

# Métodos de análisis e implementación de Calidad en el Laboratorio de Suelos

---

## **EDITORA**

***Kloster Nanci***

EEA Anguil INTA

---

## **AUTORES**

***Azcárate Pamela***

EEA Anguil INTA

***Baglioni Micaela***

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNLPam

***Brambilla Clara***

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNLPam

***Brambilla Emilio***

INTA UI Balcarce

***Fernández Romina***

EEA Anguil INTA

***Kloster Nanci***

EEA Anguil INTA

***Noellemeyer Elke***

Facultad de Agronomía, UNLPam

***Ostinelli Miriam***

Instituto de Suelos, INTA

***Pérez Micaela***

EEA Anguil INTA

***Quiroga Alberto***

EEA Anguil INTA

***Savio Marianela***

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,  
UNLPam, INCITAP

---

## **REVISORES**

***Carreira Daniel***

Instituto de Suelos, INTA

***Marban Liliana***

CONICET, INGEIS

***Varela María Florencia***

Facultad de Agronomía, UNLPam

---



EEA Anguil "Ing. Agr. Guillermo Covas"

**Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria**

## **Agradecimientos**

A Alfredo Bono por generar la idea de esta publicación y revisar los apuntes hasta su versión final.

Al personal de apoyo y técnico del Laboratorio de Suelo y Agua, en la actualidad Valentín Colotti y Roberto Maldonado.

Al personal de campo del Grupo de Suelos y Gestión del Agua, en la actualidad Raúl Olguín, Roberto Gómez y Eduardo Calabaza.

A los revisores del manuscrito, por las sugerencias y comentarios que ayudaron a mejorar la calidad de la publicación.

---

### **Diseño Gráfico**

Dis. Gráf. Francisco Etchart

### **Impresión**

Gustavo J. Moyano

Impreso en los talleres gráficos de la EEA INTA Anguil

“Ing. Agr. Guillermo Covas”

Tirada de 500 ejemplares

*Junio de 2017*



#### **EDICIONES INTA**

Centro Regional La Pampa-San Luis

EEA INTA Anguil “Ing. Agr. Guillermo Covas”

RN N°5 Km 580, CP 6326, Anguil, La Pampa, Argentina

# Resumen

El suelo es un recurso no renovable sobre el cual se desarrolla prácticamente la totalidad de la producción agrícola y ganadera. Los suelos agrícolas generalmente presentan deficiencias físicas y químicas, y los análisis de suelo son una herramienta importante en el diagnóstico de fertilidad y evaluación de uso de los mismos. La evaluación de suelos es necesaria para definir las estrategias de un cultivo, controlar variaciones de calidad del cultivo en el tiempo, evaluar los efectos de distintas secuencias de cultivos, corregir la fertilidad del suelo y otros, como la compra de un campo. En esta publicación el lector encontrará resultados de investigación referidos a métodos de análisis de suelos y experiencias de la implementación de un Sistema de Gestión de Calidad siguiendo el lineamiento de la Norma IRAM 301:2005 (ISO/IEC 17025:2005). La publicación está dividida en diez capítulos. En el primero de ellos se describen aspectos de calidad aplicados al análisis de suelos. En los capítulos siguientes, se realiza una breve introducción de cada determinación y se describen algunas de las técnicas utilizadas en los laboratorios de suelos de la Región Pampeana, con las mejoras, recomendaciones de uso y el soporte bibliográfico correspondiente. Se realizan comparaciones entre distintos métodos de análisis de suelos, en función de la variabilidad que existe sobre los mismos. Por lo expuesto, esta publicación constituye un claro ejemplo del acercamiento entre los sectores científico-tecnológico y productivo. La misma indudablemente será muy útil para asesores profesionales y técnicos de laboratorios públicos y privados. Además, resultará de especial interés como aporte bibliográfico para estudiantes universitarios y de postgrado, de las áreas de química, agronomía y carreras afines.

# Abstract

Soils are a finite resource on which practically all agricultural and livestock production takes place. Agricultural soils degradation is an ongoing process leading to reduced soil physical and chemical quality. Soil analyze is an important tool in the diagnosis of fertility and evaluation the soil production. Soil evaluation is useful for defining crop strategy, monitoring grain quality over time, evaluating the effects of different crop sequences, correcting soil fertility and others, such as buying a field. Therefore, this publication is an example of the approach between the different scientific-technological and productive actors. This publication has research results corresponding to methods of soil analysis and experiences of the Quality Management System adoption, following the guidelines of IRAM 301:2005 (ISO/IEC 17025:2005). This publication has ten chapters. The first one describes quality aspects applied to soil analysis. In the following chapters is given a brief introduction of each soil analysis, are described some techniques used in the soil laboratories of the Pampean Region including improvements, recommendations of use and bibliographical support. Therefore, this publication will undoubtedly be very useful for professionals and technicians of public and private laboratories. In addition, it is of special interest as a bibliographic contribution destined to advanced and postgraduate students, of chemistry, agronomy and related thematic.



# Objetivo

El objetivo de esta publicación técnica es presentar las acciones de mejora en la calidad de los resultados obtenidos por el Laboratorio de Suelo y Agua, perteneciente al Grupo de Suelos y Gestión del Agua de la EEA Anguil, INTA. Para ello se incluyen resultados de investigación en métodos y controles de calidad realizados por el laboratorio en los últimos 10 años de trabajo. Gran parte de la información plasmada en los distintos capítulos de este trabajo fue presentada previamente en publicaciones técnicas de la EEA Anguil y en congresos de la especialidad, publicada en revistas indexadas y/o fueron parte de trabajos de tesis de grado y posgrado. Esta publicación constituye un producto de los proyectos PNSUELO-1134034 *“Desarrollo e implementación de métodos analíticos, instrumentales y de gestión de la calidad en la Red de Laboratorios de Suelo, Agua y Vegetal (RILSAV)”* y PAMSL-1282101 *“Contribución al desarrollo territorial del este de La Pampa”*.

---



# Contenidos

Capítulo 1. Aspectos de calidad aplicados al análisis de suelos	9
Capítulo 2. Comparación de métodos de medición de pH	31
Capítulo 3. Conductividad eléctrica: comparación del método depasta saturada “a campo” (simulado) vs extracto de saturación en el laboratorio	35
Capítulo 4. Carbono total, orgánico e inorgánico	39
Capítulo 5. Nitrógeno total	47
Capítulo 6. Nitrógeno disponible-Nitratos	51
Capítulo 7. Capacidad de intercambio catiónico	57
Capítulo 8. Cationes intercambiables	63
Capítulo 9. Azufre disponible y azufre total	69
Capítulo 10. Comparación de métodos de determinación de textura en Ustoles de la Región Semiárida Pampeana	75





# 1

## Aspectos de calidad aplicados al análisis de suelos

Dentro de un esquema productivo sustentable, el análisis de suelo es una herramienta esencial e indispensable para la toma de decisiones sobre prácticas de manejo agrícola. El análisis de suelo puede realizarse con diferentes objetivos:

- para realizar una caracterización general de un lote, que conlleva a una decisión de comercialización;
- para recomendar una fertilización, lo cual requiere considerar el nutriente y el tipo de cultivo;
- para evaluar problemáticas específicas (acidez, sodicidad, salinidad, contaminación, etc).

Un esquema de manejo sustentable requiere, además del análisis de suelo, un muestreo adecuado, la posterior interpretación del dato emitido por el laboratorio y el diagnóstico para realizar la recomendación.

En líneas generales el cliente requiere que los resultados emitidos por el laboratorio sean exactos, objetivos, rápidos y de bajo costo. Cuando se considera la veracidad de los resultados emitidos por un laboratorio, surge la idea general de que debe trabajarse siempre con el mismo laboratorio, dado que ello permite comparar resultados de análisis a largo plazo. Sin embargo esto se contradice con uno de los principios más importantes de la práctica analítica que postula que las mediciones analíticas de un laboratorio deberían ser concordantes a las realizadas en otro laboratorio.

Al mencionar que el resultado de un análisis de suelo debe ser objetivo, se está indicando que el informe de resultados emitido por el laboratorio se limitará a expresar un dato de calidad analítica. El informe debe ser posteriormente evaluado por un

profesional, quien realizará la interpretación del dato, el diagnóstico y la recomendación. El laboratorio puede entregar material orientativo sobre la interpretación de los resultados pero no es su obligación, a menos que incluya estos servicios (diagnóstico y recomendación) entre los ofrecidos al cliente. Para esto necesitará contar con información adicional (historia del potrero, rotaciones, condiciones físicas del lote, rendimiento objetivo, personal facultado para el diagnóstico y recomendación respectiva, etc.).

Una de las herramientas que permite responder al requerimiento de los clientes es la implementación de un Sistema de Gestión de Calidad (Compañía Beltrán & Ríos Castro, 2002). Esta herramienta de gestión busca disminuir y en lo posible eliminar no conformidades. Además permite controlar los factores que afectan la calidad del servicio, asegurar y mejorar el mismo, proteger los intereses del laboratorio y primordialmente dar confianza al cliente. En Argentina, la Norma IRAM 301:2005 (ISO/IEC 17025:2005) establece los requisitos generales que debe cumplir un laboratorio, si desea demostrar competencia técnica para la realización de ensayos o calibraciones. Esta Norma incluye requisitos relativos a la gestión y requisitos técnicos que tiene que cumplir el laboratorio para ser capaz de asegurar su competencia y la calidad de sus resultados. Los requisitos se mencionan en la Tabla 1.1.

Los laboratorios de Suelo, Agua y Material Vegetal de INTA, nucleados en la Red INTA de Laboratorios de Suelo, Agua y Material Vegetal (RILSAV), trabajan desde el año 2006 en la implementación de la Norma IRAM 301 (ISO/IEC 17025:2005). El trabajo en red incluye múltiples aspectos, entre ellos:

Tabla 1.1. Requisitos relativos a la gestión y técnicos de la Norma IRAM 301.

