

COMPARACIÓN DE MEDICIONES TURBIDIMÉTRICAS DE SULFATOS UTILIZANDO DISTINTOS EXTRACTANTES Y TRATAMIENTOS DEL EXTRACTO¹

Russi, D., F.H. Gutierrez Boem, P. Prystupa, G. Rubio
Cátedra de Fertilidad y Fertilizantes, Facultad de Agronomía, UBA.
Av. San Martín 4453, C1417DSE Ciudad de Buenos Aires.
drussi@agro.uba.ar

RESUMEN:

El presente trabajo se realizó con el objetivo de determinar si el valor y la precisión de las mediciones de sulfatos en suelos de Pampa Ondulada se modifican por el uso de distintos extractantes y/o tratamientos del extracto en mediciones de turbidimetría. Para ello se utilizaron 10 muestras de suelos extraídas del horizonte superficial del suelo. Se realizó la extracción de azufre de sulfatos utilizando las siguientes soluciones: Cloruro de calcio, Fosfato monobásico de calcio, Acetato de amonio en ácido acético, Cloruro de potasio a 40° C, con una relación suelo/extractante de 1:2,5. El extracto se trato con carbón activado o se oxidó con peróxido de sodio. Se determinó el contenido de sulfatos en cada suelo por turbidimetría. Se realizó un análisis de la varianza y varios test de F para determinar la precisión de las mediciones. Se utilizó el análisis de regresión ajustada por ejes principales estandarizados (SMA) para comparar los valores de sulfatos obtenidos por las distintas técnicas. No se encontraron diferencias significativas en la cantidad de sulfatos extraídos por los cuatro extractantes. Esto estaría indicando que no existiría un pool importante de sulfatos adsorbidos en los 10 suelos extraídos de Pampa ondulada, y que la extracción a mayor temperatura (CIK 40°C) no extrae más sulfatos vía oxidación de un pool de S orgánico lábil. Las mediciones más precisas se obtuvieron con cloruro de calcio y oxidación del extracto de acetato de amonio.

Palabras claves: Extractantes-pool-sulfatos

INTRODUCCION:

Actualmente no existe con un método de diagnóstico robusto del azufre disponible en el suelo para los cultivos en la región Pampeana. La carencia de métodos de diagnóstico puede deberse al escaso conocimiento que se tiene a nivel local de la dinámica de la disponibilidad de azufre en los suelos y los métodos para evaluarla. Los laboratorios de análisis de suelos de la región utilizan diversas técnicas para extraer sulfatos del suelo y por ende existe el riesgo de que evalúen distintos pools de azufre del suelo, obteniendo mediciones variables tanto en sus valores como en su precisión.

El azufre disponible para la planta esta integrado por el sulfato presente la solución o el que está en equilibrio con el y también el sulfato que se libera desde el azufre orgánico en el período de crecimiento de la planta (Barber, 1995). Numerosos extractantes se pueden utilizar para extraer sulfatos de suelo, entre ellos agua y soluciones salinas diluidas (0.01-0.1M CaCl₂, LiCl o KCl). Estos extractantes extraen los sulfatos solubles, aunque no los sulfatos adsorbidos (Tabatabai, 1996). Para extraer ambos, se pueden utilizar soluciones con aniones que pueden desplazar a los sulfatos adsorbidos, por ejemplo: NH₄OAc (0.5-1M), Ca(H₂PO₄)₂ o KH₂PO₄ (500 mg P L⁻¹) (Tabatabai, 1996). La solución de CIK (0.25 M) a 40° C extrae el SO₄⁻ soluble más el azufre orgánico rápidamente mineralizable.

