nº 19.8 se dan las necesidades de P (Kg/Ha) en el abonado de fondo en función de los niveles de P en el suelo (HERNANDEZ ABREU, 1975).

CUADRO Nº 19.8 Interpretación de análisis de suelos: Necesidades de P en abonado de fondo (HERNANDEZ ABREU, 1975).

Nivel en el suelo P (OLSEN) ppm	Necesidades Kg P/Ha
< 5	30
5 - 10	20
10 - 15	15
15 - 20	10
20 - 25	5
> 25	No se estima necesario

b) *Abonado de mantenimiento.*

En el cuadro 19.9 se da una orientación sobre las aportaciones a realizar en función del contenido de P en el suelo y de las extracciones (LAR Andalucía Oriental, 1975).

CUADRO N° 19.9 Interpretación de análisis de suelos. Abonado fosfórico (LAR Andalucía Oriental, 1975).

Suelos	Riqueza P (OLSEN) ppm	Aportación
Muy pobre	0 - 3	2 × extracciones, a ser posible de forma localizada en función del cultivo.
Pobre	3 - 5	2 × extracciones.
Normal	5 - 11	extracción + 10 - 20 %
Rico	11 - 20	sólo las extracciones
Muy rico	> 20	algo menos de la extracción, en algunos casos nada.

Método Bray

En el Cuadro n° 19.10 se recogen los criterios para interpretar los resultados del análisis del fósforo asimilable en suelos ácidos (BRAY).

CUADRO N° 19.10 Criterios de interpretación del fósforo asimilable extraído según la técnica de BRAY (BLACK, 1965).

Contenido en P (BRAY) ppm P	Nivel de P
$P < 3$	muy bajo
$3 < P < 7$	bajo
$7 < P < 20$	medio
$P > 20$	alto

Método Burriel-Hernando

En el cuadro n° 19.11 se indican los criterios a seguir para interpretar los resultados del análisis del fósforo asimilable extraído según la técnica de BURRIEL-HERNANDO.

CUADRO N° 19.11 Criterios de interpretación del fósforo asimilable extraído según la técnica de BURRIEL-HERNANDO.

NIVEL		EVALUACION
mgP ₂ O ₅ / 100 g suelo	ppm P	
< 5	< 21.8	muy bajo
5 - 10	21.8 - 43.6	bajo
10 - 15	43.6 - 65.4	medio a bajo
15 - 20	65.4 - 87.2	medio
20 - 25	87.2 - 109.0	medio a alto
25 - 30	109.0 - 130.8	alto
> 30	> 130.8	muy alto

Ejercicios de tutoría

- 1.- Calcular los productos de solubilidad del fosfato cálcico y del carbonato cálcico y en base a ellos explicar qué reacciones tienen lugar en el método Olsen.
- 2.- ¿Qué movilidad tiene el fósforo en el suelo y qué riesgo de contaminación de acuíferos existe?
- 3.- ¿Cuál será el comportamiento del fósforo en suelos Typic Natrustalf?
- 4.- Un laboratorio remite los resultados del análisis del fósforo asimilable sin indicar el método de extracción utilizado. ¿Se podrán interpretar y utilizar dichos resultados?
- 5.- ¿En qué otras formas puede encontrarse el fósforo en el suelo, además de la «asimilable»? ¿Qué importancia tienen dichas fracciones en la nutrición de las plantas?
- 6.- La adsorción de fosfatos en determinados suelos puede llegar a crear problemas para las plantas, ¿en qué suelos y en qué forma podría disminuir dicha adsorción?
- 7.- Indicar cómo puede verse afectado el resultado del análisis de fósforo asimilable por el método Olsen en el caso de un suelo en cuyo cultivo se realizaron tratamientos con productos arsenicales.
- 8.- Para predecir las disponibilidades potenciales de fósforo podría analizarse el fósforo orgánico, el fósforo total, el fósforo inorgánico, etc. ¿Cuál de estas formas dará mejor información al respecto y por qué?

Bibliografía

- BLACK, C.A. and *al.* (1965): «*Methods of Soil Analysis Part 2*» American Society of Agronomy, Inc., Publisher Madison.
- BURRIEL, F. y V. HERNANDO (1947): «*Nuevo método para determinar el fósforo asimilable en los suelos*». Anl. Edafología y Fisol. Veg. 9: 611-622.
- CAHOON, G.A. et *al.* (1974): «*Handbook on references methods for soil testing*». The Council on Soil Testing and Plant Analysis. Athens. Georgia, 101 pp.
- Comisión Oficial de Métodos de Análisis de Suelos (1976): «*Fósforo soluble en bicarbonato sódico*». Ministerio de Agricultura. España.
- DIEZ, J.A., C. CADAHIA, A. GARATE y E. REVILLA (1985): «*Estudio de la dinámica de nutrientes mediante electroultrafiltración como base de la fertilización*». Inst. de Edafología y Biol. Veg. C.S.I.C. Madrid.
- Grupo de Trabajo de Normalización de Métodos Analíticos (1982): «*Determinaciones Analíticas en suelos. Normalización de Métodos III. Fósforo asimilable*». Anales de Edafología y Agrobiología. XLI, 7-8: 1331-1344.
- HERNANDEZ ABREU, J.M. (1975): «*Seminario sobre interpretación de análisis químico de suelos*» 46 pp. C.R.E.A. Tarancote.
- HERNANDO, V. (1985): «*Determination of assimilable phosphorus in soils*». Curso Internacional de Fertilidad de Suelos. Madrid.
- HERNANDO, V. (1985): Comunicación personal.
- HERNANDO, V. and J.A. DIEZ (1975): «*Comparative study of techniques to evaluate potentially soluble phosphorus in soils, in relation to that uptaked by raygrass*». Agrochimica XIX, 3-4: 211-223.
- JACKSON, M.L. (1965): «*Soil Chemical Analysis*». Prentice-Hall, Inc. Sixth printing, 1970 by the author, Department of Soil Science, University of Wisconsin, Madison, Wisc. 498 pp.
- LOPEZ RITAS, J. et *al.* (1978): «*El diagnóstico de suelos y plantas*». 337 pp. Ed. Mundi Prens.
- OLSEN, S.R., C.V. COLE, S. WATANABE and L.A. DEAN (1954): «*Estimation of available phosphorus on soils by extraction with sodium bicarbonate*». USDA. Cir. N° 939.
- OLSEN, S.R. and L.A. DEAN (1965): «*Phosphorous*» in «*Methods of Soil Science*» BLACK, C.A. ed. Amer. Soc. of Agronomy, Madison Wisc.
- REISENAUER, H.M. and *al.* (1971): «*Soil Test Interpretive Guides*» in Proceeding of Statewide Conference on Soil and Tissue Testing University of California.
- SAIZ DEL RIO, J.F. y E. BORNEMISZA (1961): «*Análisis químico de suelos*». Centro Trop. de Inv. y Enseñanza. Turrialba, Costa Rica, 107 pp.
- WATANABE, F.S. and S.R. OLSEN (1965): «*Test of an ascorbic acid method for determining phosphorus in water and NaHCO₃ extracts from soil*». Soils Sc. Soc. Amer. Proc. (29): 677-678.

