

**Jornada de actualización: Gestión de la calidad en los
laboratorios de análisis de suelos agropecuarios**

SAMLA - PROINSA

**Determinación de Carbono Oxidable
Norma IRAM-SAGPyA 29571-2 y
29571-3**

**Determinación de Nitrógeno Kjeldahl
Norma IRAM – SAGPyA 29572-1 y
29572-2**

Rosario, 21 de octubre de 2011

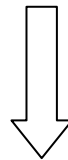
Materia Orgánica del suelo (MO)

Definición amplia: Serie de compuestos carbonados incorporados al suelo, provenientes de restos vegetales y animales y de la propia biota que en ellos se desarrolla, en diferentes estados de degradación y síntesis

Definición restringida: Humus



- Efecto sobre las propiedades químicas y físicas del suelo.!!!!!!
- Secuestro de C !!!!
- Degradación de contaminantes !!!



Razones suficientes para que su evaluación sea una rutina básica en los laboratorios y que persista el interés en el desarrollo de los métodos de evaluación

Cuantificación de la Materia Orgánica del suelo

	DIRECTA (Pérdida de peso por calcinación)	INDIRECTA (Determinación del C)
Ventajas	<ul style="list-style-type: none">• Sin reactivos• Fácil realización	<ul style="list-style-type: none">• Analito mejor definido• Aceptable exactitud
Desventajas	<ul style="list-style-type: none">• Pérdida de compuestos no orgánicos• Baja exactitud	<ul style="list-style-type: none">• Uso de un factor para expresar el resultado en MO (1.724)

No se puede tener certeza del contenido de MO de un suelo

Determinación del C Orgánico Total (COT)

	Combustión seca	Combustión húmeda
Ventajas	<ul style="list-style-type: none">• Buena exactitud• No genera residuos	<ul style="list-style-type: none">• Fácil implementación• Precisión• Pocas interferencias
Desventajas	<ul style="list-style-type: none">• No aplicable a suelos con carbonatos• Equipamiento e insumos costosos	<ul style="list-style-type: none">• Uso de reactivos peligrosos• Genera residuos• Requiere el uso de un factor de recuperación 0.77 o ?.. certeza?

Combustión húmeda (Oxidación sulfocrómica)

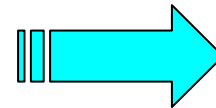
Un poco de historia

- 1916 Ames y Gaither
- 1926 Shollenberger
- 1930 Degtjareff
- **1934 Walkley y Black**
- **1947 Walkley**
- 1960 Grewelin y Peech
- 1981 Richter
- 1991 PROMAR
- 2004 SAMLA
- 2010 IRAM

Método propuesto por Allan Walkley y Amstrong Black en 1934

A) OXIDACIÓN

(Sol. dicromato + sulfúrico)



Fuentes de error

B) VALORACIÓN

(titulación redox con sal de Mohr)

OXIDACIÓN

Puntos críticos

Definición del equivalente redox del C orgánico

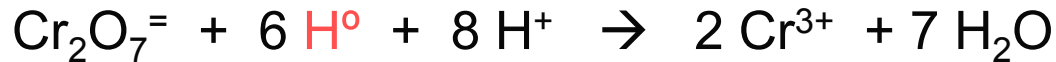
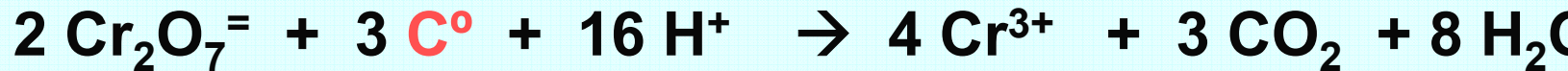
Potencial redox de la mezcla sufocrómica

Interferentes químicos presentes en la muestra

Características de la muestra a ensayar

Equivalente RedOx del C orgánico

Experimentalmente se encontró que existe una relación estrecha entre el CO₂ desprendido y el dicromato reducido.