Requisitos IRAM 301	
4. Relativos a la gestión	5. Técnicos
4.1 Organización	5.1 Generalidades
4.2 Sistema de gestión	5.2 Personal*
4.3 Control de los documentos	5.3 Instalaciones y condiciones ambientales*
4.4 Revisión de los pedidos, ofertas y contratos*	5.4 Métodos de ensayo y validación de métodos*
4.5 Subcontratación de ensayos y calibraciones	5.5 Equipos*
4.6 Compras de servicios y suministros*	5.6 Trazabilidad de las mediciones*
4.7 Servicios al cliente*	5.7 Muestreo
4.8 Quejas	5.8 Manipulación de los ítems de ensayo*
4.9 Control de trabajos de ensayos no conformes	5.9 Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo*
4.10 Mejora*	5.10 Informe de resultados*
4.11 Acciones correctivas*	
4.12 Acciones preventivas*	
4.13 Control de los registros	
4.14 Auditorías internas	
4.15 Revisiones por la dirección	

\*Puntos abordados en el Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA Anguil.

- redacción de documentos del Sistema de Gestión de Calidad (procedimientos, instructivos), que luego son adaptados, en cuestiones puntuales, a las realidades de cada laboratorio de la Red,
- evaluación de la performance de metodologías de análisis no normalizadas, para definir su aptitud para el uso agropecuario (es decir que satisfaga las necesidades del cliente). Se evalúa la respuesta del método frente a distintos tipos de suelo y el ajuste de sus resultados con los de los métodos usados previamente,
- realización de Ensayos de Comparación Interlaboratorio (ECI) de suelo, agua y material vegetal,
- representación en la Comisión Suelo para uso agropecuario del Convenio IRAM-SAGPyA, para la normalización de metodologías de análisis de suelo,
- capacitación de recursos humanos que trabajan en los laboratorios de la Red (Ostinelli *et al.*, 2012).

El Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA Anguil está trabajando, desde su participación en la RILSAV, en la implementación de Sistemas de Gestión de Calidad. Sus avances principales en la implementación se focalizaron sobre algunos puntos críticos

del funcionamiento del laboratorio, indicados en la Tabla 1.1, sobre los que se hace referencia más adelante.

## REQUISITOS RELATIVOS A LA GESTIÓN

### 4.4 Revisión de los pedidos, ofertas y contratos

En este aspecto, el laboratorio ha establecido las condiciones del servicio, es decir las condiciones en que se conducen los ensayos. Tanto en lo que se refiere a los métodos como a las condiciones técnicas empleadas, el tiempo de entrega de resultados y los costos; y la comunicación de esta información al cliente. De este modo se establece un acuerdo sobre todas estas condiciones antes de iniciar el trabajo. Se trabaja periódicamente en lo que se refiere a los aspectos técnicos (métodos, condiciones ambientales, equipamiento, capacitación del personal, etc.) de modo de mantenerlos actualizados y adecuados para el propósito planteado.

El tiempo de entrega de los resultados de los ensayos se calcula en función del tiempo empleado en cada etapa del proceso, es decir desde que se recibe la muestra hasta que se emite el informe de resultados del ensayo. Cuando la muestra ingresa al laboratorio se la identifica, se le asigna un número de laboratorio y se registran los datos aportados por el

cliente. Luego de su ingreso, se realiza el pretratamiento de la muestra de suelo, etapa que incluye el secado, molienda y tamizado de la misma, la realización de los análisis físico-químicos solicitados y la elaboración y envío del informe de resultados. Se prevé que la etapa de análisis (para la mayoría de los ensayos) no demore más de una semana, plazo estipulado en las condiciones del servicio. Sin embargo, como esto puede verse influenciado por la demanda de análisis en el laboratorio, si, circunstancialmente, se previera un plazo mayor, se comunica al cliente al momento de recibir la muestra, de modo de resolver cualquier diferencia antes de iniciar el trabajo. El registro de la comunicación al cliente es vía correo electrónico, telefónico, o personal.

Al definir el costo del análisis de suelo, se han considerado los reactivos e instrumental adecuado para cada ensayo, los costos inherentes al control de la calidad de los resultados emitidos, tales como la utilización de material de referencia, la calibración y verificación periódica de equipos, la participación en programas interlaboratorio, y el adecuado manejo de residuos.

Dado que es fundamental contar con personal idóneo para cada tarea, además de su formación se tiene en cuenta la continua participación en actividades de capacitación, tanto las incluidas en la rutina (actividad diaria) como aquellas en las que el personal participa externamente al laboratorio (ofrecidas en el ámbito de la RILSAV u otras). Estas actividades son tenidas en cuenta tanto en lo que hace al tiempo dedicado como a los costos involucrados (traslados, matrículas, etc.).

#### **4.6 Compras de servicios y suministros**

La compra de servicios y suministros es un aspecto crítico del funcionamiento del laboratorio. En una institución como el INTA los recursos involucrados pueden provenir de diferentes fuentes, y por lo tanto, la administración de los mismos recae en distintas áreas específicas externas al laboratorio, lo cual dificulta la realización de compras. Reconociendo este aspecto crítico, se elaboró un procedimiento de contratación y compra de servicios y suministros del laboratorio que afectan la calidad de los ensayos (Anexo 1). El mismo contempla los aspectos principales que garantizan la provisión de

insumos y servicios que cumplan con los requisitos especificados y en las condiciones (tiempo y forma) requeridas. Cuenta con varios registros asociados: solicitud interna de compra, solicitud de cotización, orden de compra, solicitud de gastos, informe técnico, recepción de insumos y suministros. Algunos de ellos también se muestran, a modo de ejemplo, en el Anexo.

El procedimiento de contratación y compra de servicios y suministros se implementó en el año 2012 y se mantiene vigente a la fecha, resultando de suma utilidad en la organización y la gestión de compras del laboratorio.

#### **4.7 Servicios al cliente**

En el Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA Anguil se procesan muestras provenientes tanto de clientes internos (investigadores de la EEA) como externos (investigadores de otras EEAs de INTA y de otros organismos, productores, etc.). Cualquiera sea el caso, el laboratorio está dispuesto a cooperar con ellos, aclarar cualquier duda que planteen respecto a la actividad y al desempeño del laboratorio y garantizar la confidencialidad hacia otros clientes. De igual modo, busca mantener a sus clientes informados, toda vez que lo requieran, sobre la marcha de los ensayos solicitados o cualquier cambio o imprevisto que pueda surgir durante la ejecución de los mismos. Se encuentra pendiente de resolución un aspecto de importancia como es contar con registro de información de retorno de los clientes (por ejemplo encuesta de satisfacción).

#### **4.10 al 4.12 Acciones de mejora, acciones correctivas, acciones preventivas**

Estas acciones se abordan como parte de un proceso pro-activo destinado a identificar oportunidades de mejora, corregir y evitar no conformidades. En este sentido, el Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA Anguil analiza los resultados de los diagramas de control obtenidos a partir del análisis de muestras patrón interno, los resultados de calibraciones y verificaciones de equipos, el análisis de los resultados de participación en interlaboratorio. Además se identifican posibilidades de mejora en las distintas actividades y etapas analíticas desarrolladas en el laboratorio.

## REQUISITOS TÉCNICOS

### 5.2 Personal

Como se mencionó en relación a este ítem, la Alta Dirección del laboratorio asegura la competencia técnica de todo el personal que realiza ensayos o calibraciones, opera equipos específicos, evalúa resultados y firma los informes de los ensayos. Para ello se formulan los Perfiles de Puesto de Trabajo (Anexo 6) que definen los requerimientos en cuanto a formación, capacitación y aptitudes del personal clave afectado a los ensayos o calibraciones, los cuales se mantienen actualizados. Asimismo, el laboratorio identifica las necesidades de capacitación. El Programa de Capacitación es pertinente a las tareas presentes y futuras del laboratorio. Cuando se requiere de la asistencia de personal técnico y de apoyo clave, ajeno al laboratorio, ya sea bajo contrato o a título suplementario, tal como el caso de las prácticas profesionales, el laboratorio asegura que dicho personal es supervisado, es competente, y trabaja de acuerdo con el Sistema de Gestión del laboratorio.

### 5.3 Instalaciones y condiciones ambientales

El Laboratorio cuenta con instalaciones adecuadas para la recepción y atención del cliente, tratamiento de muestras y realización de los ensayos. El Director Técnico asegura las condiciones de orden y limpieza para evitar posibles impactos negativos sobre la calidad de los resultados de los ensayos.

La utilización de elementos de protección personal es de carácter obligatorio y el tipo de protección (visual, respiratoria, manos, etc.) se indica en el procedimiento de trabajo de cada ensayo. Se verifica el funcionamiento de equipos afectados a la seguridad del personal, tales como campanas de extracción de gases, ducha de seguridad y lavaojos, cilindros de gases y compresores.

Se procura disminuir la generación de residuos peligrosos a partir de la adopción de técnicas que requieran menor volumen de reactivos o bien a partir del empleo de equipos que no generan residuos peligrosos. En caso de generación de este tipo de residuos, éstos se recolectan en bidones, se clasifican de acuerdo a su peligrosidad y se gestiona su tratamiento o disposición final por medio de un servicio externo.