Objetivo

Tal como se ha indicado en la introducción general, el objetivo de esta técnica reside en determinar una cantidad de potasio directamente proporcional a la que absorben las plantas durante la estación de crecimiento.

Fundamento

Principio del método.

El potasio asimilable se determina clásicamente utilizando como extractante una solución de una sal neutra, el acetato amónico 1N a pH 7.0. Este método, adecuado para cualquier categoría de suelos, obliga a una extracción por separado para el fósforo. Con una extracción de este tipo se determina el potasio que existe en la solución del suelo y el que ocupa las sedes de intercambio.

El potasio extraído se determina por fotometría de llama, o por absorción atómica, análogamente al sodio (T. 13). Este método es el adoptado como oficial en España y es el más generalmente utilizado a nivel mundial.

Rango y sensibilidad.

El rango de trabajo depende de las características del equipo, sin embargo puede ampliarse realizando las oportunas diluciones. La sensibilidad depende igualmente del fotómetro de llama o del equipo de absorción atómica que se emplee. La repetibilidad del análisis en una misma muestra da coeficientes de variación del 5 al 10 % con contenidos medios de potasio (CAHOON et *al.* 1974).

Principales causas de error e interferencias.

En el cuadro n°. 20.1 se indican las principales causas de error e interferencias, así como la forma de evitarlas.

CUADRO N°. 20.1 Principales causas de error e interferencias en la determinación del K asimilable por fotometría de llama.

PRINCIPALES CAUSAS DE ERROR E INTERFERENCIAS	OBSERVACIONES
1. Estado de humedad de la muestra: retrogradación de iones K^+ por secado de la muestra.	1. La extracción debe realizarse con la muestra en estado húmedo, sin embargo esto representa un inconveniente grande en el manejo de las muestras en análisis de rutina.
2. Interferencias de ionización: el efecto de la ionización consiste en una disminución del número de átomos neutros que son los que intervienen en la emisión.	2. Añadir un elemento fácilmente ionizable (p.e. litio) que libere gran número de electrones que impidan la ionización del elemento a analizar.

Tendencias actuales.

La automatización de esta técnica se centra en organizar las extracciones para que se puedan realizar en serie. Las diluciones pueden facilitarse con el empleo de diluidores automáticos contrastados.

Las lecturas en equipos con muestreadores automáticos y salidas a impresora o bien a ordenador permiten alcanzar una elevada capacidad de análisis.

Equipo, instalaciones y material

Equipo e instalaciones.

En el cuadro n°. 20.2 se indica el equipo necesario. En cuanto a instalaciones son necesarias las indicadas en la determinación del sodio. (T. 13).

Material.

En el cuadro n°. 20.2 se indica el material necesario, así como las posibles alternativas.

Reactivos.

En el cuadro n°. 20.3 figuran los reactivos necesarios.

CUADRO N°. 20.2 Equipo y material necesario para la determinación del K asimilable por fotometría de llama.

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
1. Equipo general. 1. Granatario con precisión de ± 0.01 g. 2. Estufa con regulación de temperatura. 3. Desecador. 4. Agitador y núcleo magnético. 5. pH-metro	

EQUIPO Y MATERIAL PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	MATERIAL ALTERNATIVO
<p>▷ B. Equipo específico</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Fotómetro de llama. 2. Montaje de barras para realizar la percolación en serie. <p>C. Material para realizar el análisis.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Espátula. 2. Columna de percolación. 3. Varilla de vidrio de longitud suficiente para atravesar la ampolla de solución madre. 4. Matraz aforado de 1000 ml. 5. Vaso de precipitado de 250 ml. 6. Embudos de vidrio de unos 6 cm de Ø y vastago corto. 7. Matraces aforados. 8. Pipetas de doble enrase. <p>D. Material para preparar los reactivos.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Matraz aforado de 1000 ml. 2. Vaso de precipitado de 1000 ml. 3. Probeta de 100 ml. 4. Matraz aforado de 100 ml. 5. Vaso de precipitado de 150 ml. 6. Embudo de vidrio de 6 cm de Ø. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Espectrofotómetro de absorción atómica con posibilidad de trabajos en emisión o bien fotómetros de llama con posibilidad de trabajar en flujo continuo. 2. Centrífuga capaz de trabajar con vasos de 100 ml. 3. Si la solución madre se prepara a partir de una sal de potasio: <ul style="list-style-type: none"> - cristalizador. - vaso de precipitado de 100 ml. - embudo de vidrio de unos 6 cm de Ø. 5. Puede servir un vaso de precipitado de distinta capacidad. 7. Generalmente de 100 ml 8. Generalmente de 1; 5; 10; 20 y 25 ml.

CUADRO N°. 20.3 Reactivos para la determinación del K asimilable por fotometría de llama.