Existe por lo tanto una compensación de los efectos del H y O

Se asume que el C es oxidado desde un estado C[°] a un nivel C⁴⁺

Masa del equivalente redox del C orgánico = PA/4 = 12/4

Eq C = 3 g

meq C = 3 mg

Potencial RedOx (fuerza oxidante)

- Concentración de H^+
(sulfúrico 96-98 %)
- Concentración del agente oxidante
(consumo menor al 80%)
- Temperatura



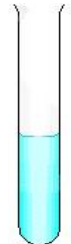
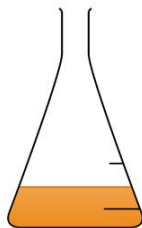
Quién regula la temperatura de reacción ?

Relación sulfúrico/solución

- 2

Vasos donde ocurre la reacción de oxidación

- Arquitectura y tamaño

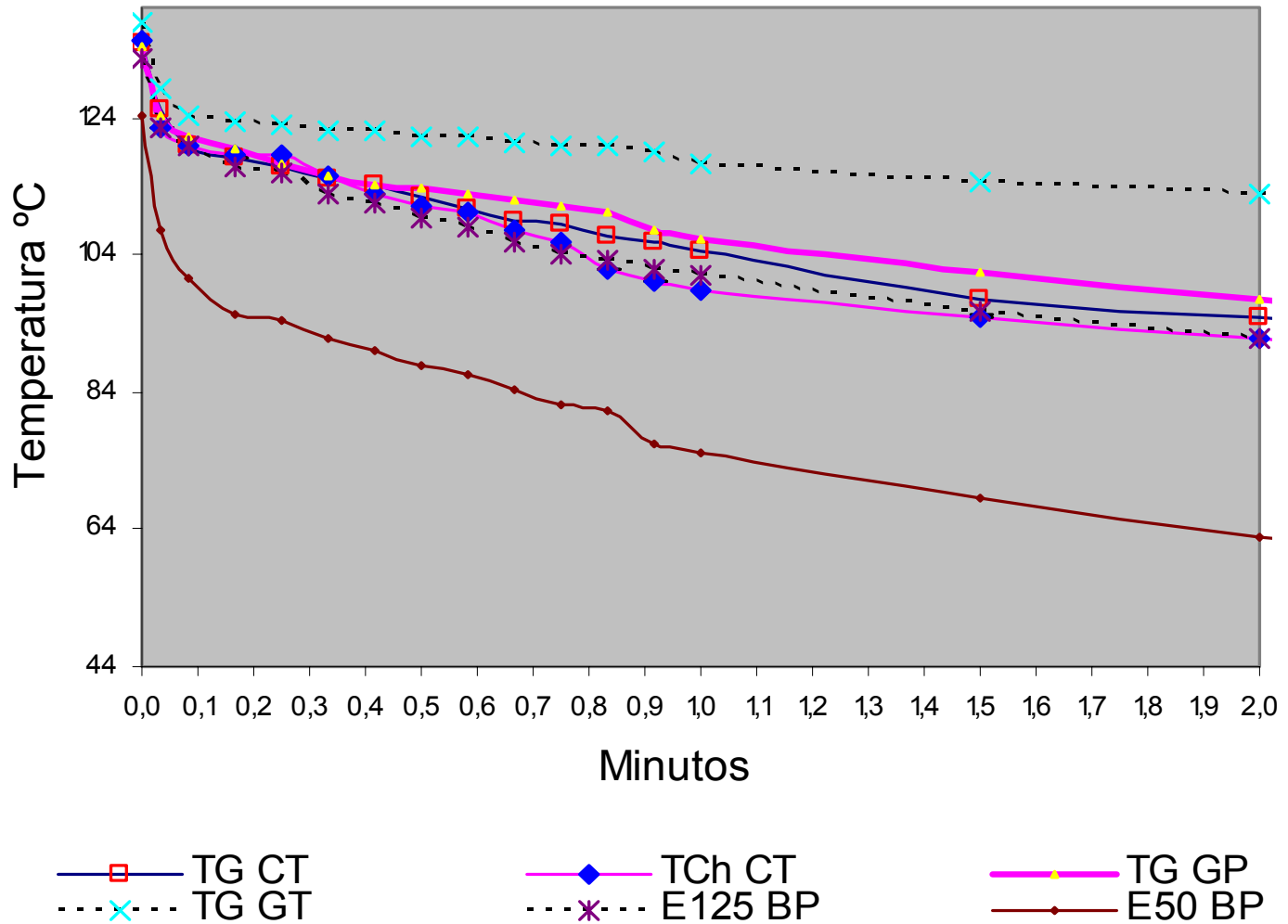


Soporte de los vasos y entorno

- Diseño y material



Variación de la temperatura de la reacción



Interferencia químicas

Cloruros

1% Cl = 0,08 % C

Lavado – Agregado de Ag

Nitratos

50 ppm = 0,01 % C

Hierro (ferroso)