### 5.4 Métodos de ensayo y validación de métodos

El laboratorio debe utilizar métodos de ensayo que satisfagan las necesidades del cliente, adoptando preferentemente los métodos publicados como Normas. En la actualidad el organismo de normalización en Argentina, IRAM, cuenta con varias Normas aplicadas al análisis de suelo. Las Normas son el resultado de un trabajo colaborativo de distintos laboratorios de instituciones públicas y privados, donde el aporte de los laboratorios de la RILSAV, tanto en la redacción, pruebas de laboratorios y controles de pre-validación, es destacado. El trabajo coordinado de estos laboratorios, a través del Programa de Comparación Interlaboratorio de la Red, es lo que permite la evaluación estadística de la dispersión de dichos métodos (base para la validación de los mismos), la cual se incluye como anexo en cada una de las Normas. Algunas de estas Normas han sido aprobadas y otras están en vías de normalización. Se mencionan a continuación:

#### *Normas IRAM vigentes (publicadas)*

- IRAM-SAGyP 29570-1:2010. Calidad ambiental. Calidad del suelo. Determinación de fósforo extraíble en suelos. Parte 1: Método de Bray Kurtz 1 modificado (Extracción con solución de fluoruro de amonio – ácido clorhídrico) (en revisión).
- IRAM-SAGyP 29570-2:2014. Calidad ambiental. Calidad del suelo. Determinación de fósforo extraíble en suelos. Parte 2: Olsen (Extracción con bicarbonato de sodio).
- IRAM-SAGyP 29571-1:2008. Calidad ambiental. Calidad del suelo. Determinación de materia orgánica en suelo. Parte 1. Método de pérdida de masa por calcinación.
- IRAM-SAGyP 29571-2:2011. Calidad ambiental. Calidad del suelo. Determinación de materia orgánica oxidable por mezcla oxidante fuerte, escala semi-micro.
- IRAM-SAGyP 29571-3:2016. Calidad ambiental. Calidad del suelo. Determinación de materia orgánica en suelo. Parte 3 – Determinación de carbono orgánico oxidable por mezcla oxidante fuerte, micro escala.
- IRAM-SAGyP 29578-1:2009. Calidad ambiental. Calidad del suelo. Pretratamiento de muestras de suelo para uso agropecuario para análisis físicos y químicos.

### Normas IRAM SAGyP en estudio

- IRAM-SAGyP 29572. Calidad ambiental. Calidad del suelo. Determinación de nitrógeno en suelo por el método Kjeldahl modificado.
- IRAM-SAGyP 29573. Calidad ambiental. Calidad del suelo. Extracción de amonio, nitrito y nitrato en muestras de suelo.
- IRAM-SAGyP 29574. Calidad ambiental. Calidad del suelo. Determinación de pH en suelo para uso agropecuario.
- IRAM-SAGyP 29575. Calidad ambiental. Calidad del suelo. Determinación de azufre inorgánico (sulfato) extraíble en suelos.
- IRAM-SAGyP 29576-1. Calidad ambiental. Calidad del suelo. Determinación de amonio, nitrito y nitrato por destilación.
- IRAM-SAGyP 29576-2. Calidad ambiental. Calidad del suelo. Determinación de amonio, nitrito y nitrato por colorimetría. Parte 2: Diazotación con Snedd.
- IRAM-SAGyP 29577. Calidad ambiental. Calidad del suelo. Capacidad de intercambio catiónico y cationes intercambiables.
- IRAM-SAGyP 29579. Calidad ambiental. Calidad del suelo. Determinación de la conductividad eléctrica en suelos de uso agropecuario.
- IRAM-SAGyP 29590. Calidad ambiental. Calidad del suelo. Determinación de la humedad en suelo.

Los laboratorios de análisis de suelo, agua y material vegetal que forman parte de la RILSAV han implementado los métodos normalizados, o en proceso de normalización, que se disponen para análisis de suelos.

La Norma IRAM-SAGyP 29578:2009, de pretratamiento de muestras de suelo para uso agropecuario, propone el secado de muestra en estufa a 40°C y su aplicación implica una reducción del tiempo total de análisis respecto del tradicional secado al aire.

La validación no es más que la declaración de aptitud de un método para un uso específico. En este sentido, debe tenerse presente que para aquellos ensayos que no cuentan con un método normalizado, el laboratorio debe realizar una validación más profunda, con el fin de evaluar los distintos parámetros que garantizan su aptitud. La validación de un método normalizado para su uso en un labo-

ratorio específico, en cambio, sólo debe probar las condiciones de ejecución del método en el mencionado laboratorio, lo cual resulta una tarea mucho más sencilla y con menor costo (tiempo, reactivos, personal, etc.).

El Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA Anguil ha trabajado en la validación de algunos métodos adoptados por el laboratorio. Entre ellos la determinación de carbono y nitrógeno total por combustión seca (Pérez, 2013), la determinación de nitratos con el método del ácido cromotrópico (Brambilla *et al.*, 2013) y la determinación de la capacidad de intercambio catiónico del suelo empleando el método de extracción con acetato de amonio 1 mol L<sup>-1</sup> a pH 7 (Kloster *et al.*, 2010). Algunos detalles de las validaciones de dichos métodos se mencionan en los Capítulos 4, 5, 6 y 7 respectivamente.

### 5.5 Equipos

Las condiciones de los equipos críticos y los materiales de referencia afectados a su control son aspectos básicos a tener en cuenta para asegurar la calidad de los resultados emitidos. Por ello es indispensable disponer de una herramienta que permita asegurar el adecuado control de los mismos. Los laboratorios integrantes de la RILSAV elaboraron un procedimiento de gestión de instrumentos de medida que incluye los controles necesarios (calibraciones, verificaciones y mantenimiento) y su documentación en los registros correspondientes (Kloster *et al.*, 2011). Estos registros aportan evidencia que garantiza la calidad y trazabilidad de las mediciones, según lo establecido en este requisito de la Norma IRAM 301 (ISO/IEC 17025:2005). El Laboratorio de la EEA Anguil implementó este procedimiento para los equipos afectados al Sistema de Gestión de Calidad en el año 2011. En el Anexo (7, 8, 9) se muestran a modo de ejemplo los registros derivados de este procedimiento.

Algunos equipos críticos requieren de la elaboración de procedimientos para la verificación. Azcárate *et al.* (2011) elaboraron una guía para la verificación de espectrofotómetros UV-visible utilizados en el análisis de suelo y agua trabajando a partir de las indicaciones del manual del equipo y bibliografía de la temática. A partir de dicha guía surge un registro de verificación del equipo (Anexo 10). Los valores de aceptabilidad de los parámetros

fueron tomados de bibliografía de la industria farmacéutica y de lineamientos de la farmacopea de diferentes países. Sin embargo debería evaluarse la posibilidad de modificar los rangos de aceptabilidad de los parámetros propuestos debido a que, al tratarse del análisis de muestras de suelo para uso agropecuario, podría permitirse una mayor flexibilidad en los valores límites exigidos para los espectrofotómetros utilizados en ésta disciplina. Luego de cinco años de verificaciones realizadas sobre un espectrofotómetro marca Metrolab, modelo 1600, se observó que la inexactitud fotométrica llegaba al 7,5 %, siendo el máximo permitido en la guía de verificación de 3 %. Dado que los resultados de los ensayos realizados con tal equipo arrojaron resultados satisfactorios en el Ensayo de comparación Interlaboratorio (PROINSA), se resuelve aumentar el límite de inexactitud fotométrica a un valor de 7,5 % para los espectrofotómetros UV-visible utilizados en análisis de suelos.

Otros equipos definidos como críticos en el laboratorio son las balanzas analíticas y de precisión, el material volumétrico afectado a los ensayos, los termómetros, pHmetros y conductímetros. Estos equipos se incluyen dentro del cronograma anual de calibración, verificación y mantenimiento. La calibración de las balanzas y material volumétrico (pipetas automáticas, buretas, dispensadores) se realiza internamente con un juego de pesas de clase E2, empleando las herramientas de calibración de INTA (2015). Mientras que la calibración de pHmetros y conductímetros se realiza empleando las soluciones de calibración recomendadas por el fabricante de los equipos.

### 5.8 Manipulación del ítem de ensayo

Cuando la muestra ingresa al laboratorio se la identifica, se le asigna un número de laboratorio y se registran datos aportados por el cliente (nombre del productor y/o establecimiento, tipo de análisis requerido, procedencia de las muestras, correo electrónico, teléfono, N° de CUIT y dirección postal). Luego de su ingreso al laboratorio, todo el manejo de la muestra se realiza empleando el número de laboratorio asignado, lo cual contribuye a la objetividad de los resultados. De esta manera el analista no tiene una referencia directa sobre el origen o la procedencia de la muestra y esto sólo se recupera al momento de realizar el informe de resultados, cuan-

do el responsable del laboratorio debe evaluar la concordancia de la información proveniente de los distintos ensayos realizados a la muestra y, si cuenta con información del lote, su correspondencia. Esto contribuye a investigar posibles desvíos o decidir la repetición o corroboración de algún ensayo.

### 5.9 Aseguramiento de la calidad de los resultados de ensayo

La Norma IRAM 301 (ISO/IEC 17025:2005) indica que el laboratorio debe tener procedimientos de control de calidad para realizar el seguimiento de la validez de los ensayos y un registro de los datos resultantes. El Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA Anguil emplea como elementos principales para asegurar la calidad los siguientes controles:

**5.9.1 Control de calidad interno:** para ello se cuenta con una muestra patrón interno preparado en el laboratorio, cuyo valor medio y desvío se calculó a partir de repeticiones (15 réplicas) realizadas en diferentes días de ensayo (Vázquez, 2005). Una vez que tal muestra se encuentra caracterizada, se analiza, habitualmente, de forma conjunta en cada tanda de muestras a analizar y su resultado se registra en un diagrama de control. Este último se construye a partir del valor medio y los desvíos del patrón interno. Con estos parámetros se trazan la línea correspondiente a la media, las líneas de alerta, en  $x \pm 2DS/\sqrt{n}$ , y las líneas de acción, en  $x \pm 3DS/\sqrt{n}$ , donde  $X$  es el valor medio del patrón interno,  $DS$  es el desvío estándar y  $n$  es el número de réplicas en que ambos parámetros fueron obtenidos (Miller & Miller, 1993). En este diagrama se grafican rutinariamente los valores del patrón interno, en función del tiempo. En el caso de que un valor caiga fuera de las líneas de acción, se debe detener el proceso e investigar la causa de lo sucedido. Si un valor cae entre las líneas de alerta y las de acción, no se detiene el proceso, pero se investiga la causa y, de ser necesario, se repiten algunas o todas las muestras de la tanda (en función de lo que surja de la investigación y la coherencia de los resultados). Un diagrama de control para el análisis de nitrógeno total en suelo por el método de Kjeldahl se muestra en la Figura 1.1.