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>A. Extracción del K asimilable.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Acetato amónico 1 N pH = 7.0 <ul style="list-style-type: none"> - En un vaso de precipitado de 1000 ml poner aproximadamente 600 ml de agua desmineralizada. - Añadir 57 ml de ácido acético concentrado. - Añadir 68 ml de hidróxido amónico concentrado. - Ajustar el pH a 7.0 - Añadir agua desmineralizada. c.s.p. 1000 ml. <p>B. Determinación del K asimilable.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Solución madre de 1000 ppm de K Diluir a 1000 ml una ampolla preparada que contenga 1 g de K⁺ 	<ul style="list-style-type: none"> - Añadir más hidróxido amónico si el pH < 7 o más ácido acético si el pH > 7. <ol style="list-style-type: none"> 1. Esta solución madre se puede preparar a partir de una sal de potasio, en el siguiente orden: <ul style="list-style-type: none"> - pesar en cristalizador del orden de 3 g de KCl p.a. - secar en estufa a 105 °C - dejar enfriar en desecador. - pesar en un vaso de precipitado 1.9102 g de K Cl seco.

REACTIVOS PARA EL METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>▷</p> <p>2. Solución madre de 100 ppm de K⁺. Preparada en el siguiente orden:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Verter en un vaso más de 10 ml de solución madre de 1000 ppm medida con la graduación del propio vaso. - Pasar a matraz aforado de 100 ml con pipeta de doble enrase, 10 ml de la solución. Añadir agua desmineralizada. c.s.p. 100 ml y homogeneizar. <p>3. Solución madre de 10 ppm de K⁺.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Tomar con pipeta de doble enrase, 10 ml de la solución madre de 100 ppm. - Pasar a matraz aforado de 100 ml. - Añadir agua desmineralizada. c.s.p. 100 ml homogeneizar. <p>4. Solución de LiCl 2.5 N</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pesar 10.6 g de LiCl p.a. - Disolver en un vaso con unos 75 ml de agua desmineralizada. - Pasar cuantitativamente a un matraz aforado de 100 ml. - Dejar enfriar. - Añadir agua desmineralizada. c.s.p. 100 ml, homogeneizar. 	<ul style="list-style-type: none"> - disolver con agua desmineralizada. - pasar cuantitativamente a un matraz aforado de 1000 ml. - añadir agua desmineralizada. c.s.p. 1000 ml. <p>Debe evitarse contaminar la solución madre.</p> <p>Hay desprendimiento de calor, por lo que antes de enrasar habrá que dejar enfriar el matraz.</p>

Método operatorio

En el cuadro n.º 20.4 se indica el método operatorio a seguir. Se debe haber estudiado detenidamente el Manual de Instrucciones del equipo con el cual se va a realizar la medida, ya que cada equipo de fotometría de llama presenta especificaciones particulares en cuanto a su manejo.

Escala de patrones.

Se preparará la siguiente escala de patrones: 0; 0.5; 1.0; 2.0; 5.0; 10.0 ppm de K⁺. Se debe añadir litio para evitar las interferencias de ionización (ver T. 13 preparación de patrones de sodio).

Dilución de los extractos obtenidos con NH₄AcO.

La dilución del extracto tiene por finalidad proporcionar una solución cuya concentración se encuentre dentro de la escala de patrones preparados. Generalmente una dilución de 25 ml del extracto con agua desmineralizada hasta un volumen de 100 ml suele ser adecuada.

CUADRO N°. 20.4 Método operatorio para la determinación del potasio asimilable por fotometría de llama.

METODO OPERATORIO USUAL	ALTERNATIVAS
<p>A. Preparación de la columna de percolación.</p> <ol style="list-style-type: none"> Preparar la columna de percolación de la siguiente manera: <ul style="list-style-type: none"> Cerrar la llave de la columna. Poner lana de vidrio prensándola con una varilla de vidrio. Añadir 5 g de arena de mar lavada a los ácidos. Añadir 5 g de tierra pesada en granatario. Preparar un ensayo en blanco procediendo de forma análoga a 1 pero sin añadir tierra. <p>B. Extracción del K asimilable.</p> <ol style="list-style-type: none"> Una vez instalada la columna en el montaje de percolación y teniendo la llave cerrada, añadir acetato amónico 1N pH 7.0 hasta llenarla. Instalar debajo de la columna un matraz aforado de 100 ml de manera que el vástago de la columna quede dentro de la boca del matraz. Dejar durante una noche para que pueda tener lugar el intercambio. Al día siguiente percolar lentamente (añadiendo NH_4AcO cuando sea necesario) hasta que la última gota enrase el matraz aforado de 100 ml. La operación de percolación debe durar 2-3 horas. Tapar el matraz y homogeneizar su contenido (P_1). <p>C. Preparación de patrones.</p> <p>Preparar una escala de patrones de: 0; 0.5; 1.0; 2.0; 5.0; y 10.0 ppm de K^+ (ver T. 13).</p> <p>D. Dilución de los extractos.</p> <ol style="list-style-type: none"> Tomar con pipeta de doble enrase, una alícuota de 25 ml de extracto. Añadir 1 ml de LiCl 2.5 N Añadir agua desmineralizada c.s.p. 100 cc. Tapar y homogeneizar su contenido. <p>E. Medida del potasio.</p> <ol style="list-style-type: none"> Proceder de forma análoga a la medida del sodio soluble (ver T. 13). Anotar las lecturas en un impreso del tipo que se muestra en el cuadro n°. 20.5. 	<ol style="list-style-type: none"> Alternativamente la extracción puede realizarse por agitación con 25 ml de solución de acetato amónico y centrifugación para recuperar el sobrenadante. Repetir 3 veces y enrasar a 100 ml con la misma solución. <ul style="list-style-type: none"> el empleo de una arena de mar no suficientemente lavada puede provocar problemas de interferencias. <p>Si la boca del matraz es demasiado estrecha interponer entre la columna y el matraz un embudo de vidrio de $\varnothing = 6$ cm.</p> <ol style="list-style-type: none"> Generalmente una alícuota de 25 ml es adecuada. En función de los contenidos en K^+, puede ser necesario variar esta cantidad.

Cálculos y expresión de resultados

En el cuadro n°. 20.5 figura un modelo de impreso para anotar los resultados en el que:

- P = peso de muestra (normalmente 5 g)
- V_1 = volumen de percolación (100 ml)
- a = alícuota (25 ml)
- V_2 = volumen final (100 ml)
- L = Lectura obtenida

CUADRO N°. 20.5 Determinación del K⁺ asimilable por la técnica de emisión.