La determinación del contenido de sulfatos utilizando el método turbidimétrico puede tener una baja precisión a causa de las interferencias causadas por el color del extracto (Ajwa y Tabatabai, 1993) y el contenido de fracciones orgánicas que coprecipitan con las sales de Bario (Anderson et al. 1992). Es por ello, que una vez realizada la extracción con cualquiera de los extractantes mencionados, se somete el extracto al tratamiento con carbón activado que adsorbe la materia orgánica (Anderson et al. 1992). Otra alternativa es el

¹ Presentado en el XXII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, mayo-junio 2010, Rosario

agregado de peróxido de sodio que remueve la materia orgánica mediante oxidación reduciendo la interferencia de los coloides orgánicos en los extractos de suelo y eliminando el color del extracto (Pandey, 2007).

El objetivo del presente trabajo es determinar si el valor y la precisión de las mediciones de sulfatos en suelos de Pampa Ondulada se modifican por el uso de distintos extractantes (Cloruro de calcio, Acetato de amonio-ácido acético, Fosfato de calcio, Cloruro de potasio a 40 °C) y/o tratamientos del extracto (oxidación o adsorción con carbón activado) en mediciones realizadas por turbidimetría.

MATERIALES Y MÉTODOS:

Se extrajeron 30 muestras de la capa arable de suelos de la región de Pampa ondulada. Se seleccionaron diez muestras con niveles contrastantes de azufre de sulfatos ($S-SO_4$), se secaron al aire, se tamizaron por 2 mm y se homogenizaron con un homogenizador tipo Riffle splitter. Se realizó la extracción de sulfatos agitando una hora en agitador recíproco 10 g de suelo con 25 ml de las soluciones de: Cloruro de calcio (Ajwa y Tabatabai, 1993), Fosfato monobásico de calcio (Anderson et al. 1992), Acetato de amonio en ácido acético (Bardsley, 1965). La extracción con Cloruro de potasio (Lisle, 1994) se realizó a 40° C en estufa, con igual relación suelo/extractante. El extracto fue centrifugado y filtrado por Wathman 42 y luego se procedió al tratamiento con 0,5 g de carbón activado (Bardsley, 1965) o a su oxidación con peróxido de sodio (Pandey, 2007). Se determinó el contenido de sulfatos en cada suelo por turbidimetría (Pandey, 2007).

Se realizó el análisis de la varianza de los datos a partir del set de 80 grupos de datos (10 suelos x 4 extractantes x 2 tratamientos del extracto). Se realizó el test de F para determinar la precisión de las mediciones. Se utilizó un análisis de regresión ajustado por ejes principales estandarizados SMA entre tratamientos con carbón y oxidación para los cuatro extractantes y otro entre los cuatro extractantes sólo para carbón. Este método ha sido señalado como más apropiado que la regresión lineal cuando el objetivo es describir la relación entre dos variables medidas con error, o para testear si dos métodos de medición concuerdan (Warton et al., 2006; Webster, 1997). La línea ajustada por este método no cambia al permutar las variables Y y X (es decir, la pendiente de Y vs. X es la recíproca de la pendiente de X vs. Y). Se testeó si las pendientes de las líneas ajustadas fueron iguales a 1 y si las ordenadas al origen fueron iguales a 0.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Efecto del tratamiento del extracto sobre el valor medido:

Las mediciones de sulfatos con cloruros no mostraron diferencias debido al tratamiento con oxidación. Esto indica que el extractante Cloruro de potasio (a 40 °C) no permitió extraer fracciones orgánicas lábiles que pudiesen oxidarse luego o que éstas fracciones eran ínfimas (Figura 1).