**5.9.2 Participación en comparaciones interlaboratorio:** el Laboratorio de Suelo y Agua participa en el Programa de Ensayos de Comparación Interlaboratorios de la RILSAV desde el año 2006 y

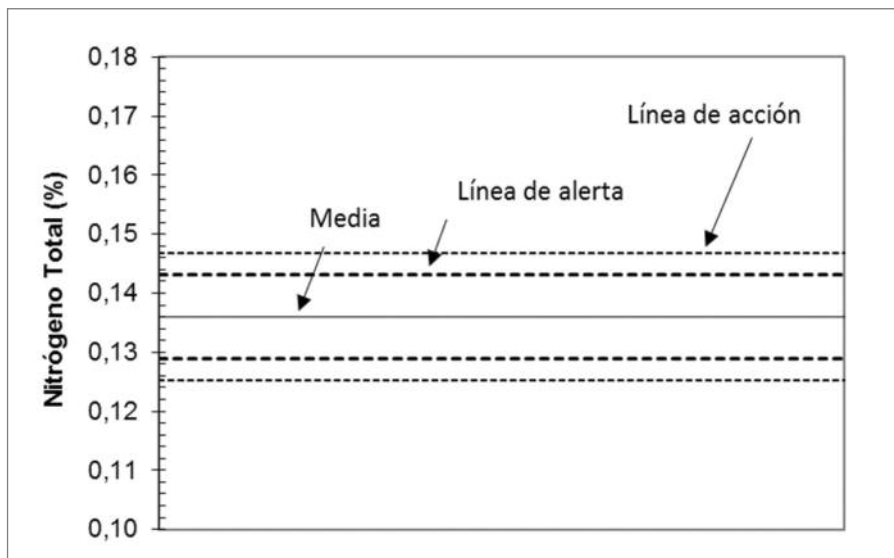


Figura 1.1. Diagrama de control para la determinación de nitrógeno total en patrón interno N° 2 por el método de Kjeldahl. ( $\bar{X}=0,136$ ;  $DS=0,013$ )

en el Programa Nacional de Interlaboratorios de Suelos Agropecuarios (PROINSA) desde el año 2009.

En el Programa interlaboratorio de la RILSAV participan los laboratorios de INTA. Es un Programa colaborativo y por ello ha alentado desde sus inicios a la evaluación de las nuevas metodologías consensuadas, en vías de normalización y normalizadas. Desde sus comienzos los objetivos fueron: evaluar estadísticamente la dispersión de los resultados obtenidos para un mismo ensayo en los distintos laboratorios de la Red; evaluar el comportamiento de las metodologías que se hallan en proceso de normalización; identificar las dificultades de su implementación y permitir a los laboratorios participantes tomar acciones correctivas cuando se identifiquen desvíos aleatorios y/o sistemáticos en los resultados (Ostinelli & Carreira, 2010).

Por su parte el PROINSA provee ensayos de aptitud interlaboratorios para análisis de suelo y tiene como objetivo propender a mejorar la calidad de los resultados analíticos de los ensayos que realizan los laboratorios de suelos públicos y privados de la República Argentina (MINAGRI, 2016). El PROINSA realiza la evaluación del desempeño del laboratorio a partir del parámetro “z” ( $z < 2$  resultado satisfactorio,  $2 > z > 3$  resultado cuestionable,  $z > 3$  resultado no satisfactorio). Este mecanismo permite al laboratorio verificar sus resultados y emprender acciones correctivas en los casos de que éstos resulten cuestionables o no satisfactorios.

### 5.10 Informe de los resultados

El Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA Anguil ha adaptado sus formularios de informe para que resulten exactos, objetivos, claros y no ambiguos, tal cual lo requerido por la Norma IRAM 301 (ISO/IEC 17025:2005). Cada informe incluye: título, nombre y dirección del laboratorio, identificación unívoca del informe, nombre y dirección del cliente, identificación del método utilizado, una descripción e identificación del ítem de ensayo (en particular toda información que resulte indispensable para asegurar la trazabilidad de los resultados, como la identificación de origen), fecha de recepción, los resultados de ensayo con sus unidades de medida, el nombre y función de la persona que autoriza el informe de ensayo y una declaración de que los resultados sólo están relacionados con el ítem de ensayo en cuestión. Un modelo de informe emitido se muestra en Anexo 11.

A modo de síntesis, en este capítulo mencionamos que la obtención de información analítica significativa, que permita adoptar decisiones técnicamente correctas para la resolución de problemas en el ámbito agronómico y medioambiental, requiere de la implementación de un Sistema de Gestión de la Calidad en el laboratorio. Esto es, “*debe establecerse claramente lo que hay que hacer para obtener la calidad requerida y hacer lo que se ha establecido*”. El Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA Anguil, a partir de su trabajo conjunto con los laboratorios de INTA nucleados en la RILSAV, está trabajando con el fin de propender a la implementación de un Sistema de Gestión de Calidad.

## BIBLIOGRAFÍA

- Azcárate, MP; NS Kloster; M Ostinelli & D Carreira. 2011. Guía para la verificación de espectrofotómetros UV-visible utilizados en el análisis de suelo y agua. VI Iberolab. Congreso virtual Iberoamericano.
- Brambilla, E; N Kloster, A Bono & J Camiña. 2013. Evaluación de métodos para determinar nitrato en suelos. *Ciencia del Suelo*. 31(2):245-252.
- Compañó Beltrán, R & A Ríos Castro. 2002. Garantía de Calidad en los laboratorios analíticos. Ed. Síntesis.
- INTA, Gerencia de Procesos y Calidad. 2015. <https://colaboracion.inta.gob.ar/dnasicyc/gecal/metrologia>. Fecha de último acceso: 2017.
- Kloster, N; P Azcarate; M Ostinelli & D Carreira. 2010. Validación de método de ensayo: determinación de CIC empleando Acetato de Amonio pH 7. XXII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Rosario.
- Kloster, NS; S López; MP Azcárate; J Huidobro; BE Iwasita & M Ostinelli. 2011. Gestión de instrumentos de medida en la RILSAV. VI Iberolab. Congreso virtual Iberoamericano.
- Miller, JC & JN Miller. 1993. Estadística para química analítica. 2 ed. Delaware: Addison-Wesley. pp 210.
- MINAGRI. 2016. <http://www.minagri.gob.ar/site/agricultura/PROINSA/index.php>. Fecha de último acceso: 2017.
- Ostinelli, M & D Carreira. 2010. Programa de control de interlaboratorios. Experiencias de la RILSAV. XXII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Rosario.
- Ostinelli, M; D Carreira; MP Azcárate; S López; E Otero Estrada; A Sonsino; G Yocco & A Mansur. 2012. Experiencia pedagógica colectiva en la construcción de conocimiento para la mejora del desempeño de los laboratorios. XXIII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Mar del Plata.
- Pérez, MM. 2013. Análisis de carbono y nitrógeno en muestras de suelos y material vegetal de la región semiárida pampeana empleando el método instrumental de oxidación seca. Tesis de grado. UNLPam. pp 32.
- Vázquez, ME. 2005. Capítulo 1. Calidad. Controles internos y externos de calidad. In: Marbán L & S Ratto (edits). *Tecnologías en análisis de suelos*. Buenos Aires. AACs. pp 37-48.



# ANEXO.

## Documentos del SGC del Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA Anguil



EEA ANGUIL – LABORATORIO DE SUELO Y AGUA

Procedimiento: Compras de Servicios y Suministros

LS-PT-16  
Versión 1  
Fecha 20/01/12  
Página 1 de 4

*Anexo 1. Ejemplo de Procedimiento de compra de servicios y suministro.*

### 1. OBJETIVO

Establecer la metodología para la selección de proveedores y la compra de insumos y suministros, de modo de asegurar que son adecuados a las necesidades del laboratorio y garantizan la calidad de los ensayos que en él se llevan a cabo.

### 2. ALCANCE

Comprende los insumos, servicios, reactivos y materiales consumibles e inventariables necesarios para el desarrollo de las actividades del laboratorio

### 3. DOCUMENTACIÓN DE REFERENCIA

### 4. ABREVIATURAS

**RCo:** Responsable de Compras  
**SC:** Solicitud de cotización  
**OC:** Orden de Compra  
**SIC:** Solicitud Interna de Compras  
**RT:** Responsable Técnico  
**RC:** Responsable de Calidad  
**RE:** Responsable de Ensayo

### 5. DESCRIPCION

#### 5.1. SOLICITUD INTERNA DE INSUMOS Ó SERVICIOS

Trimestralmente cada RE realiza el control de stock comparando los insumos reales incluidos en el "listado de insumos críticos del sector". En caso de que se identifiquen límites críticos de algún insumo o necesidad de algún servicio, el RE la formaliza ante el RCo con el formulario SIC. En el mismo se indica

- N° de SIC
- Solicitante
- Fecha
- Descripción
- Cantidad

#### 5.2. COTIZACION

El RCo confecciona y envía la SC a los proveedores seleccionados, para ello consulta el "listado de proveedores" y, si es necesario, evalúa la necesidad de probar nuevos proveedores. La SC incluye la siguiente información:

- Proveedor
- Contacto
- Fecha
- N° de SC
- Ítem
- Cantidad
- Artículo
- Descripción
- Forma de pago
- Plazo de entrega
- Observaciones

Elaborado por:  
Responsable de Calidad  
LSyA

Revisado por:  
Responsable de  
Laboratorio

Aprobado por:  
Responsable de  
Laboratorio



En caso de poco monto puede recurrirse a un único proveedor. También cuando hay solo un proveedor. Además, cuando no es posible enviar al proveedor la SC, se deja registro de las comunicaciones telefónicas con el mismo en la SIC, especificando día y hora.

