



A.L.A.P.



Determinación de Azufre extraíble en Suelos Método ALAP

Extractante:

“Acetato de Amonio en Acido Acético”

Ing. Agr. Valeria Bortolotti

Comisión de Suelos A.L.A.P.

Jornada SAMLA. Zavalla. Octubre 2014



Determinación de Azufre extraíble en Suelos Método ALAP- Extractante $\text{AcNH}_4\text{-HAc}$

A •Breve explicación del protocolo

B •Aspectos superadores respecto a metodologías anteriormente utilizadas

C •Puntos críticos y problemas detectados

D •Ideas mejoradoras

E •Debate o aportes de los asistentes

**Determinación de Azufre extraíble en Suelos
Método ALAP- Extractante AcNH₄-HAc**

MÉTODO TURBIDIMÉTRICO

Luego de la extracción de los sulfatos presentes en la muestra

Precipitar los sulfatos con Cloruro de Bario

Formación de Sulfato de Bario

Precipitado BLANCO

Mantenerlo en suspensión

Cuantificarlo en función de la turbidez que produce



A

Determinación de Azufre extraíble en Suelos
Método ALAP- Extractante AcNH₄-HAc

Equipamiento y Materiales

- Estufa de aire forzado (40 °C)
- Tamiz 2 mm
- Balanza analítica
- Tubos de centrifuga de 50 ml con tapa
- Agitador de vaivén (180 gpm)
- Timer
- Centrifuga
- Pipetas



A

Equipamiento y Materiales

- Embudos
- Papel de filtro (banda azul)
- Tubos de ensayo de vidrio
- Agitador vórtex
- Espectrofotómetro (410 nm)
- Matraces
- Cuchara dosificadora para carbón activado (0,1 g)



Determinación de Azufre extraíble en Suelos
Método ALAP- Extractante AcNH₄-HAc

Reactivos necesarios

- Acetato de Amonio p.a.
- Acido Acético concentrado
- Cloruro de Bario dihidratado p.a.
- Sulfato de Potasio p.a.
- Acido Chlorhídrico 37%
- Carbón activado (libre de Azufre)
- Polioxietilen sorbitan monooleato (Tween 80)
- Agua desmineralizada (Grado 3) IRAM 21322



A

**Determinación de Azufre extraíble en Suelos
Método ALAP- Extractante AcNH₄-HAc**

Reactivos a preparar

- Solución extractiva (Acetato de Amonio en Acido Acético)
- Solución ácida SEED (Sulfato de Potasio en Acido Clorhídrico 6 N)
- Reactivo para turbidimetría (Tween 80 en Cloruro de Bario al 10%)
- Solución de Referencia 1000 mg SO₄ /L
- Solución Patrón y Soluciones Tipo para Curva de Calibración



A



A

Procedimiento

Determinación de Azufre extraíble en Suelos
Método ALAP- Extractante $\text{AcNH}_4\text{-HAc}$

1- Extracción

1

- Suelo seco y molido a 2 mm
- Pesar 10 g de suelo en tubo de 50 ml

2

- Agregar 25 ml de solución extractiva
- Agitar durante 20 minutos .

3

- Centrifugar 15 minutos.
- El liquido sobrenadante límpido e incoloro (#)

#

Si no cumple este requisito debe seguirse con
el paso 2: FILTRACIÓN



Determinación de Azufre extraíble en Suelos
Método ALAP- Extractante $\text{AcNH}_4\text{-HAc}$

Característica del sobrenadante



*Así queda el
sobrenadante una
vez centrifugado*

A



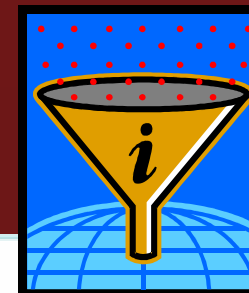
A

Procedimiento

Determinación de Azufre extraíble en Suelos
Método ALAP- Extractante $\text{AcNH}_4\text{-HAc}$

#

2- Filtrado



4

- Agregar 0,1g de carbón activado (inmediatamente antes de filtrar)

5

- Mezclar el sobrenadante del tubo con el carbón agitando suavemente con la mano, sin re-suspender el suelo.

