

ANÁLISIS DE LAS FUENTES DE VARIACIÓN EN LOS PROTOCOLOS DE pH Rondas PROINSA 2009/2010

Dra. Mabel Vázquez (mvazquez@agro.unlp.edu.ar)
Cátedra Edafología. FCyF/UNLP

Según Thomas G.W., “el pH del suelo es probablemente la medida informativa más simple que puede ser hecha para determinar las características del suelo” (en Bigham, 1996). A pesar de ello, distintos aspectos de los protocolos utilizados pueden producir variaciones de los resultados, minimizadas aparentemente por una escala logarítmica de su expresión, pero con consecuencias agronómicas importantes. En la actualidad en la Argentina existen 2 documentos que son usados como fuente de protocolos de su determinación potenciométrica en suelos. El primero de ellos es el fruto del trabajo conjunto de la Asociación Argentina de la Ciencia del Suelo y el actual Ministerio de Agricultura, Ganadería, Alimentación y Pesca, que inicialmente se denominó Programa de Métodos Analíticos de Referencia (PROMAR) y luego pasó a denominarse Sistema de Apoyo Metodológico para Laboratorios de Suelos y Aguas (SAMLA). El segundo documento es la norma IRAM 29.410 (1999), que bajo la legislación vigente (Decreto N°1474/94) es la referencia nacional para esta determinación. Dicha norma se encuentra actualmente en revisión por tratarse de un protocolo surgido prácticamente de la traducción de la correspondiente norma ISO 10.390 (1994, revisada en 2005), que utiliza procedimientos no difundidos en Argentina y que por lo tanto, podría introducir una fuente de variación importante de los resultados y con ello afectar negativamente el diagnóstico agronómico basado en experiencias de investigación nacional del pasado.

El protocolo SAMLA establece lo siguiente: 12 g de suelo tamizado por 2 mm se colocan en un vaso de precipitados de 50 ml, se agregan 30 ml de agua destilada, KCl 1M o CaCl_2 0,01M. Se agita 30 segundos, se deja reposar 1 hora. Agitando se inserta el electrodo y lee. Si bien este protocolo fue un gran avance en su oportunidad y puede servir de base para la revisión de la norma IRAM, debieran especificarse algunos detalles como por ejemplo, implemento y tipo de agitado previo y durante la medición, características de agua a utilizar, entre otros.

En la bibliografía, diferentes autores señalan aspectos de los procedimientos que pueden dar origen a variaciones en los resultados. Entre ellos se destaca la **dilución**. En diferentes materiales bibliográficos se utilizan diluciones 1:1, 1:2,5, 1:5 hasta 1:10. A medida que aumenta la dilución mayor es el pH, pero cada suelo aumentará en forma variable, conforme a la cantidad de coloides y su naturaleza, mostrando un comportamiento distinto al de las soluciones puras. En general el aumento de pH es menor en los suelos que en las mencionadas soluciones. Esto se debe a la disociación de H^+ de las superficies coloidales y de complejos del Al que ocurre en suspensiones de suelo. Igualmente la presencia de sales, cantidad y tipo, puede modificar esa variación con la dilución. Esto demuestra que debe establecerse una dilución específica a los fines de hacer comparables los resultados. La proporción suelo:solución, a su vez puede establecerse en **peso:volumen ó volumen:volumen**. La densidad de cada suelo puede hacer variar el resultado conforme a la proporción y su forma de establecerse por lo que es necesario uniformar la relación utilizada.

Otro factor de importancia es el **líquido** empleado. Si se trata de agua, debe especificarse de qué calidad. Los procedimientos para obtener agua en los laboratorios son variables. A título de ejemplo, destilación en destiladores eléctricos o de vidrio, resinas de intercambio, ósmosis inversa, filtraciones, etc. Todo esto conduce a aguas de diferente cantidad de sólidos disueltos, resistividad, C orgánico oxidable, pH, etc. A su vez, puede utilizarse el hervido de cualquiera de ellas, previo a la determinación, a los fines de reducir la

presencia de CO₂, lo que modifica su pH. A mayor concentración de CO₂ menor pH. Los protocolos deben establecer el tipo de agua con el objetivo de minimizar las fuentes de variaciones. En caso de utilizarse otro tipo de solución, como el KCl o el CaCl₂, debe indicarse en el informe de los resultados correspondientes, pues estas soluciones salinas tienden a reducir el pH.