#### 5.4. PROCESO DE APROBACIÓN Y EJECUCIÓN DE COMPRA

Recibidos los presupuestos presentados por los proveedores, el RCo junto con el RT estudian las ofertas en igualdad de condiciones. Cuando se decide a quien comprar, el proceso de aprobación y ejecución se desarrolla de acuerdo a la fuente de financiamiento.

##### 5.4.1. COMPRAS A TRAVES DE INTA

Las compras se realizan según el siguiente esquema:

- Compras menores a \$ 3000 de carácter urgente
- Compras por Trámite abreviado
- Contratación Directa / Licitación

a. Compras menores a \$ 3000 de carácter urgente:

El RCo solicita un anticipo a la administración indicando el destino de los fondos, con la firma del solicitante y del responsable que autoriza el gasto. Posteriormente debe presentarse la factura (de contado) firmada por el responsable que autoriza el gasto.

b. Compras por Trámite abreviado

\* El RCo confecciona la "solicitud de gastos" en donde se detalla cantidad, descripción, monto. A esta última se adjunta el presupuesto original (firmado por el proveedor) con toda la información pertinente y la firma del responsable que autoriza el gasto, por ejemplo el responsable de proyecto. Si el responsable de compras INTA solicita una firma adicional, se gestiona la misma.

\* El RCo envía la OC al proveedor solicitando el envío de la factura correspondiente. La OC contiene la siguiente información:

- N° de OC
- fecha de emisión
- proveedor
- contacto
- N° de cotización
- Tel/fax
- Fecha de entrega
- Cantidad
- Descripción
- Precio unitario
- Precio total
- Forma de pago
- Indicaciones de facturación

Elaborado por: Responsable de Calidad LSyA	Revisado por: Responsable de Laboratorio	Aprobado por: Responsable de Laboratorio
--	--	--



- \* El RCQ elabora el informe técnico, donde consta el insumo o servicio que se obtiene, y adjunta la factura firmada por el responsable que autoriza el gasto.
- \* El Directo de la EEA Anguil aprueba el gasto.

#### c. Contratación Directa / Licitación

- \* El RCQ envía al responsable de compras INTA la solicitud de gastos firmada por el responsable que autoriza el gasto.
- \* Una vez obtenido el presupuesto por el área de compras, el RCQ debe verificarlo, elaborar el informe técnico y elevarlo al responsable de compras INTA con la firma del responsable que autoriza el gasto.
- \* El Directo de la EEA Anguil aprueba el gasto.

De acuerdo con la ley 26045, las drogas incluidas en el listado del RENPRE (Sedronar), que se detallan en el anexo, sólo pueden adquirirse a través de INTA, dado que por encontrarse inscripto ante este organismo, es el único facultado para realizar este tipo de compras.

#### 5.4.2. COMPRAS A TRAVES DE INTEA S.A.

- \* El RCQ genera y envía una OC al proveedor seleccionado.
- \* El proveedor envía la factura correspondiente solicitando el pago de la misma, vía mail u original.
- \* La factura es recepcionada por el RCQ quien la entrega al responsable de compras INTEA, éste realiza el pago, previa autorización del Director de la EEA.

#### 5.5. PROCESO DE RECEPCION

Al llegar el insumo comprado o servicio, el RCQ recepciona la mercadería y da aviso al RC, quien realiza junto al RE la "verificación de recepción de servicios y suministros" verificando la cantidad, calidad y documentación previo a ser utilizado el insumo o luego de ser realizado el servicio. En caso de que el insumo no satisfaga las especificaciones, el insumo no se utilizará y el RC se comunicará con el RCQ para solucionar el problema.

#### 5.6. EVALUACION DE PROVEEDORES

Idealmente, se realiza la evaluación del proveedor luego de finalizada la transacción. Como mínimo, una vez por año, previo a la revisión por la dirección el RCQ completa la "Evaluación del proveedor" y actualiza el "listado de proveedores" pudiendo excluir de los proveedores aceptados los que no satisficieron las expectativas (% de satisfacción inferior a 70).

#### 6. REGISTROS

Solicitud Interna de Compra LS-RE-26

Solicitud de Cotización LS-RE-14

Orden de Compra LS-RE-13

Solicitud de Gasto (INTA) LS-RE-27, archivado en la oficina de compras INTA

Informe Técnico (INTA) LS-RE-28, archivado en la oficina de compras INTA

Recepción de Insumos y Suministros LS-RE-15

#### 7. ANEXOS

Elaborado por: Responsable de Calidad LSyA	Revisado por: Responsable de Laboratorio	Aprobado por:
--	--	---------------



**EEA ANGUIL – LABORATORIO DE SUELO Y AGUA**

LS-RE-26  
Versión: 1  
Fecha: 20/01/12

Solicitud Interna de Compra

SOLICITANTE: JUAN  
FECHA: 22/04/16

CANTIDAD	DESCRIPCIÓN
10	ÁCIDO SULFÚRICO p.a. x 1 L Tipo (Marca)
1	HIDRÓXIDO DE SODIO PERLITAS X 5 Kg Tipo (Marca)

Anexo 2. Ejemplo de registro de solicitud interna de compras.



**EEA ANGUIL  
LABORATORIO DE SUELO Y AGUA**

LS-RE-14  
Versión: 1  
Fecha: 06/09/11

Solicitud de Cotización

PROVEEDOR: XXX  
CONTACTO: XXX  
FECHA: 25/02/16

NÚMERO: 03-LS-16

ÍTEM	CANTIDAD	ARTÍCULO	DESCRIPCIÓN
1	2	Hidróxido de sodio perlitas x 5 kg	Tipo Cicarelli
2	10	Acido sulfúrico x 1 L	Tipo Cicarelli

FORMA DE PAGO: A CONVENIR  
PLAZO DE ENTREGA: INMEDIATA  
OBSERVACIONES: COTIZAR A NOMBRE DE INTA, CUIT 30-54667918-3

ENVIAR COTIZACIÓN EN PESOS, CON IVA INCLUIDO Y FIRMA, VÍA MAIL A:  
laboratorio@mail.com.ar

ATENTAMENTE.-|

Responsable de Laboratorio

Anexo 3. Ejemplo de registro de solicitud de cotización.





### Director Técnico

#### **EDUCACIÓN**

Título universitario: Químico  
Orientación Ciencias Agrarias

#### **EXPERIENCIA**

Conocimientos y experiencia en Gestión y análisis de laboratorios de suelos y aguas. Conocimiento de las normas sobre suelos y aguas IRAM-SAGPyA. Capacidad para identificar y resolver problemáticas en el área de conocimiento. Conocimientos de implementación de Sistemas de Gestión de Calidad con énfasis en la norma IRAM 301-ISO17025. Capacidad para organizar las tareas a realizar en su ámbito de trabajo. Responsabilidad en el manejo de los recursos. Gestión integral del laboratorio. Habilidad para comunicarse y relacionarse con las instituciones relacionadas con la actividad científico-técnica en la especialidad. Actitud de superación permanente. Proactivo.

#### **FORMACIÓN**

Deberá acreditar cursos de postgrado en el área Química de suelos y aguas. Deberá acreditar experiencia en análisis de suelo y agua. Deberá acreditar experiencia en implementación de Sistemas de Gestión de Calidad con énfasis en la norma IRAM 301-ISO17025.

#### **HABILIDADES**

Idioma inglés  
Operación de PC  
Manejo de personal

#### **FUNCIONES, RESPONSABILIDADES Y AUTORIDAD**

- Instrumentar la Política de la Calidad fijada, establecer y revisar los objetivos
- Gestionar los recursos necesarios para la realización de los ensayos
- Revisar los contratos con los clientes evaluando la capacidad del laboratorio para poder cumplirlos
- Mantener en forma actualizada las normas y referencias técnicas que tengan relación directa con la actividad que se realiza en el laboratorio.
- Garantizar el cumplimiento con los métodos de internos de control de calidad de los resultados de ensayo y los programas interlaboratorios
- Supervisar los resultados parciales de los especímenes ensayados y resultados finales para informar
- Planificar y gestionar la capacitación y entrenamiento del personal del laboratorio
- Evaluar junto con el Responsable de Calidad las no conformidades detectadas y determinar la necesidad de tomar acciones correctivas y preventivas. También evaluar las oportunidades de mejora.
- Gestionar la compra de insumos y repuestos y la contratación de servicios
- Asegurar que los insumos y repuestos críticos no sean utilizados hasta tanto no sean inspeccionados y procedan de proveedores evaluados
- Planificar junto con el Responsable de Calidad las auditorías internas del Sistema de la Calidad.