CURVA DE CALIBRADO

PATRON ppm K	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
LECTURA						

Nº. orden	Nº. registro	peso P (g)	Vol. percol V ₁ (ml)	Alicuota a (ml)	Vol. final V ₂ (ml)	Lecturas L	L - L _B	ppm K en la curva calibrado	CONTENIDO DE K ppm
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									
13									
14									
15									
16									
17									
18									
19									
20									
STANDARD									
BLANCO									

Departamento de Edafología, E.T.S.I.A. Lleida.

Una vez construida la curva de calibrado (ver T. 13) descontar de L la lectura que se haya obtenido con el ensayo en blanco y entrar con $L-L_B$ en dicha curva para obtener la concentración C que hay en V_2 .

El contenido en K^+ asimilable (ppm de K^+) viene dado por:

$$C \frac{\text{mg } K^+}{1000 \text{ ml}} \times \frac{V_2 \text{ ml}}{a \text{ ml}} \times \frac{V_1 \text{ ml}}{P \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ Kg}} = \frac{C \times V_2 \times V_1}{a \times P}$$

Si $V_1 = 100 \text{ ml}$ $V_2 = 100 \text{ ml}$ $a = 25 \text{ ml}$ y $P = 5 \text{ g}$, el cálculo se reduce a:

$$K^+ \text{ asimilable} = C \times 80 \text{ ppm.}$$

Interpretación de resultados y discusión

A continuación se indican algunos criterios de interpretación propuestos por diversos autores.

Interpretación del K^+ asimilable en función del cultivo.

En el Cuadro n.º 20.6 se da en función del cultivo y del contenido en K^+ asimilable del suelo la posible respuesta a un abonado potásico. (REISENAUER and *al.* 1971).

CUADRO N.º 20.6. Interpretación de análisis de suelos: Potasio extraído con NH_4OAc 1N pH 7.0 (ppm K^+): respuesta probable según el contenido en el suelo y el cultivo. (REISENAUER and *al.* 1971)

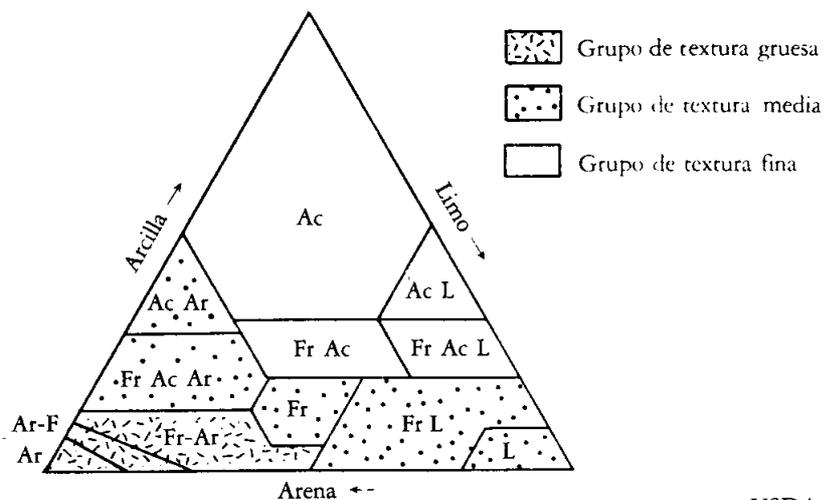
CULTIVO	Respuesta al abonado		
	Alta	Probable	Sin
Alfalfa	< 50 ppm	50- 80	> 80
Trigo y cebada	< 40	40- 60	> 60
Maíz	< 50	50-80	> 80
Algodón (S. Fr -Ar)	< 40	40- 80	> 80
(S. Ac y FrAc)	< 60	60-100	> 100
Lechuga	< 50	50- 80	> 80
Pasto	< 40	40- 60	> 60
Patatas	< 100	100-150	> 150
Sorgo	< 40	40- 60	> 60
Remolacha	< 40	40- 70	> 70
Tomate	< 50	50- 80	> 80
Otros cultivos y hort. estación cálida.	< 50	50- 70	> 70
Otras hortalizas estación fría.	< 50	50- 80	> 80

Interpretación del K^+ asimilable en función de la textura del suelo y del cultivo.

Para realizar la interpretación del análisis de K^+ asimilable haciendo intervenir, además del cultivo, la clase textural del suelo (LOPEZ RITAS, 1978) se establecen 3 grandes grupos de suelos (figura n.º 20.1).

En el Cuadro n.º 20.7 para cada uno de los 3 grupos establecidos y en función del cultivo se da la interpretación de los resultados.

Fig. 20.1.
Interpretación
análisis de suelos:
Grupos de suelos
para interpretación
de resultados de K⁺.



USDA

CUADRO N.º 20.7. Interpretación de análisis de suelos: Niveles de potasio extraído con (AcONH₄) 1 N pH 7.0 (LOPEZ RITAS, 1978).

Cultivo y textura suelo	Contenido en K (AcONH ₄) ppm				
	Muy bajo	Bajo	Medio	Alto	Muy alto
* Pastos, cereales, cultivo seco S. text. gruesa	< 20	21-40	41-80	81-160	> 161
S. text. media	< 30	31-60	61-120	121-240	> 241
S. text. fina	< 40	41-80	81-160	161-320	> 321
* Remolacha, forr., patatas tardías; maíz regadío					
S. text. gruesa	< 30	31-60	61-120	121-240	> 241
S. text. media	< 45	46-90	91-180	181-360	> 361
S. text. fina	< 60	61-120	121-240	241-480	> 481
* Remolacha azúc., patatas temp., frutales					
S. text. gruesa	< 40	41-80	81-160	161-320	> 321
S. text. media	< 60	61-120	121-240	241-480	> 481
S. text. fina	< 80	81-160	161-320	321-640	> 641
* Cultivos intensivos. hortal. y ornamentales					
S. text. gruesa	< 50	51-100	101-200	201-400	> 400
S. text. media	< 75	76-150	151-300	301-600	> 600
S. text. fina	< 100	101-200	201-400	401-800	> 800

Abonado potásico.

En el Cuadro n.º. 20.8 se da una orientación sobre las aportaciones a llevar a cabo de acuerdo con los valores obtenidos en el análisis (LAR, Andalucía Occidental, 1975).

CUADRO N°. 20.8 Interpretación de análisis de suelos: Abonado potásico. Niveles y recomendaciones de abonado. (LAR Andalucía Occidental, 1975).