6

- Filtrar en cono de papel de filtro. El líquido obtenido debe ser incoloro.



A

Determinación de Azufre extraíble en Suelos Método ALAP- Extractante $\text{AcNH}_4\text{-HAc}$

Filtrado





A

Procedimiento

Determinación de Azufre extraíble en Suelos
Método ALAP- Extractante $\text{AcNH}_4\text{-HAc}$

3- Desarrollo de la turbidimetría

7

- Tomar una alícuota de 10 ml del filtrado (o sobrenadante) y colocarla en un tubo de ensayo.

8

- Agregar 1 ml de solución ácida SEED.
- Agitar en vórtex para homogeneizar.

9

- Agregar 2 ml de reactivo para turbidimetría
- Agitar en vórtex 15 segundos aprox.

10

- Dejar en reposo entre 2 y 3 horas antes de proceder a la medición.

Determinación de Azufre extraíble en Suelos Método ALAP- Extractante AcNH₄-HAc

Desarrollo de la turbidimetría



A

Determinación de Azufre extraíble en Suelos Método ALAP- Extractante AcNH₄-HAc

Desarrollo de la turbidimetría



A



Procedimiento

Determinación de Azufre extraíble en Suelos
Método ALAP- Extractante $\text{AcNH}_4\text{-HAc}$

4- Cuantificación

11

- Luego de transcurrido el tiempo de reposo necesario para la reacción, volver a agitar en vórtex por 15 segundos.

12

- Proceder a su medición en espectrofotómetro a 410 nm.

*

- Hacer una curva de calibración junto a cada tanda de muestras.

**

- Si el carbón activo utilizado no es libre de azufre, hacer un **Blanco de Carbón**.

Determinación de Azufre extraíble en Suelos Método ALAP- Extractante AcNH4-HAc

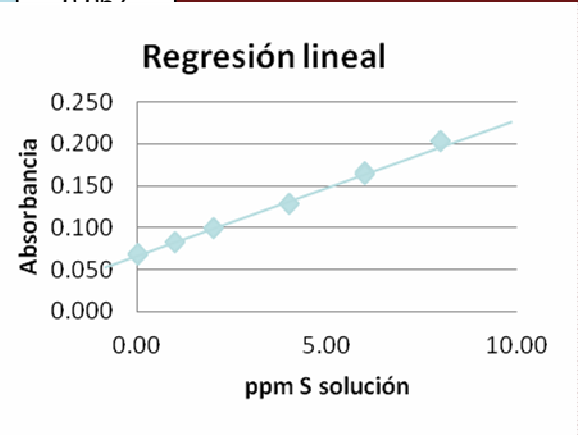


Cuantificación

Lectura en espectrofotómetro a 410 nm



RECTA DE CALIBRACIÓN		
S solución ppm	SO4 solución ppm	Absorbancia
0	0	0.067
0	0	
0	0	
1	3	
1	3	
1	3	
2	6	
2	6	
2	6	
4	12	
4	12	
4	12	
6	18	
6	18	
6	18	0.163
8	24	0.203
8	24	0.203
8	24	0.204



Recta de calibración y cálculos

A

Determinación de Azufre extraíble en Suelos Método ALAP- Extractante AcNH₄-HAc

Cuantificación

MUESTRA		RESULTADOS		
Muestra	Absorbancia	Muestra	ppm S suelo sin dil	SO ₄ solución
Rep 1	0.095	Rep 1	4.394	13.475
Rep 2	0.096	Rep 2	4.543	13.931
Rep 3	0.094	Rep 3	4.245	13.018
0.095		MEDIA	4.394	