Se oxida a férrico en el proceso de secado del suelo

Característica de la muestra

- Contenido de arcilla, material alofánico, óxidos de Fe
 - Protección de la MO en microagregados
- Tipo de compuestos orgánicos
 - Estratificación en horizontes y SD
- Grado de molienda
 - Homogeneidad de la submuestra
 - Oxidación del C

VALORACIÓN

Calidad de los reactivos

- Sal de Mohr
- Dicromato de potasio
- Ácido sulfúrico

Interferencias (indicadores)

- Ión férrico
- Oxidos de hierro
- Arcilla



Resumiendo

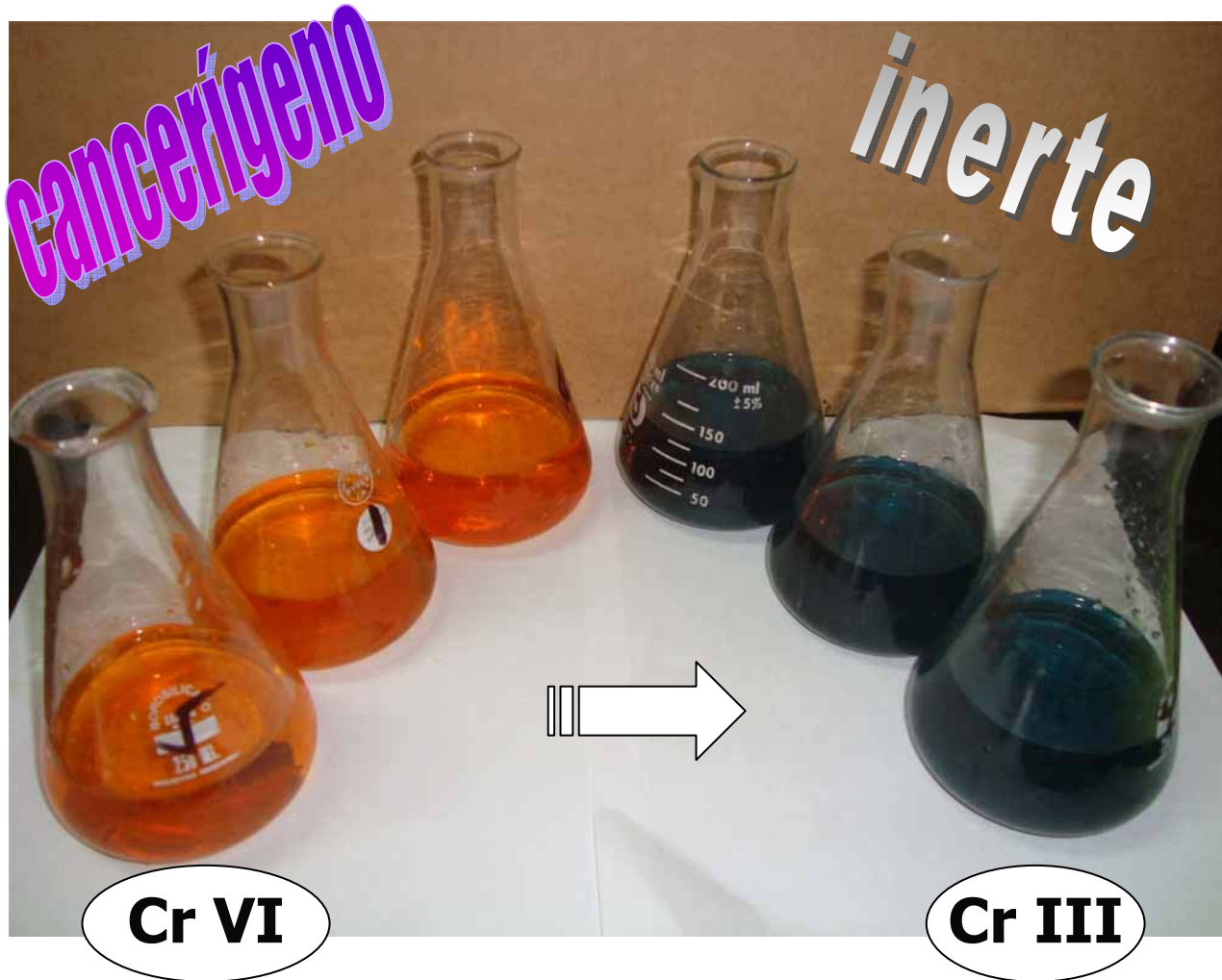
Aspecto crítico	Qué hacer
Equivalente redox del C	Asumir Eq C = 3
Potencial redox de la mezcla	Normalizar
Instrumental	Normalizar
Interferencias químicas, de la muestra, en la etapa de oxidación	Eliminarlas si fuera necesario
Grado de molienda de la muestra	Normalizar
Reactivos	Normalizar
Interferencias en la valoración redox	Neutralizar