Niveles	Riqueza K ⁺ (AcONH ₄) ppm	Aportación
Muy bajo	< 125	Extracción + 50%
Bajo	125-190	Extracción + 40%
Ligeramente bajo	190-220	Extracción + 20%
Normal	220-250	Extracción
Ligeramente alto	250-300	50-75% Extracción
Alto	> 300	25-50% Extracción

Ejercicios de tutoría

1. La utilización de la textura del suelo en la interpretación de los niveles de potasio se basa en las relaciones existentes entre esta propiedad y otras del suelo. ¿Cuáles?. ¿Qué crítica puede realizarse a este enfoque?.
2. Justificar por qué se utiliza el acetato amónico como extractante. ¿Qué otros elementos podrían determinarse en el mismo extracto?.
3. Calcular el peso de sulfato potásico p.a. necesario para preparar una solución madre de 1000 ppm de K⁺.
4. En la interpretación de resultados según los criterios propuestos por diversos autores PEEVY (1976), REISENAUER et al. (1971), LOPEZ RITAS (1978) muy posiblemente se llegará a resultados dispares. Justifique por qué.
5. ¿Cuál es el papel del cloruro de litio en la determinación del potasio asimilable?.

Bibliografía

- BACH, R. et al. (1979): «Potassium Research - Review and Trends». 499 pp. Proceedings of the 11th Congress of International Potash Institute. Bern.
- BISWAS, T.D. ed. (1976): «Potassium in soils, crops and fertilizers». Bull. Indian. Soc. Soil Sc. 10: 1-345.
- ESTEBAN, E. y AGUILAR, A. (1976): «Análisis foliar en cultivos hortícolas». 4th International Colloquium on the Control of Plant Nutrition. Gent. Vol. I 219-227.
- HERNANDEZ ABREU, J.M.: «Seminario sobre interpretación de análisis químico del suelo». C.R. Extensión Agraria. Canarias. 46 pp.
- KITCHEN, H.B. (1948): «Diagnostic Techniques for Soils and Crops». The American Potash Institute.
- LABORATORIO AGRARIO REGIONAL DE GALICIA. Curso de actualización técnica sobre «Interpretación de análisis de suelos y normas de fertilización». Difusión restringida.
- PECK, T., and S.W. MELSTED, (1973): «Field Sampling for Soil Testing». Soil Testing and Plant Analysis. 67-75.
- PEEVY, W.J. (1975): «Soil Test Results and Their Use in Making fertilizer and lime recommendations». Bull. Louisiana. 15 pp.
- PORTA, J. (1976): «Informe sobre la Station Agronomique de l'Institut National de la Recherche Agronomique et de la Chambre d'Agriculture del Departement de l'Aisne» (Francia). Difusión Restringida.
- REISENAUER, H.M. and J. QUICK, (1971): «Soil Test Interpretative Guides». Proceedings of Statewide Conference, California: 96-102.
- SPURWAY, C.H. (1932): «Soil testing. A practical system of soil diagnosis». Michigan Agr. Exp. Sta. Bull. 132.
- TAMES, C.: «Métodos rápidos semicuantitativos para la caracterización de los suelos con fines agrícolas». I.N.I.A. Ministerio de Agricultura.
- TAMES, C. (1970): «Orientaciones para la fertilización y enmienda de los suelos». E.T.S.I.A. Madrid. 14 pp.
- WALSH, L.M. and J.D. BEATON (1973): «Soil Testing and plant analysis». Soil Science Soc. Amer. Madion. W.D.



**EXPERIMENTOS
EN EDAFOLOGIA**

VI

1. Fertilidad física del suelo

Introducción

Hay cuatro factores que son preponderantes en la determinación de la fertilidad física de un suelo, la resistencia mecánica ofrecida a la penetración de las raíces, el agua, la aeración y la temperatura del suelo. El experimento se propone estudiar la influencia de la compactación en el desarrollo radicular.

En ese apartado se debe hacer una discusión del estado de conocimiento sobre el tema en la bibliografía consultada y se exponen los objetivos del trabajo.

Material y método

Mezclar arena con una pequeña cantidad de un abono complejo, cuya cantidad deberá calcularse para conseguir una concentración adecuada en la mezcla. Rellenar una columna con la mitad del total de la arena que se introducirá en sucesivas fracciones, cada una de las cuales se compactará una vez dentro de la columna. Acabar de rellenar con el resto de la arena, que se introduce de una vez y no se compacta.

Hacer tres repeticiones y preparar además tres columnas con arena sin compactar. Colocar en la parte superior de cada columna una plántula de maíz.

Resultados

Estudiar el desarrollo de las raíces de maíz en los dos tipos de columnas. En el apartado de resultados se recogen los hechos y medidas, evitando mezclarlos con cualquier valoración o interpretación.

Discusión de los resultados y conclusiones

Justificar la manera como se ha procedido. Interpretar los resultados de acuerdo con la bibliografía consultada y las explicaciones correspondientes a la parte de Física de Suelos. Sacar las conclusiones que se crean oportunas y redactar el trabajo.

Bibliografía suscita

- KIRKHAM, D. (1974): «*Soil Physics and Soil Fertility*». Bull. des Rech. Agron. de Gembloux. Hors Serie: 60-85.
- RUSSELL, R.S. and M.J. GOSS, (1971): «*Physical aspects of soil fertility. The response of roots to mechanical impedance*». Neth. J. agric. Sci. 22: 305-318.
- TAYLOR, H.M. and RATLIFF (1969): «*Root elongation rates of cotton and peanuts as a function of soil strength and soil water content*». Soil Sci. 108: 113-119.
- ZIMMERMAN, R.P. and L.T. KARDOS, (1961): «*Effect of bulk density on root growth*». Soil Sci. 91: 280-288.

2. Capacidad de intercambio catiónico: Movimiento de productos fitosanitarios en el suelo

Introducción

El movimiento de productos fitosanitarios o de sus productos de degradación en el suelo, depende principalmente de la naturaleza del producto y de las características del complejo de intercambio iónico del suelo.