S x/y 0.00282

INCERTIDUMBRE 0.57

LOD 1.00 Límite de detección

r 0.999

LOQ 2.88 Límite de cuantificación

Criterios de aceptación

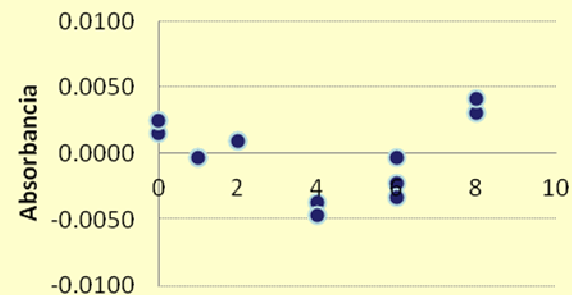
• $r \geq 0,995$

• Residuos de la regresión distribuidos aleatoriamente a ambos lados de la línea central

• CV entre réplicas < 5%

A

Gráfico de residuos



Determinación de Azufre extraíble en Suelos
Método ALAP- Extractante AcNH₄-HAc

Aspectos superadores

- Extracto más limpio y transparente comparado con otros extractantes.



B

Aspectos superadores

- Menor cantidad de carbón necesaria, e incluso a veces no es necesario agregarlo.
- Menor tiempo de extracción y centrifugado
- La solución ácida SEED eleva el “cero” de la curva, alejándose del “ruido de base del equipo”
- El tween mantiene el sulfato de bario más tiempo en suspensión.
- Siempre que se coloque una recta en cada tanda de muestras y que se agiten previamente a realizar la medición, se independiza del tiempo exacto de medición.



Puntos críticos y problemas

- Los suelos agrícolas tienen generalmente muy bajos niveles de azufre extraíble.

↓

Valores generalmente
menores a 5 ppm de S

→

Incluso por debajo del
LOQ (2 o 3 ppm) y del
LOD (1 ppm) del método

Puntos críticos y problemas

- No se consigue carbón activo libre de Azufre.



Lavado muy engorroso .



No consigue eliminar por completo el contenido de S

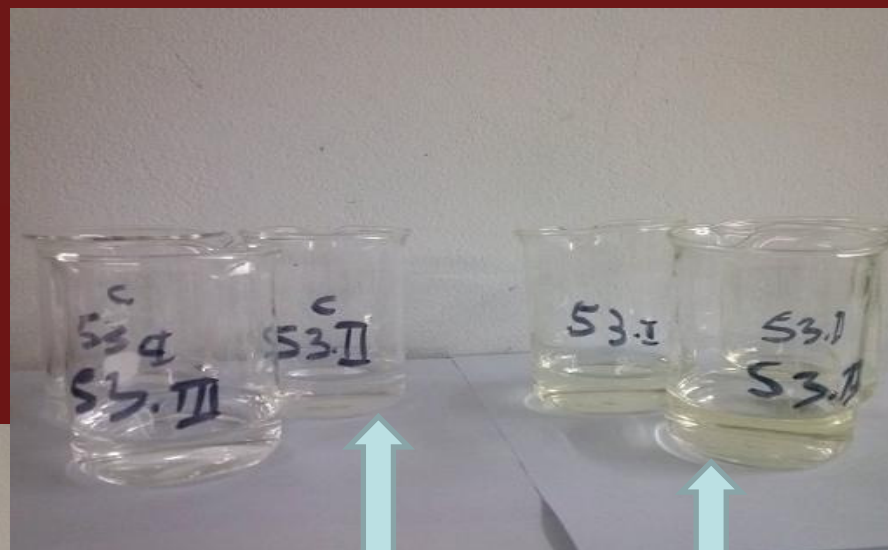


Debe restarse a las muestras el “**Blanco de carbón**”