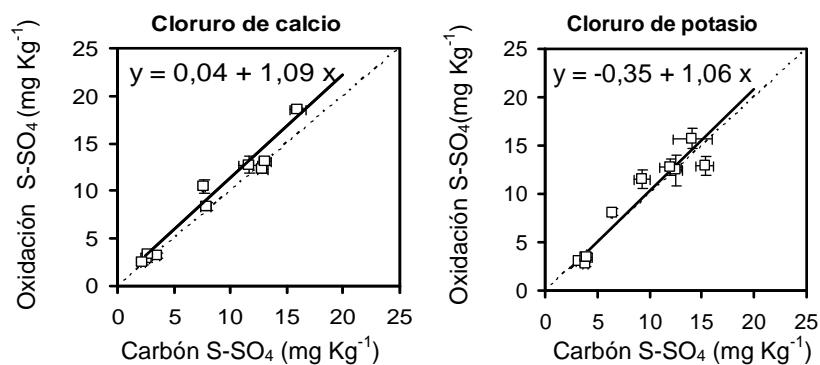
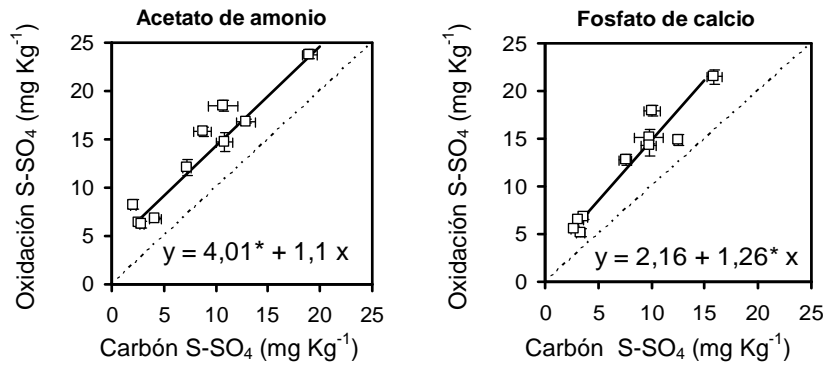


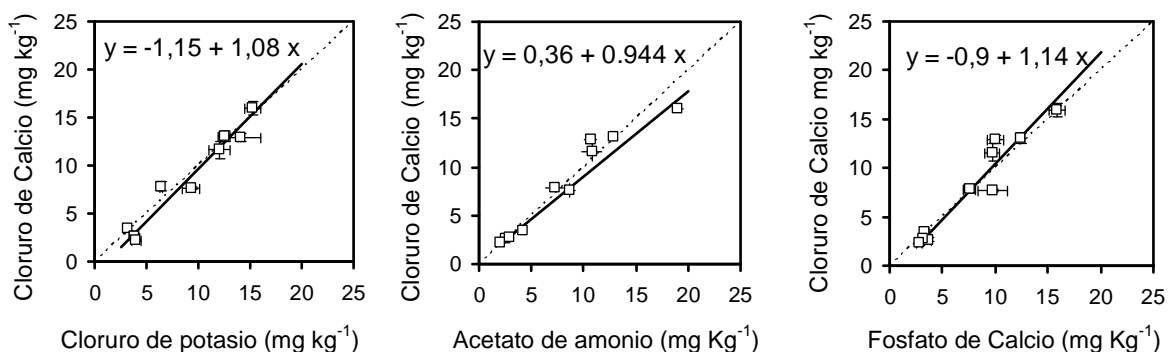
Figura 1: Efectos de los tratamientos del extracto carbón y oxidación sobre la medición. La línea punteada indica la función $Y = X$ y la llena la función correspondiente a la relación entre ambos tratamientos.



El tratamiento con oxidación incrementó las mediciones de sulfatos para los extractantes acetato de amonio y fosfato de calcio. Este resultado es previsible ya que el oxidante convierte el azufre orgánico a sulfatos (Hamm et al 1973). En este caso se pudo observar que estos extractos oxidados mantuvieron un color amarillo verdoso y no precipitaron con el agregado de peróxido a diferencia de los extractantes con cloruros que dieron un extracto límpido y produjeron una precipitación en contacto con el oxidante. Esta distorsión de la reacción pudo también originar los valores de sulfatos más altos en la medición, que en el caso del acetato de amonio no se asociaron a la magnitud valor medido, como si sucedió para el fosfato (Figura 1).