Cálculo

$$\text{COx} = \frac{(Vb - Vm) \cdot C \cdot 3}{p}$$

- COx: mg de CO oxidable por g de muestra
- Vb : ml de sol ferrosa (blanco)
- Vm: ml de sol ferrosa (muestra)
- C: normalidad redox sol ferrosa (meq/ml)
- 3: miliequivalente del C en mg
- P: masa de la muestra en g

Residuos



IRAM-SAGPyA 29571-2 Escala Semi-micro



2ª Ronda Interlaboratorio RILSAV IRAM 29571-2

Identificación de la muestra	Muestras			
	A	B	C	D
Número de laboratorios participantes	9	9	9	9
Número de resultados de ensayo aceptados	27	27	27	27
Valor promedio de carbono orgánico oxidable (mg/g)	14,1	24,5	9,2	9,5
Desviación estándar de la repetibilidad, S_r	0,41	0,51	0,58	0,34
Varianza de repetibilidad, S_r^2	0,17	0,26	0,34	0,12
Límite de repetibilidad r ($2,8 \times S_r$)	1,15	1,42	1,63	0,97
Coeficiente de variación	2.91	2.06	6.32	3.62
Desviación estándar de la reproducibilidad, S_R	0,64	0,89	0,63	0,72
Varianza de reproducibilidad, S_R^2	0,39	0,76	0,39	0,48
Límite de reproducibilidad, R ($2,8 \times S_R$)	1,79	2,50	1,76	2,00
Coeficiente de variación	4,54	3,64	6,82	7,52