Material y método

Preparar doce columnas de unos treinta cm de longitud y unos cinco cm de diámetro, cortadas en dos trozos a lo largo. Cerrar el extremo de la columna con una tela de malla. Rellenar un grupo de cuatro columnas con arena, otro con muestra procedente de epipediación y otro de un endopediación argílico. Aplicar el producto fitosanitario cuyo movimiento se pretende estudiar, dejando tres columnas como testigo. Regar cada una de las columnas con la misma cantidad de agua. Desmontar la columna y abrirla sin que se altere la columna del suelo. Sembrar cada columna.

Resultados

Estudiar la nascencia (plantas nacidas, altura, peso seco, etc) en función de la distancia a la superficie inicial de la columna.

Discusión de los resultados y conclusiones

Justificar la manera como se ha procedido. Interpretar los resultados en función del suelo y del producto empleado. Redactar el trabajo.

Bibliografía suscita

BOLT, G.H. (1967): «*Cation exchange equation used in soil science*». Neth. J. Agric. Sci. 15, 81.

BOLT, G.H. and M.G.M. BRUGGENWERT, (1976): «*Soil Chemistry*», 281 pp. Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam.

CARBONERO, P. y F. GARCIA OLMEDO, (1973): «*Química biológica de los productos fitosanitarios*». Monografía 25 E.T.S.I.A. Madrid.

3. Adsorción de aniones

Introducción

La adsorción de fosfatos en un suelo es función de las características de éste como cambiador y de los aniones presentes en la solución del suelo, entre otros factores.

Material y métodos

Pesar una misma cantidad de muestras distintas y de carbón activo. Añadir soluciones de concentraciones crecientes de ión fosfato y agitar durante seis horas en agitador rotativo. Determinar la concentración residual de fósforo en la solución exterior en equilibrio.

Resultados

Construir las correspondientes isotermas de adsorción de Freundlich. Calcular las constantes K y n .

Discusión de los resultados y conclusiones

Estudiar la influencia del cambiador en las cantidades adsorbidas, suponiendo constante la temperatura. Redactar el trabajo.

Bibliografía sucinta

BOLT, G.H. and M.G.M. BRUGGENWERT, (1976): «*Soil Chemistry*», 281 pp. Elsevier Sc. Publ. Co. Amsterdam.

FASSBENDER, H.W. (1966): «*La adsorción de fosfatos en suelos fuertemente ácidos y su evaluación usando la isoterma de Langmuir*». *Fitotecnica Latinoamericana*, 3: 203-214.

FASSBENDER, H.W. (1975): «*Química de Suelos*», 398 pp. I.I.C.A.

4. Poder tampón del suelo

Introducción

El objeto del presente experimento es estudiar y comparar el poder tampón de distintos suelos que difieren en sus porcentajes de arcilla, materia orgánica, o en la mineralogía de arcillas.

Material y método

Pesar una cantidad de suelo, añadirle agua desmineralizada en la relación 1: 2.5. Obtener los puntos de las curvas de neutralización utilizando ácido clorhídrico N/10 e hidróxido sódico N/10 y auxiliándose con el pH-metro una vez equilibrada la solución después de añadir el ácido o la base. Hacer tres repeticiones y un blanco con agua.

Resultados

Construir cada una de las curvas de neutralización. Calcular los índices de amortiguación de VAN SLYKE.

Discusión de los resultados y conclusiones

Discutir la forma de la curva según el cambiador que se halle presente. Redactar el trabajo.

Bibliografía sucinta

BRUCKERT, (1971): «C. 4 *Pédologie*.» Fac. des Sciences de Nancy.

GUITIAN, F y T. CARBALLAS, (1976): «*Técnicas de análisis de suelos*», 288 pp. Editorial Pico Sacro. Santiago de Compostela.

GUITIAN, F. y M. MUÑOZ TABOADELA, (1957): «*El encalado de los suelos de zona húmeda*». Anales de Edafología y Fisiología Vegetal: 1017-1097.

5. Temperatura del suelo

Introducción

El perfil de temperaturas en el suelo viene influenciado por el flujo de calor en profundidad para una misma radiación incidente. La ley de Fourier permite determinar el flujo de calor (dq) por unidad de superficie, A , y de tiempo, dt , para un gradiente de temperatura dado:

$$dq = -\lambda \frac{\delta t}{\delta x} \cdot A \cdot dt$$

El coeficiente de transporte o conductividad térmica, λ , depende de la naturaleza del suelo (composición mineral y contenido de materia orgánica) y del estado de humedad.

Con este experimento se pretende estudiar la influencia de algunos de estos factores de control de la temperatura del suelo sobre la conductividad térmica y la capacidad calorífica.

Material y método

Cuatro columnas de P.V.C. de 30 cm de longitud y 6 cm de diámetro selladas por uno de sus extremos, dejando un pequeño orificio de drenaje en dos de ellas. Se perforan las columnas a 5, 10, 15 y 25 cm; se recubren con papel de aluminio que actuará como aislante.

En cada perforación se instala un termómetro de mercurio de 0 - 50° C que ajusta por medio de un tapón de goma. Si se dispone de termistores se utilizarán estos en lugar de los termómetros.

Dos muestras de suelo, una con elevado contenido de arena cuarzosa y otra con elevado contenido de arcilla. Se rellenan, lo más uniformemente posible, dos columnas con cada muestra; aquellas que tienen orificio de drenaje se humedecen hasta saturación. Se instalan las columnas bajo la acción de una lámpara de infrarrojos recubriéndolas con un disco o placa de cobre.

Resultados

Realizar lecturas de temperatura del aire a 20 cm por encima de la superficie del suelo y a cada profundidad a lo largo del tiempo, contando en minutos a partir del momento en que se aporta calor.

Los resultados se presentarán en forma de Cuadro y en forma gráfica: tiempo - profundidad; tiempo - temperatura; tautócronas (temperatura - profundidad).

Discusión de resultados y conclusión

Discutir la forma de las diferentes gráficas, interpretando qué ocurre con la capacidad calorífica y la conductividad térmica en cada caso. Redactar el trabajo.

Bibliografía sucinta

- BARBARICK, S.A. (1981): «*A soil temperature demonstration*». J. of Agronomic Education: 76-80.
BLAKE, C.D. Editor. (1967): «*Fundamentals of Modern Agriculture*». 497 pp. Sydney University Press.
HANKS, R.J. and G.L. ASHCROFT. (1980): «*Applied Soil Physics*». 159 pp. Springer - Verlag. Berlin.