El tipo de **recipiente**, el **agitado** de la suspensión (implemento, forma) y el tiempo de **reposo**, son factores de importancia también. El conjunto de estas 3 variables afectan el intercambio de H⁺ entre los coloides del suelo y la solución, la disolución e hidrólisis de las sales y los complejos del Al y el Fe, entre otros factores. Finalmente, la forma de establecer la **medida**, tiene un importante efecto en el resultado. En primer lugar, si la medida se hace con **agitación**, debe establecerse que tipo de agitación se utiliza (varilla, agitador magnético, rotación del vaso, etc). Si se hace en reposo, dónde se **ubica el electrodo**, pudiendo ser alternativas la ubicación en el sobrenadante y en este caso debe especificarse a qué altura, o si se sumerge en el decantado. Está probado que los electrodos en contacto con el suelo o cerca de él, reducen la medida de pH por modificación de las movilidades del Ag^o, K⁺ o el Cl⁻ de los electrodos de referencia, o la disociación de los H⁺ de los coloides.

Debe destacarse que la calibración del equipo con los buffers puede ser una fuente de error adicional. En general se usan **buffers** de pH 4, 7 y 10. Es importante que se calibre el peachímetro de tal manera de enmarcar con estas soluciones de referencia a las muestras que se medirán. Dichas soluciones deben ser preparadas periódicamente y conservadas en heladera, deben utilizarse recipientes limpios para su empleo y es conveniente descartar el volumen utilizado en una secuencia de trabajo al finalizar el mismo.

Establecidos cuidadosamente cada uno de estos aspectos, aún pueden producirse **medidas inestables** que dificultan establecer un valor exacto. El origen de la inestabilidad puede deberse a obturaciones del bulbo poroso del electrodo cuando accidentalmente se ha secado, o es de mala calidad, cuando se están midiendo valores muy altos de pH, los suelos poseen carbonatos, sales u otro tipo de contaminantes, o la diferencia de pH entre 2 muestras consecutivas es grande. Como se comprenderá, algunos aspectos son subsanables y otros no. En general se acepta el valor cuando en 5 segundos la medida no varía más de 0,2 unidades.

Merece también mención, el aspecto de las **cifras significativas** con se expresan los resultados. Éstas se definen como todos los dígitos claramente conocidos, pudiendo ser el último dudoso. En general los potenciómetros dan 2 decimales de la unidad de pH, el primero de ellos cierto y el segundo dudoso, por lo que se podría dar el resultado con 2 decimales en estos equipos.

El análisis de las muestras correspondientes a las 2 **rondas PROINSA** revela, particularmente en la segunda ronda, donde participaron 69 laboratorios, que la afirmación de Thomas G.W. (1996) puede no ser cierta. El rango de valores obtenidos en esta segunda ronda estuvo comprendido entre 4,95 y 6,69. El parámetro Z (promedio del laboratorio – promedio del valor de referencia/desvío standart), utilizado para la calificación por el programa, se basa en la evaluación estadística de los resultados de los laboratorios participantes para la calificación de desempeño y esto no siempre coincide con la interpretación agronómica que se hace de la medida, pudiendo ser el valor Z distinto en cada ronda según la performance de los laboratorios participantes. Sería necesario adicionar criterios agronómicos establecidos por consenso para mejorar la calificación de desempeño. Las calificaciones agronómicas de pH en la mayor parte de los casos, cambian de categoría cada 0,5 unidades de la medida. Esto pone de relevancia la problemática de nuestros laboratorios en la **exactitud** de los resultados. Si bien la **precisión** calculada en base a los 3 resultados emitidos por cada laboratorio de la muestra, es

reducida, en promedio con un desvío standart de 0,3; debiera implementarse el sistema ciego de repetición de muestras, pues es probable que de no ser así, los laboratorios repitan los resultados antes de informarlos al programa, cuando obtienen desviaciones mayores, a los fines de evitar calificaciones desfavorables.

Habiendo recabado detalles de los protocolos utilizados, se ha puesto de manifiesto que gran parte del origen de la dispersión entre resultados de laboratorios en las rondas PROINSA, es la variabilidad de los protocolos utilizados. Desde muestras secadas al aire hasta a 105°C, sin tamizar o tamizados por mallas de hasta 2mm, el empleo de aguas de diferente calidad, no hervidas y hervidas, diferentes masa de suelo empleada y relaciones peso:volumen y volumen:volumen, envases variables desde 25 a 250 ml, tiempos de agitado que oscilan entre 10 segundos y 30 minutos, con o sin intervalado, mediciones sin y con agitación de diferente tipo, y ubicación variable del electrodo, son prueba mas que elocuente de la afirmación hecha.