- Calificar junto con el Responsable de Calidad a los auditores y evaluadores internos.
- Participar en la selección y calificar al personal del laboratorio
- Supervisar al personal en formación
- Controlar que los equipos antes de entrar en servicio se encuentren calibrados y hallan sido verificados
- Aprobar el Manual de Calidad, Procedimientos Operativos de Calidad, Instrucciones Técnicas y demás documentos del Sistema de Calidad
- Revisar documentos externos
- Revisar periódicamente el sistema de la calidad
- Organizar y distribuir las tareas diarias
- Supervisar la calibración anual de los equipos
- Analizar los resultados de las actividades de aseguramiento de la calidad y tomar las acciones que correspondan

#### Responsable de Calidad

#### EDUCACIÓN

Título universitario: optativo

Título secundario: obligatorio

#### EXPERIENCIA

#### FORMACIÓN

Contar con formación, a través de la participación en Cursos y Seminarios en Métodos y técnicas relativas a la calidad:

- terminología de la calidad,
- principios de gestión de la calidad y su aplicación,
- herramientas de gestión de la calidad y su aplicación.

Relativos a la norma ISO 17025 y la acreditación:

- interpretación y aplicación de los requisitos,
- conocimiento de los procesos y criterios asociados a la acreditación.

#### HABILIDADES

Idioma inglés.

Operación de PC.

#### FUNCIONES, RESPONSABILIDADES Y AUTORIDAD

- Asegurar que el sistema de la calidad sea implementado y respetado.
- Coordinar y responsabilizarse de la elaboración y actualización del Manual de Calidad y los documentos del Sistema de la Calidad.
- Coordinar el adecuado archivo de los registros e informes generados en el desarrollo de las actividades del Sistema de Calidad.
- Participar en las revisiones periódicas del Sistema de Calidad y elaborar los informes y/o actas de su revisión, incluyendo las acciones correctivas y preventivas generadas.
- Evaluar junto con el Director Técnico las no conformidades detectadas y determinar la necesidad de tomar acciones correctivas y preventivas. También evaluar las oportunidades de mejora.



- Gestionar las acciones correctivas del Sistema de Calidad, verificar su implementación, eficacia y registrar su cierre cuando proceda.
- Calificar junto con el Director Técnico a los auditores internos
- Planificar junto con el Director Técnico las auditorias internas del Sistema de la Calidad.

#### Analista de Laboratorio

##### EDUCACIÓN

Título técnico: Técnico de laboratorio, Técnico químico o similar.

Título secundario.

##### EXPERIENCIA

Experiencia en tareas de laboratorio.

##### FORMACIÓN

Entrenamiento interno: consiste de partes teóricas y prácticas. Comprende contenidos generales respecto al trabajo de laboratorio y particulares respecto de técnicas de análisis. Para esto último se realiza un trabajo en conjunto con auxiliar experimentado, trabajo individual bajo observación y supervisión del Director Técnico, al final se realiza una evaluación teórico-práctica.

##### HABILIDADES

Habilidad para trabajo en grupo.

Operación de PC.

Predisposición para la actualización continua relacionada con su trabajo.

##### FUNCIONES, RESPONSABILIDADES Y AUTORIDAD

- Conocer y cumplir las disposiciones descriptas en el Sistema de Gestión de la Calidad del Laboratorio de Suelo y Agua.
- Confeccionar en forma conjunta con el Director Técnico y el Responsable de Calidad los Procedimientos Técnicos y Operativos.
- Desarrollar los ensayos y otras tareas específicas de laboratorio, de acuerdo a los procedimientos técnicos y operativos del laboratorio.
- Detectar desviaciones al Sistema de Gestión de Calidad e informar al Responsable de Calidad y al Director Técnico.
- Mantener los equipos utilizados de forma tal de asegurar su correcto funcionamiento.
- Responder a las indicaciones y directivas del Director Técnico y el Responsable de Calidad.
- Colaborar en la capacitación de analistas en formación.
- Realizar la limpieza del material de laboratorio que utiliza y mantener limpio y ordenado su lugar de trabajo.
- Otras funciones se encuentren definidas en los procedimientos.

#### Ayudante de Laboratorio

##### EDUCACIÓN

Título secundario

##### FORMACIÓN





Persona que esta en formación de las técnicas y métodos de ensayo.

Entrenamiento interno: consiste de partes teóricas y prácticas. Comprende contenidos generales respecto al trabajo de laboratorio y particulares respecto de técnicas de análisis. Para esto último se realiza un trabajo en conjunto con auxiliar experimentado, trabajo individual bajo observación y supervisión del Director Técnico, al final se realiza una evaluación teórico-práctica.

#### **HABILIDADES**

Habilidad para trabajo en grupo.

Operación de PC.

Predisposición para la actualización continua relacionada con su trabajo.

#### **FUNCIONES, RESPONSABILIDADES Y AUTORIDAD**

- Conocer y cumplir las disposiciones descriptas en el Sistema de Gestión de la Calidad del **LSyA**.
- Confeccionar en forma conjunta con el Director Técnico y el Responsable de Calidad los Procedimientos Técnicos y Operativos referentes a su tarea.
- Mantener los equipos utilizados de forma tal de asegurar su correcto funcionamiento.
- Realizar la limpieza del material de laboratorio que utiliza y mantener limpio y ordenado su lugar de trabajo.
- Responder a las indicaciones y directivas del Director Técnico y el Responsable de Calidad.
- Detectar desviaciones al Sistema de Gestión de Calidad e informar al Responsable de Calidad y al Director Técnico.
- Otras funciones se encuentran definidas en los procedimientos

#### **Asistente administrativo**

#### **EDUCACIÓN**

Título secundario

#### **EXPERIENCIA**

Experiencia en tareas administrativas

#### **FORMACIÓN**

Entrenamiento interno: consiste de partes teóricas y prácticas. Comprende contenidos generales respecto al trabajo de laboratorio y particulares respecto de técnicas de análisis. Para esto último se realiza un trabajo en conjunto con auxiliar experimentado, trabajo individual bajo observación y supervisión del Director Técnico, al final se realiza una evaluación teórico-práctica.

#### **HABILIDADES**

Habilidad para trabajo en grupo

Operación de PC Dominio de PC (Windows XP), de Internet y del correo electrónico.

Habilidad para búsquedas en la Internet

#### **FUNCIONES, RESPONSABILIDADES Y AUTORIDAD**

- Conocer y cumplir las disposiciones descriptas en el Sistema de Gestión de la Calidad del Laboratorio de Suelo y Agua.



- Detectar desviaciones al Sistema de Gestión de Calidad e informar al Responsable de Calidad y al Director Técnico.
- Atención de clientes internos y externos.
- Revisar los contratos con los clientes evaluando la capacidad del laboratorio para poder cumplirlos.
- Realizar el ingreso de muestras.
- Distribuir las mismas a cada sector de análisis.
- Realizar los informes de cada usuario internos y externos.
- Realizar recepción, ingreso y pretratamiento de muestras, verificar el cumplimiento con las condiciones preestablecidas.
- Verificar entrada y procesamiento de datos de ensayos o análisis.
- Preparar e identifica las muestras incógnitas y muestras para realizar duplicación de ensayos
- Imprimir informes / certificados y planillas.
- Emitir correspondencia.
- Recepcionar y comunicar las quejas de los clientes.
- Pedido de drogas y material del laboratorio.
- Clasificación y preparación para la realización de Facturas por INTEA.
- Recibir las llamadas.
- Otras funciones se encuentran definidas en los procedimientos.

#### Pasantes

#### **EDUCACIÓN**

Título secundario

Estudiante de la Licenciatura en Química o carreras afines

#### **EXPERIENCIA**

Experiencia en tareas de laboratorio

#### **FORMACIÓN**

Persona que esta en formación de las técnicas y métodos de ensayo. Puede ser personal no permanente del laboratorio.

Entrenamiento interno: consiste de partes teóricas y prácticas. Comprende contenidos generales respecto al trabajo de laboratorio y particulares respecto de técnicas de análisis. Para esto último se realiza un trabajo en conjunto con auxiliar experimentado, trabajo individual bajo observación y supervisión del Director Técnico, al final se realiza una evaluación teórico-práctica.

#### **HABILIDADES**

Habilidad para trabajo en grupo

Operación de PC

#### **FUNCIONES, RESPONSABILIDADES Y AUTORIDAD**

- Conocer y cumplir las disposiciones descriptas en el Sistema de Gestión de la Calidad del Laboratorio de Suelo y Agua.
- Detectar desviaciones al Sistema de Gestión de Calidad e informar al Responsable de Calidad y al Director Técnico.
- Confeccionar en forma conjunta con el Director Técnico y el Responsable de Calidad los Procedimientos Técnicos y Operativos referentes a su tarea.

	<b>EEA ANGUIL – LABORATORIO DE SUELO Y AGUA</b>	LS-DC-06 Versión 2 Fecha 01/07/10 Página 6 de 6
	Documento Complementario: Perfiles de puesto y Responsabilidades	

- Utilizar los equipos según instrucciones operativas, de forma tal de asegurar su correcto funcionamiento.
- Realizar la limpieza del material de laboratorio que utiliza y mantener limpio y ordenado su lugar de trabajo.
- Responder a las indicaciones y directivas del Director Técnico y el Responsable de Calidad.
- Otras funciones se encuentran definidas en los procedimientos

Deben considerarse las cláusulas establecidas con la Universidad en el convenio de pasantías/prácticas correspondiente.

Anexo 7. Ejemplo de listado maestro de instrumentos de medida.

	<b>EEA ANGUIL – LABORATORIO DE SUELO Y AGUA</b>	Código Versión 1 Fecha 06/07/11 Página 7
	<b>Listado Maestro de Instrumentos de Medida</b>	

DENOMINACION	ID	FECHA DE ALTA	RESPONSABLE	OBSERVACIONES
PATRON INTERNO N° 2 - LS	MR 17			
BALANZA ANALITICA N° 3	LSA-071	2011		
PIPETA AUTOMATICA N° 5	LSA-072	2011		
AGITADOR MAGNETICO N° 5	LSA-073	2011		
PATRON INTERNO N° 3 - LS	MR 18	2013		

Anexo 8. Ejemplo de programa de calibración (C), verificación (V) y mantenimiento (M) de instrumentos de medida.