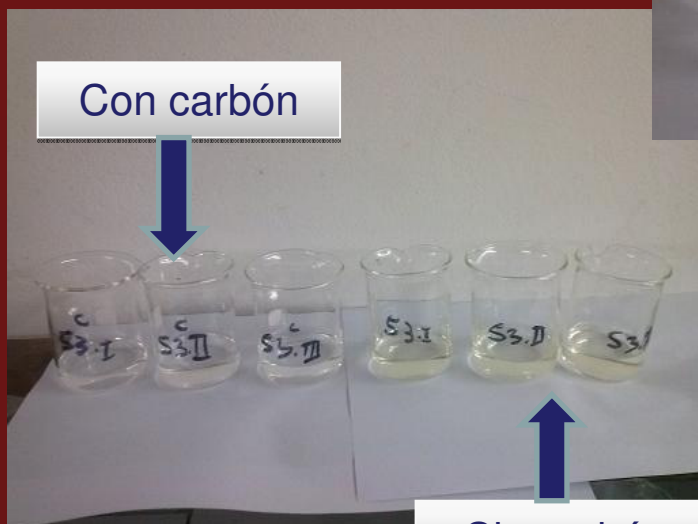
Puntos críticos y problemas

- Si bien la extractiva da un extracto bastante limpio, el color depende de cada muestra.



Filtrado luego del agregado del carbón

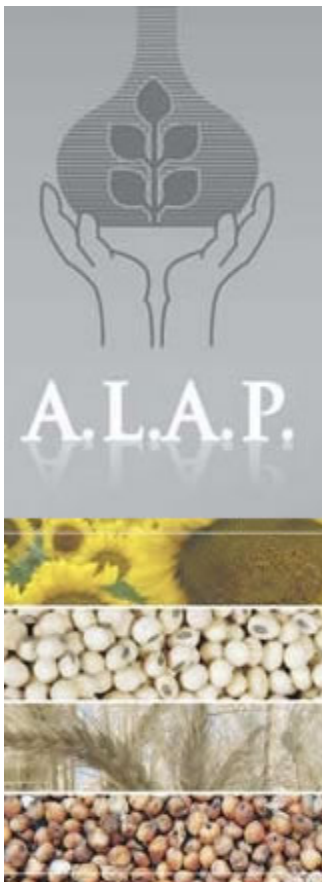
Filtrado sin carbón agregado



Con carbón

Sin carbón

C



Puntos críticos y problemas

- La espuma que produce el tween puede afectar las mediciones si no se tiene precaución en las mismas.
- El tween hace más lenta la reacción por su viscosidad.
- La medición, ¿es afectada por la temperatura?
- La turbidimetría, ¿es afectada por la temperatura?
- Problemas para conseguir papel de filtro banda azul (importado)

Determinación de Azufre extraíble en Suelos Método ALAP- Extractante AcNH₄-HAc

Ideas a probar ¿mejoradoras?

- Evitar el uso del carbón. Solucionar el incremento que podría producir el color de base del extracto haciendo “**Blancos de muestras**”.
- Evitar el uso de papel de filtro en muestras con poca materia orgánica sobrenadante.
- Probar agregar primero el cloruro de bario y luego el tween para no retrasar la reacción.
- Utilizar otro método para clarificar el extracto (Ej: oxidación con peróxido de sodio #).

COMPARACIÓN DE MEDICIONES TURBIDIMÉTRICAS DE SULFATOS UTILIZANDO DISTINTOS EXTRACTANTES Y TRATAMIENTOS DEL EXTRACTO- Russi, D., F.H. Gutierrez Boem, P. Prystupa, G. Rubio
Cátedra de Fertilidad y Fertilizantes, Facultad de Agronomía, UBA.
drussi@agro.uba.ar



D

Determinación de Azufre extraíble en Suelos
Método ALAP- Extractante AcNH₄-HAc

Debate y aporte de los asistentes

AHORA LES TOCA A USTEDES



E

**Determinación de Azufre extraíble en Suelos
Método ALAP- Extractante AcNH₄-HAc**



A.L.A.P.



¡¡GRACIAS!!