Comparación de los valores medidos por los distintos extractantes:

Todos los extractantes extrajeron cantidades similares de sulfatos en un rango de 7,8 a 8,5 mg Kg⁻¹ de S-SO₄. En la figura 2 se grafican las funciones ajustadas para comparar las determinaciones de sulfatos con distintos extractantes y un único tratamiento del extracto con carbón. Cada punto indica el promedio por suelo (6 repeticiones) con sus correspondientes barras de desvío estándar. Se observó que, en general, los distintos extractantes mostraron pendientes cercanas a 1 y que no se diferenciaron estadísticamente de ese valor, cuando se compararon entre ellos. El acetato de amonio presentó una tendencia a medir más que el resto, pero sólo registró diferencias significativas en la pendiente con el extractante fosfato de calcio debida a la media del suelo n° 28 (19 mg kg⁻¹) que supero al promedio obtenido por los otros extractantes para el mismo suelo 15,7 mg kg⁻¹. La carencia de diferencias entre las mediciones obtenidas con el uso de extractantes con aniones de cambio (acetato, fosfato) que compiten con los sulfatos adsorbidos y las mediciones de extractos con cloruro de calcio sugiere que no hay en el suelo un pool de sulfatos adsorbidos de importancia (Anderson, 1992).



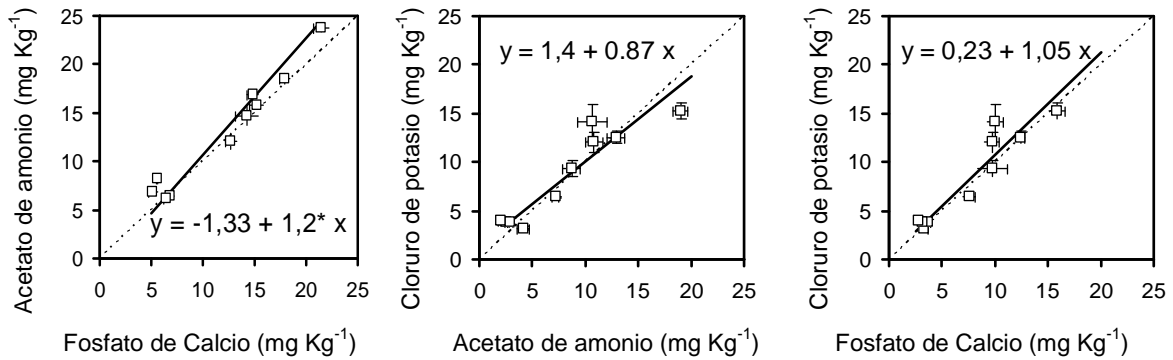


Figura 2: Efectos del extractante sobre la medición, evaluados de a pares, para extractos tratados con carbón. La línea punteada indica la función $Y= X$ y la llena la función correspondiente a la relación entre ambos extractantes. Los asteriscos indican ordenadas al origen difiriendo significativamente de cero o pendientes difiriendo significativamente de uno ($\alpha=0.05$).

Precisión de las mediciones:

Los extractos de cloruro de calcio arrojaron una mayor precisión en sus mediciones (Figura 3) en los tratamientos con carbón u oxidación. La menor precisión se obtuvo con extractos de cloruro de potasio (figuras 3 y 4). Según Pandey (2007) el tratamiento de oxidación con peróxido de sodio es un método libre de muchas interferencias (ej. compuestos orgánicos), pero en nuestro trabajo logró mejorar la precisión sólo para el extractante acetato de amonio.