	<b>EEA ANGUIL – LABORATORIO DE SUELO Y AGUA</b>	Código LS-RE-17 Versión 1 Fecha 06/07/11 Página 1
	<b>Programa de Calibración / Verificación / Mantenimiento</b>	

ID	AÑO 2016												OBSERVACIONES
	E	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	
LSA-016			V					V					Espectrofotómetro
LSA-017			V					V					Espectrofotómetro
LSA-025			C					C					Bureta MO
LSA-033			C					C					Dispenser ácido bórico
LSA-038			M			M			M			M	Destilador Rolco
LSA-040			M					M					Destilador de amonio

	<b>EEA ANGUIL – LABORATORIO DE SUELO Y AGUA</b>		Código LS-RE-18 Versión: 1 Fecha: 06/07/11 Página 1 de 2
	<b>Historial del Equipo</b>		
Denominación	Espectrofotómetro N° 2		
ID	LSA-017		
Marca y Modelo	METROLAB 1600 PLUS		
N° de Inventario	456-40963		
Accesorios			
Ubicación	LABORATORIO 3		
Documentación	MANUAL DE USO DEL EQUIPO		
Observaciones			
<b>RECEPCIÓN Y ALTA DEL EQUIPO</b>			
Fecha y responsable de inspección:	01/03/16 Responsable de laboratorio	Nuevo: <input checked="" type="checkbox"/> Usado: <input type="checkbox"/>	
Observaciones:			
Calibración programada: Si <input type="checkbox"/> No <input checked="" type="checkbox"/>	Verificación programada: Si <input checked="" type="checkbox"/> No <input type="checkbox"/>	Mantenimiento programado: Si <input checked="" type="checkbox"/> No <input type="checkbox"/>	
Interno <input type="checkbox"/> Código:..... /Ext <input type="checkbox"/>	Interno <input checked="" type="checkbox"/> Código: ..... /Ext <input type="checkbox"/>	Interno <input checked="" type="checkbox"/> Código: ..... /Ext <input type="checkbox"/>	
<b>AUTORIZACIONES DE USO DEL EQUIPO AL PERSONAL NO INVOLUCRADO EN EL ENSAYO</b>			
Fecha	Persona autorizada	Firma del responsable	
<b>HISTORIAL DE EVENTOS: CALIBRACIONES / VERIFICACIONES / MANTENIMIENTOS</b>			
Fecha	Resultados/Observaciones	Próxima	Responsable
01/03/15	VERIFICACIÓN OK	09/15	Juan
01/09/15	VERIFICACIÓN OK	03/16	Juan
01/03/16	VERIFICACIÓN OK	09/16	Juan

Anexo 9. Ejemplo de registro de historial del equipo.

EQUIPO: LSA-016  
 RESPONSABLE Nanci  
 MOTIVO VERIFICACIÓN

FECHA: 19-dic-11

Anexo 10. Ejemplo de registro de verificación de espectrofotómetro UV-visible en un laboratorio de suelo.

DESCRIPCIÓN DE LOS RESULTADOS

LUZ DIFUSA		
Long de onda	Abs	% luzdifusa
340	2,505	0,35
340	2,509	0,35
340	2,516	0,34
	<b>media</b>	0,35
	<b>SD</b>	0,01

**Límites de aceptabilidad:**

Luz parásita óptima: T% menor del 0,5% (absorbancia mayor a 2.300 UA).

Luz parásita aceptable : menor del 1% (absorbancia mayor a 2.000 UA)

EXACTITUD DE LA LONGITUD DE ONDA		
$\lambda$ referencia	$\lambda$ hallada	Exactitud e
536,2	536,3	-0,1
360,9	359,7	1,2
536,2	536,4	-0,2
360,9	359,9	1,0
536,2	536,3	-0,1
360,9	359,9	1,0
536,2	536,3	-0,1
360,9	359,9	1,0
536,2	536,1	0,1
360,9	359,9	1,0

**Límites de aceptabilidad:**

a) UV ( $\lambda = 360,9$  nm):  $\pm 2$  nm

b) Visible ( $\lambda = 536,2$  nm):  $\pm 2$  nm

EXACTITUD FOTOMÉTRICA			
Long de onda	Abs hallada	Abs. Referencia	% inexactitud fotométrica
350	0,62	0,644	-3,727
350	0,62	0,644	-3,727
350	0,62	0,644	-3,727
<b>media</b>	0,620	0,644	-3,727
<b>SD</b>	0,000	0,000	0,000
430	0,09	0,096	-6,250
430	0,089	0,096	-7,292
430	0,089	0,096	-7,292
<b>media</b>	0,089	0,096	-6,944
<b>SD</b>	0,001	0,000	0,601

**Límites de aceptabilidad:**

Exactitud fotométrica óptima: error entre +/- 2%

Exactitud fotométrica aceptable: error entre +/- 3%

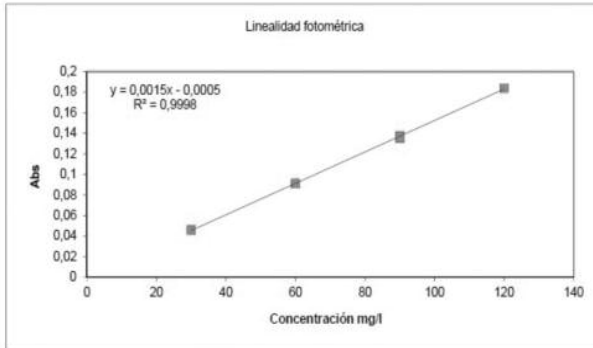
PRECISIÓN (REPETIBILIDAD) FOTOMÉTRICA	
Long de onda	Abs hallada
430	0,090
430	0,090
430	0,090
430	0,090
430	0,090
430	0,090
430	0,090
430	0,090
430	0,090
430	0,090
<b>media</b>	0,09
<b>SD</b>	0,000
<b>C.V (%)</b>	0,000

**Límites de aceptabilidad:**

Precisión óptima: CV% menor de 0,5%

Precisión aceptable: CV% menor de 1%

LINEALIDAD FOTOMÉTRICA		
Concentración mg/l	Long de onda	Abs hallada
30	430	0,046
30	430	0,046
30	430	0,046
60	430	0,091
60	430	0,091
60	430	0,091
90	430	0,136
90	430	0,136
90	430	0,137
120	430	0,184
120	430	0,184
120	430	0,184



RESULTADOS DE LOS CONTROLES				
Luz difusa	Exactitud fotométrica	Precisión fotométrica	EXACTITUD de la $\lambda$	Linealidad
OK	REVISAR	Ok	OK	OK

Anexo 11. Modelo de informe de análisis emitido por el laboratorio.

**INFORME DE ENSAYO N° 1116**

**Tipo de Muestra:** Suelo **Solicitante:** XXX  
**Fecha de Ingreso:** 07/03/16 **Dirección:**  
**Fecha del Informe:** 05/04/16 **TE:**  
**N° de muestras:** 2 **Cel:**  
**Lugar de Muestreo:** **E-Mail:** XXX  
**Facturar a:** **Costo total del análisis:**  
**CUIT:**  
**Dirección de envío de la factura:**

**Observaciones:** muestra/s tomada/s por el solicitante.

ID Muestra	ID Lab	Fósforo disponible (ppm)	Nitratos (ppm)	Nitrógeno Total (%)	pH	CE (dS/m)	Materia orgánica Total (%)
DIGITARIA-LLORON 0-20	16/487	3,3			6,5		1,8
PANICUM-LLORON 0-20	16/488	3,1			7,1		2,0

ID Muestra	ID Lab	A+L	Arcilla	Limo	Arena	Textura
		%				
DIGITARIA-LLORON 0-20	16/487	24,0	2,0	22,0	76,0	arenoso franco
PANICUM-LLORON 0-20	16/488	24,0	2,0	22,0	76,0	arenoso franco

nd: no detectable

**Metodologías empleadas:**  
Fósforo Disponible: Olsen (LS-PT-xx)  
Nitratos: Ácido Cromotrópico (LS-PT-07)  
Nitrógeno total: Kjeldahl modificado (LS-PT-13)  
pH: Pasta (LS-PT-17)  
CE: En extracto (LS-PT-09)  
Materia Orgánica: Walkley - Black (LS-PT-06)  
Textura: Hidrómetro de Bouyoucos (LS-PT-03)

Responsable de Laboratorio

# 2.

## Comparación de métodos de medición de pH

El pH es una de las mediciones químicas más simple e importante que se puede hacer en un suelo. No solo indica si un suelo es ácido, neutro o alcalino, sino que aporta información básica para conocer su potencial de uso agrícola, estimar la disponibilidad de nutrientes esenciales y la toxicidad de otros elementos (Miller & Kissel, 2010). Permite predecir los cationes dominantes en los coloides del suelo y está involucrado en la retención de plaguicidas, factor importante al momento de evaluar contaminación de suelos y aguas y/o persistencia de los mismos (Porfiri *et al.*, 2015).

En el laboratorio el pH puede medirse de distintas maneras de acuerdo al objetivo deseado: pH actual, pH potencial y pH hidrolítico. El pH actual es aquel que cuantifica los iones  $H^+$  presentes en la solución del suelo y se considera un reflejo de lo que encontraría una planta en su ambiente radicular. El pH potencial cuantifica no solo los  $H^+$  en solución, sino también los intercambiables, permitiendo determinar la capacidad de acidificación del suelo. Finalmente, el pH hidrolítico permite estimar si un suelo está afectado por sodificación debido a la presencia de carbonato de sodio (Vázquez, 2005). Un detalle de la determinación en laboratorio de cada uno de estos parámetros ha sido publicado previamente (Azcarate *et al.*, 2012).