6. Movimiento de sales en el suelo: Caso del sulfato sódico

Introducción

El movimiento del agua en el suelo provoca la traslocación de sales solubles disueltas en el agua. Hay dos flujos de sales especialmente importantes, uno descendente al aportar agua al suelo por medio del riego o de las precipitaciones; y otro, ascendente al aumentar el potencial negativo del agua en la superficie del suelo, a medida que el agua se evapora.

Sales como el cloruro sódico, sulfato sódico, cloruro magnésico, sulfato magnésico, etc, son frecuentes en suelos afectados por la salinidad y su distribución a lo largo del perfil se ve influenciada por el movimiento del agua.

Con este experimento se pretende estudiar la influencia de la temperatura en el movimiento de algunas de estas sales en el suelo, concretamente del sulfato sódico. Esta sal tiene una solubilidad que disminuye considerablemente al hacerlo la temperatura.

Se pretende extraer conclusiones con el fin de orientar las técnicas de mejora a emplear en suelos que contengan sulfato sódico. El experimento puede servir igualmente para comparar el comportamiento de diferentes sales.

Material y métodos

Seis columnas de P.V.C. de 30 cm de longitud y 6 cm de diámetro, serradas longitudinalmente y vueltas a recomponer con un cemento que evite fugas y permita abrir longitudinalmente las columnas una vez finalizada la primera parte del experimento.

Colocar una malla para cerrar la columna por su parte inferior. Preparar tierra libre de sulfatos y tamizada a 2 mm a la que se añadirá sulfato sódico de forma que después de la mezcla el contenido de sulfato sódico sea de un 10%. Llenar las seis columnas. Tres de ellas se instalarán en una cámara a baja temperatura, unos 4 °C y las otras tres a 25 °C.

Sistemáticamente se procederá a regar las columnas para que se produzca drenaje. Se recogerán las aguas de percolación para analizar sulfatos y sodio. El experimento se prolongará a lo largo de un mes. Pasado este tiempo se abrirán las columnas cuidando de no perturbarlas y se analizarán tomando muestras a diferentes profundidades. Se analizarán igualmente los sulfatos y el sodio.

Resultados

Se controlará la temperatura a lo largo del experimento. Los resultados de sulfatos y sodio percolados se presentarán en forma de Cuadros y de gráfica, tiempo - sulfatos lavados, tiempo - sodio lavado. Igualmente se representará la distribución de sulfatos y sodio en función de la profundidad de muestreo en la columna. Se hará el correspondiente tratamiento estadístico de los resultados de cada grupo de tres repeticiones.

Discusión de resultados y conclusión

Discutir la forma de las diferentes gráficas interpretando el comportamiento del sulfato sódico en el suelo en función de la temperatura. Redactar el trabajo.

Bibliografía suscita

BONNET, J. (1960): «*Edafología de los suelos salinos y sódicos*», 337 pp. Estación Experimental Agrícola. Univ. de Puerto Rico.

KOVDA et al. (1967): «*Irrigation and drainage of arids lands in relation to salinity and alkalinity*», 663 pp. FAO/UNESCO.

RICHARDS, L.A. et al. (1954, 1969): «*Saline and alkali soils*», 160 pp. USDA.

Índice temático

A

acidez real o actual 38, 41
acidimetría 176
ácido carmínico 216
adsorción de aniones 99, 269
agregados 17, 19
agua de cristalización 32, 106
aguas de riego 181, 222, 224, 225, 226
alcalinización 89
alios 28
alún férrico 188
anaranjado de metilo 177, 178
anhidrita 205
azometina -H 216, 220

B

balance húmico 67
bicarbonatos solubles 175, 180, 181
bloqueo de nutrientes 69
boro adsorbido 214
boro disponible en el suelo 213, 222, 226
boro en las redes cristalinas 214
boro soluble 214
Bray Kurz, método de 237, 238, 242, 245,
247, 251
Burriel-Hernando, método de 237, 238,
240, 243, 246, 247, 251

C

caliza activa 69, 77, 78, 82, 83, 84, 85, 86
cálcico, horizonte 69, 74
calcímetro 69, 70, 71, 72, 73, 74, 78, 79, 82
calcio soluble 149
capacidad de intercambio catiónico 267
carácter psammítico 125
carbonato cálcico equivalente 69
carbonato sódico residual 181
carbonatos solubles 175, 181
carbonatos totales 19, 74, 97
carbono orgánico 59, 61
carbono total del suelo 59
cationes en redes cristalinas 132
cationes fijados 132
cationes intercambiables 132
cationes solubles 132
célula de conductividad 51, 53
ciclo biogeoquímico 231
ciclo biogeoquímico del boro 215
clase textual 95, 124, 125
clorosis 77
cloruros 185, 196
complejos 150, 151
complejo adsorbente 46
complexometría 149, 154
concreciones 28
conductímetro 50, 51, 52, 54
conductividad eléctrica 49, 50, 54, 131,
135, 136, 141

conservación de la muestra 17, 18, 20, 21, 23
curcumina 216

CH

Charpentier-Volhard, método de 185, 187,
188, 190, 192, 193

D

desechado 89
diagrama semilogarítmico 121, 122
diagramas triangulares 121, 123, 124, 125
dicromato potásico 63, 64
dinámica del boro, 215
dispersante 99
dispersión 99, 112
disponibilidad de nutrientes 37
distrofia 46
doble capa difusa 37, 99, 133

E

ecuación de Gapon 169
ecuación de Rayleigh 198
efecto alcali 182
efecto ión específico 133, 179, 182, 193
efecto osmótico 133, 182
electrodo coaxial 38, 42
electrodo de referencia (electrodo de
calomelanos) 38, 40, 41, 42
electrodo indicador (de vidrio) 38, 40, 41, 42
electrolitos 99
elementos asimilables 231
elementos gruesos 17, 18, 19, 21, 22, 23,
26, 27
emisión 163, 164, 165
encalado 38
epsomita 205, 209
equilibrio de Donnan 134
ESP 145, 172
espectrofotómetro de absorción atómica 80, 83
espectrofotómetro de doble haz (esquema)
198
estructura 69, 74
experimentos en Edafología 263
extracción boro disponible 220
extracto pasta saturada 49, 131, 136, 138,
140, 141, 185