Lo expuesto en este texto, permite concluir lo siguiente:

- Existen problemas con *consecuencias agronómicas* en las medidas de pH que informan los laboratorios participantes del PROINSA
- Es necesario definir los *protocolos* a utilizar, dada la variabilidad existente y el conocimiento del efecto de los distintos procedimientos
- Debemos tener en cuenta las *cifras significativas* de los resultados según protocolos usados para informarlos
- Debe evaluarse la *precisión* con muestras repetidas en el tiempo en forma ciega y no sobre la misma muestra
- El *parámetro Z* se basa en la evaluación estadística de los resultados de los laboratorios participantes para la calificación de sus desempeños y esto no siempre coincide con la interpretación agronómica que debiera darse a la medida. Adicionalmente, el parámetro Z puede cambiar en cada ronda según la performance de los laboratorios participantes, modificando así el criterio de calificación
- Debe reverse a la brevedad la norma IRAM 29.410 (1999), adaptándola al protocolo SAMLA de uso generalizado en Argentina, incorporando las vacancias detectadas en este último.

Bibliografía consultada

- Bigham J.M. 1996. Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods. Ed. SSSA, Madison, Wisconsin, EEUU, N°5, 1390 p.
- Homer D. Chapman, Parker F. Pratt. 1973. Método de análisis para suelos, plantas y aguas. Ed. Trillias, México, 195 p.
- Instituto Nacional de Ecología (INE). 2006. Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados. 180 p. Completo en: http://books.google.com.ar/books?id=A69zscad8pcC&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
- ISO. 1994 (Revisión 2005). Norma 10.390. Soil quality - Determination of pH. 7 p.
- IRAM. 2009. Norma 29.578. Calidad Ambiental – Calidad de Suelos. Pretratamiento de muestras de suelos de uso agropecuario para análisis físicos y químicos con secado en estufa. 15 p.
- IRAM. 1999. Norma 29.410. Calidad ambiental. Calidad del suelo. Determinación del pH. 14 p.
- IRAM. 2000. Norma 301. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración. 30 p.
- Marbán L., Ratto S. 2005. Tecnologías en análisis de suelos. Ed. AACs. Argentina. 215 p.

- Marín Garcia M.L., Aragón Revuelta P., Gómez Benito C. 2002. Análisis químico de suelos y aguas. Ed. Universidad Politécnica de Valencia. España. 163 p.
- Missouri Agricultural Station. North Central Region. 1998. Recommended Chemical Soil Text Procedures. North Central Regional Publications N° 221. Versión electrónica.
<http://www.extension.missouri.edu/xplor/specialb/sb1001.htm>
- Navarro Blaya S., Navarro García G. 2003 Química Agrícola. 2º Ed. Ed. Mundi Prensa, España. 483 p.
- Oliveira Prendes J.A., Khouri E.A., Mayor López M. 2006. Análisis de suelos y plantas y recomendaciones de abonado. Ed. Universidad de Oviedo. España. 159 p.
- Page, A.L., Miller R.H., Keeney D.R. 1982. Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties, Second Edition. Madison, Wisconsin, EEUU, 575 p.
- Peters J. 2006. Procedures for Soil Testing, Plant Analysis and Feed and Forage Analysis. Department of Soil Science, University of Wisconsin-Madison. Versión electrónica.
- Ruiz O. 2009. Calidad del dato analítico. Control interno de métodos de análisis. Precisión del análisis de suelos. Universidad Nacional de Colombia, Medellín.
www.unalmed.edu.co/~esgeocien/documentos.html
- SAGyP/AACS. Sistema de apoyo metodológico a los laboratorios de análisis (SAMLA): Mejoramiento de la calidad de los análisis de suelos y aguas. 2004. Versión electrónica (CD). ISBN 987-9184-40-8.
- Virginia Cooperative Extension. 2005. Laboratory Procedures: Virginia Tech Soil Testing Laboratory. Virginia State University, pub. N° 452-881. Versión electrónica.
<http://www.ext.vt.edu/pubs/cses/452-881.html>
- Zapata R. 2004. Química de la acidez del suelo. ISBN 958-33-6712-5. Medellín. Colombia. 208 p.