Taller de implementación de protocolos normalizados en la RILSAV

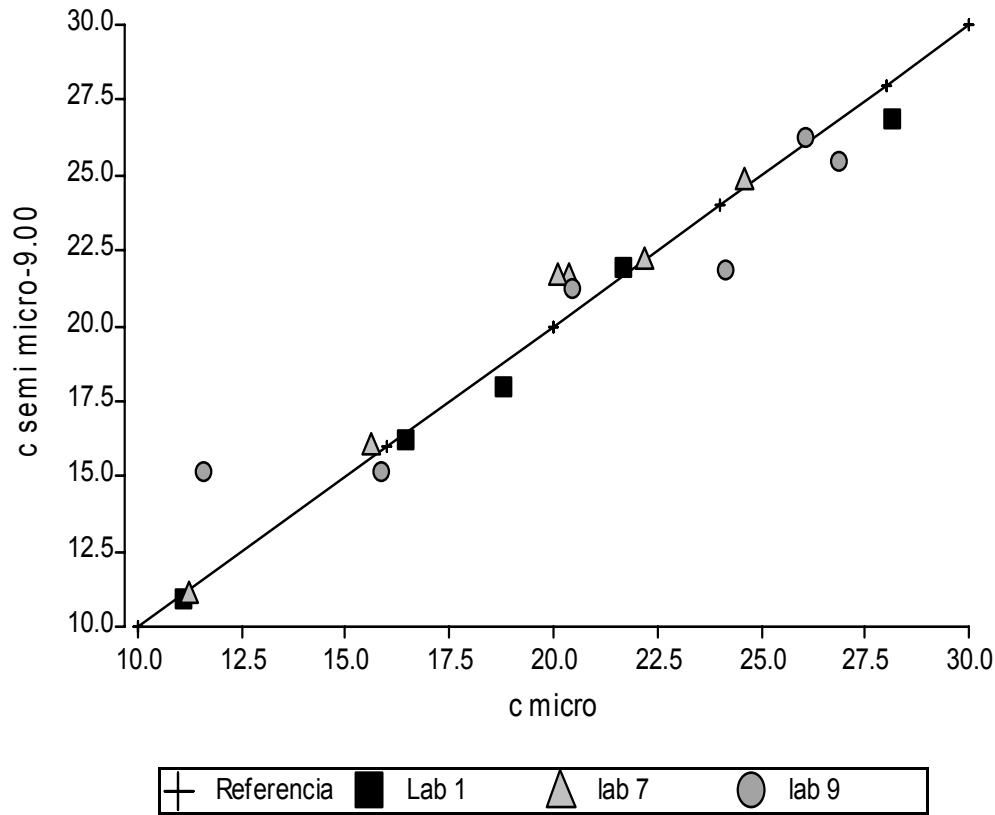


IRAM-SAGPYA 29571-3 escala micro



Análisis de concordancia IRAM 29571-2 y 3

3º Ronda Interlaboratorio RILSAV



Lab 1 0.99
Lab 7 0.99
Lab 9 0.93

Atención !!!

Cambiamos de método

NITRÓGENO ORGÁNICO

IRAM-SAGPyA 29572 -1

Determinación de nitrógeno en suelo por el método Kjeldahl modificado.

Parte 1 - Escala semi-micro

IRAM-SAGPyA 29572 -2

Determinación de nitrógeno en suelo por el método Kjeldahl modificado.

Parte 2 - Escala micro

Método propuesto por J. Kjeldahl en.... 1881 !!!!

- I. Digestión ácida
- II. Destilación del amonio y valoración

Digestión

- Temperatura (360 a 410 °C)
Bloque y K_2SO_4 o Na_2SO_4
- Catalizadores
~~Se=Hg vs Ti=Cu~~

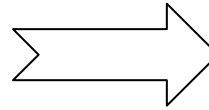


Destilación y valoración de amonio

- Destilación

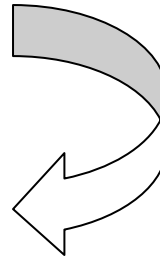
Pérdidas

pH del ácido bórico



- Valoración del amonio

Título del ácido



Método Kjeldahl

Anda siempre....



Muchas gracias!!!

A todos los que lograron mantenerse despiertos..

...y a los que no, también !!!

**Ing Daniel Carreira
dcarreira@cnia.inta.gov.ar
Instituto de Suelos
CIRN – INTA**