F

factor de humedad 31
factor de recuperación de C. orgánico 64, 65,
66
factor de Van Bemmelen 61, 65
fenolftalina 177, 178
f.e.m. 38, 40
fertilidad física del suelo 265
fertilidad química 229
floculación 89, 99, 105
flora bacteriana 37
formas de boro en el suelo 213
fósforo 20, 235, 236
fotometría de llama 163, 164, 165, 166,
253, 254, 257
fracciones granulométricas 100
friable 18, 19

G

grado de aplanamiento 26
granulometría 69, 89, 93, 94, 95, 97
granulostas 107, 108
gravimetría 205, 206, 208, 240
gypico, horizonte 89

H

hierro extraíble 77, 78, 83, 85
humedad de saturación 131, 134, 135, 136,
139, 140, 141, 144, 145

I

indicadores complexométricos 152
índice de actividad 83
índice de desgaste 26, 28
índice de disimetría 26, 28
índice del poder clorosante 77, 78, 86
índice de saturación de Langlier 181
índice inestabilidad estructural 19

L

ley de Beer-Lambert 201, 217
libro de registro 17, 23, 24, 25
litología de clastos 28

M

magnesio soluble 149
manejo muestras 21
materia orgánica 59, 61, 64, 65, 66, 67, 97,
105, 111, 224
materiales sulfurosos 46
mirabilita 205, 209
Mohr, método de 185, 187, 189, 190, 191,
192, 193
Mohr, sal de 63
molino tamizador 20, 21, 22
mollico, horizonte 66
morfometría de clastos 26, 27, 28
muestra seca 31
muestra seca al aire 31

N

National Soils Handbook 27
negro de eriocromo T 152, 157
nitrificación 37
nivel adecuado 232
niveles críticos 231
niveles de Golterman 22
nódulos calizos 19, 28

O

Olsen-Watanabe, método de 237, 238, 239,
241, 245, 247, 248
ortofenantrolina 63, 64

P

pasta saturada 38, 138, 139, 140
pedregosidad superficial 27
pH 20, 37, 74, 134, 136, 140, 141, 151,
152
pipeta Robinson 101, 110
pipeteado 106, 112, 113
pisolitos 28
plantas gypsófilas 209
poder clorosante 77
poder tampón 41, 271
potasio asimilable 253, 259, 260
potencial de asimetría 41
potencial de pila 38
potencial del electrodo 38

potencial electrocinético 99
potenciales de unión 38, 41
potenciales redox 19
presión osmótica 49
productos fitosanitarios 267
prueba previa salinidad 49, 131

R

reactivo de Patton-Reader 152, 153, 156
recomendaciones de abonado 232, 233, 250,
251, 259, 261
régimen no percolante 205
registro de muestras 17, 23, 24, 25
relación C/N 59, 66, 67
resistividad 49
retrogradación del potasio 89

S

sal de Mohr 63
sales solubles 19, 41, 49, 93, 99, 106, 116,
131, 275
salinidad 49, 55, 89, 131, 149, 163
salorthids 146
SAR 169, 172, 182
saturación de bases 46
secado 17, 18, 19, 20, 22, 23, 106
sedes de intercambio 38, 41
sequía fisiológica 49
SINEDARES 27
sodio soluble 163
Soil Taxonomy System 46, 66, 69, 74, 125,
146
solubilidad de elementos 37, 46, 47
solución del suelo 37, 38, 49, 133
solución standard 41
solución tampón pH = 4 43, 44
solución tampón pH = 8 43, 44
Stokes, ley de 101
suelo seco 31
suelos alcalinos 46, 134, 135, 145, 175,
176, 189
suelos con carbonatos 46, 99, 105, 110, 117,
118
suelos con óxidos de hierro libres 116, 117
suelos derivados de materiales volcánicos 118
suelos orgánicos 33
suelos salinos 134, 145, 149, 175, 185
suelos sódicos 46, 134, 135

sulfatos ácidos 46, 134
sulfato potásico 205
sulfatos solubles 197, 209
sulfatos totales 205

T

tamices 101, 102, 109
tamizado 17, 18, 19, 20, 22, 23, 101, 106,
113, 114
taxonomía de suelos 46
temperatura de suelos 273
tenardita 205, 209
textura 93, 94, 95, 97, 144, 145
tiempos de sedimentación 103, 104, 106
tierra fina 17, 26, 27
tierra natural 17
tolerancia de los cultivos a la salinidad 147
tolerancia de los cultivos al ESP 172
Torriorthent 146
toxicidad bórica 222
translocación de elementos 37

turbidimetría 197, 198, 202
turmalina 214
Typic Gypsiorthid 209

U

ultrasonidos 99
úmbrico, horizonte 66

V

verde de bromocresol 177, 178
vermiculita 105
volumetría 185

Y

yeso 32, 33, 89, 90, 91, 92, 93, 99, 106,
114, 116, 131, 133, 205, 206, 209,
224

Referencia	Horizonte	Profundidad cm.	COLOR MUNSELL	pH		C. Org. %	Mat. Org. %	N %	C/N
				H ₂ O 1:2,5					

GRANULOMETRIA %							TOTAL			Clase Textural	
Arena Gruesa 2,0 0,5	Arena Gruesa 2,0 0,2	Arena Fina 0,20 0,05	Arena Fina 0,2 0,02	Limo Grueso 0,05 0,02	Limo Fino 0,02 0,002	Arcilla 0,002	Arena %	Limo %	Arcilla %		

CALIZA %		ELEMENTOS					HUMEDAD A		FERTILIDAD	
Total	Activa						bars	15 bars	P ppm	K ppm

		ELEMENTOS					C.I.C. meq./100g	V %	Sales Solubles g/l	C.E. mmhos/cm. a 25.° C
		Na +	K +	Ca + +	Mg + +					

Este libro de Técnicas y Experimentos
en Edafología
de Jaime Porta Casanellas
se terminó de imprimir
el día 18 de abril de 1986
en los talleres gráficos de
Romanyà/Valls, S.A.
Verdaguer 1 - Capellades
(Barcelona)