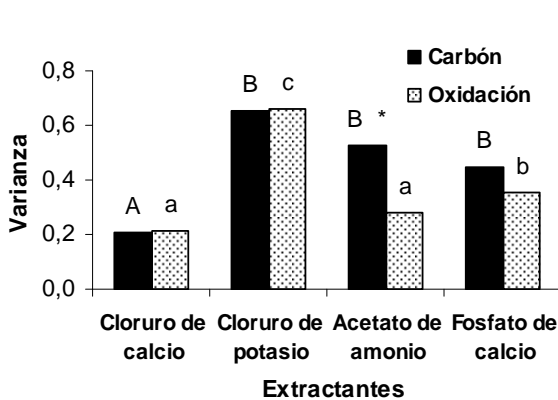


Figura 3: Varianza para todos los extractantes y tratamientos. Las diferencias significativas del test de F ($\alpha=0.05$) se indican con: * para distintos ttos. de un mismo extractante, mayúsculas distintas para los distintos extractantes con carbón y minúsculas distintas para distintos extractantes con oxidación.

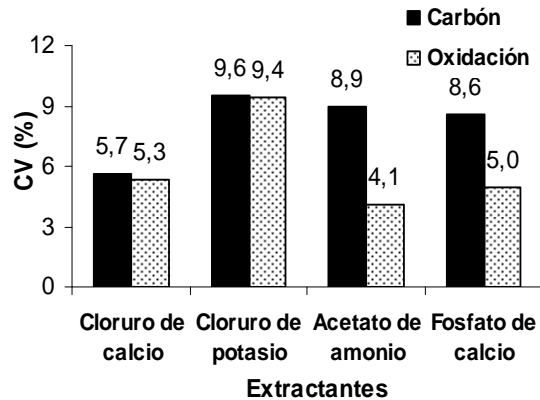


Figura 4: Coeficientes de variación para todos los extractantes y sus tratamientos respectivos (carbón u oxidación).

CONCLUSIONES:

No se encontraron diferencias significativas en la cantidad de sulfatos extraídos con cloruro de calcio, cloruro de potasio a 40° C, acetato de amonio o fosfato de calcio en los extractos tratados con carbón. Esto indica que no existiría un pool importante de sulfatos adsorbidos en los 10 suelos extraídos de Pampa ondulada y que la extracción a mayor temperatura (CIK 40°C) no extrae más sulfatos vía oxidación de un pool de azufre orgánico lábil.

Los extractantes cloruro de calcio y acetato de amonio (para el tratamiento de oxidación) fueron los que tuvieron mayor precisión en las mediciones de sulfatos.

BIBLIOGRAFÍA:

- Ajwa, H.A. & M.A. Tabatabai. 1993. Comparison of some methods for determination of sulphate in soils. *Commun Soil Sci. Plant Anal.* 24 (15 & 16), 1817-1832.
- Anderson, G., Lefroy R., Chinoim N., and G. Blair. 1992. Soil Sulphur testing. *Sulphur in agriculture.* 16: 6-14.
- Bardsley, C.E. & J.D. Lancaster. 1965. In: C.C. Black. *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties.*
- Hamm, J.W., Bettany, J.R. and E.H. Halstead. 1973. A soil test for sulfur and interpretative criteria for Saskatchewan. *Communication in Soil Science and Plant Analysis.* 4, 219-231.
- Lisle, L., R. Lefroy, G. Anderson & G. Blair. 1994. Methods for the measurement of sulphur in plants and soil. *Sulphur in Agriculture.* 18: 45-54.
- Pandey, R.N. & B.H. Girish. 2007. An improved turbidimetric method for the estimation of sulphur in soil extracts. *Sulphur in agriculture.* 18: 9-12.
- Tabatabai, M.A. 1996. Sulfur. En D.L. Sparks (ed.) *Methods of soil analysis, Part 3, Chemical methods, SSSA, Madison, WI, USA,* pp. 921-960.
- Warton, D. I., I. J. Wright, D. S. Falster & M. Westoby. 2006. Bivariate line-fitting methods for allometry. *Biological Reviews.* 81: 259-291.
- Webster, R. 1997. Regression and functional relations. *European Journal of Soil Science.* 48: 557-566.