En Argentina los trabajos de investigación muestran que existe una gran variación en la metodología utilizada para la determinación del pH. La mayoría de las investigaciones emplean la medida de pH con una relación suelo:agua 1:2,5 (Galantini *et al.*, 2005), aunque se encuentran otras en las que la determinación se realiza en pasta de saturación (Adema *et al.*, 2003; Romano & Roberto, 2007) y en menor medida con una relación suelo:agua 1:1 (De

La Casa *et al.*, 2003). La Red INTA de Laboratorios de Suelo, Agua y Vegetales (RILSAV) propone realizar la determinación en relación suelo:agua 1:2,5, empleando agua destilada y realizando la medida luego de 2 h de reposo de la suspensión.

En el Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA Anguil se ha realizado históricamente la determinación de pH en pasta saturada de suelo. Esto implica que los resultados de la mayor parte de los trabajos de investigación en el área de influencia de la EEA Anguil y los resultados informados a productores que requieren el servicio de análisis, han sido emitidos con esta metodología. Desde el año 2007, con el avance de la utilización de la medida en relación suelo:agua 1:2,5, fue prioritario para el laboratorio y sus clientes determinar qué grado de concordancia existe entre los dos métodos de medida de pH (Kloster *et al.*, 2008). Se intentó relacionar las dos metodologías empleando un factor de conversión pero esto no fue posible debido a los numerosos factores que influyen la determinación de pH (contenido de dióxido de carbono, contenido de sales, si la solución se encuentra en reposo o agitación, donde se ubica el electrodo, entre otros).

En la bibliografía internacional se menciona que la relación de suelo a agua tiene un efecto neto de incremento del pH con la disminución de la relación suelo:agua (Miller & Kissel, 2010) (Minasny *et al.*, 2011). A su vez, las relaciones de pH empleando diferentes métodos no son lineales en todo el rango de pH del suelo. Esto se asocia a la participación de diferentes especies con distinta capacidad buffer en el suelo tal como hidróxidos de aluminio y hierro a  $pH < 5$  y carbonatos a  $pH > 7$  (Henderson & Bui, 2002).

Tabla 2.1. Propiedades físico-químicas de las muestras bajo estudio.

Textura (%)				Clasificación textural	Materia Orgánica (%)	Conductividad Eléctrica (dSm <sup>-1</sup> )
Arcilla+Limo	Arcilla	Limo	Arena			
15-65	2-14	10-57	35-84	Arenoso a franco	0,1-5,4	0,2-10,2

En el presente capítulo se presentan los resultados de la evaluación de métodos de medida de pH en pasta y en relación 1:2,5. Para este último se utilizó un tiempo de reposo de la suspensión de suelo de 2 h.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se analizaron 98 muestras de suelo de la Región Semiárida Pampeana, tomadas cada 20 cm hasta 100 cm o la presencia de tosca. Las muestras se secaron al aire y se tamizaron con malla de 2 mm. En la Tabla 2.1 se presentan los rangos de las propiedades físico-químicas de las muestras bajo estudio.

Se determinó el valor de pH en pasta y pH 1:2,5. Se utilizó agua destilada y un pHmetro marca Altronix, modelo TPX-II. El sistema se ajustó con soluciones buffer comerciales de pH 4 y 7. La medida de pH en pasta se realizó según la técnica empleada en el Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA

Anguil. Se colocó una cantidad de muestra de suelo equivalente a 2/3 del volumen del recipiente de 100 mL, se añadió agua destilada hasta formar una pasta saturada y se dejó en reposo durante 1 h. Transcurrido el tiempo indicado, se agito la pasta enérgicamente con una varilla de vidrio y se procedió a realizar la medida de pH sumergiendo el electrodo en la pasta. Para la medida de pH 1:2,5 se siguió la técnica recomendada por la RILSAV (2007), para lo cual se pesaron 12 g de suelo, se añadieron 30 mL de agua, se agitó por 30 s y se dejó la suspensión en reposo durante 1 h. Se volvió a agitar y se dejó en reposo nuevamente durante 1 h. Luego de transcurrido el tiempo indicado se agito enérgicamente con varilla y se determinó el pH introduciendo el electrodo en la suspensión de suelo.

Se realizó una prueba de normalidad de los datos obtenidos empleando QQ Plot, y un análisis de regresión lineal empleando el programa InfoStat (Di Rienzo *et al.*, 2015).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La prueba de normalidad de los datos empleando QQ plot indicó la presencia de dos poblaciones, con un punto de inflexión en un valor de pH cercano a 7,6, medido en relación suelo:agua 1:2,5 (Figura 2.1). En función de esto, el análisis posterior de los datos se realizó clasificándolos en dos grupos: muestras con valores de pH 1:2,5 < 7,6 y muestras con valores de pH 1:2,5 > 7,6. Este punto de separación se diferencia del obtenido en nuestro estudio previo (Kloster *et al.*, 2008), pH 1:2,5 < 6,6, lo cual se explica por el mayor rango de datos de pH incorporado en este análisis.

La Figura 2.2 muestra las relaciones entre los métodos de medida de pH en las dos poblaciones separadas por el valor de pH 1:2,5 < 7,6. Hay una buena relación entre los métodos de medida para muestras con valores de pH 1:2,5 < 7,6 ( $R^2=0.94$ ,  $p<0,05$ ) (Figura 2.2.a). Se observa que los datos se

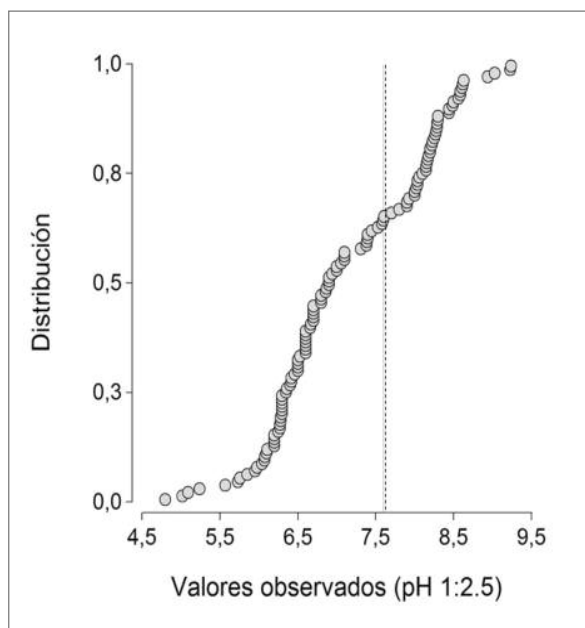


Figura 2.1. Distribución QQ plot de los datos obtenidos para la medida de pH 1:2,5 en todas las muestras. Se observan dos poblaciones, con un punto de separación entre estas en pH cercano a 7,6 (---).



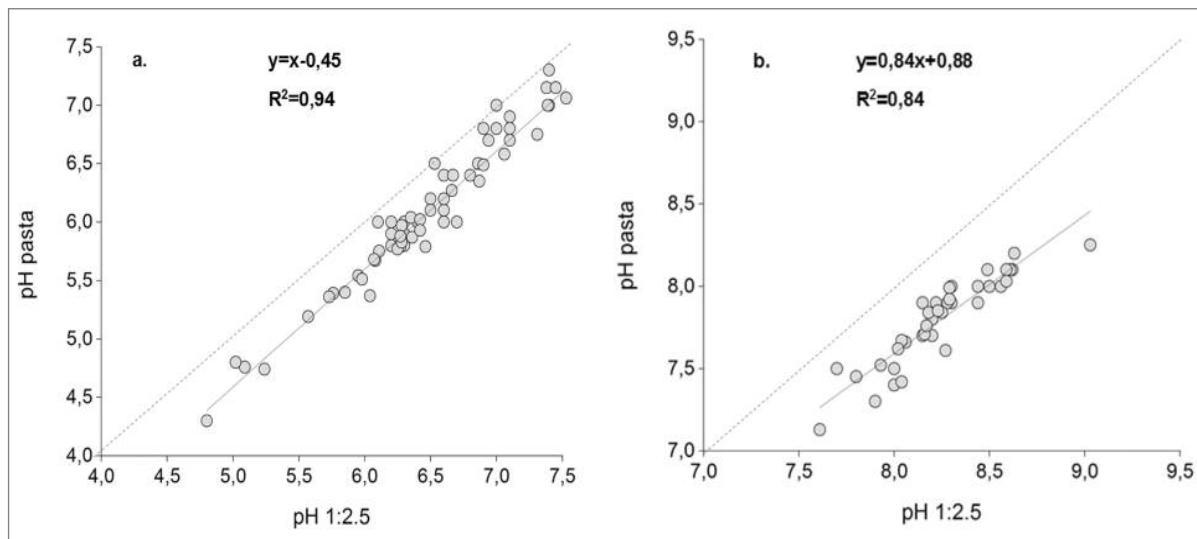


Figura 2.2. Relación entre la medida de pH en pasta de suelo y en relación suelo:agua 1:2,5: a) muestras con  $pH$  1:2,5 < 7,6; b) muestras con  $pH$  1:2,5 > 7,6. La línea punteada indica la recta 1:1.

ubicar de modo aleatorio en torno a una recta de pendiente 1 y ordenada al origen = -0,45. Es decir que hay una diferencia de  $pH=0,45$  entre los métodos. La relación entre los métodos de medida de  $pH$  para muestras con  $pH$  1:2,5 > 7,6 es menor ( $R^2=0,84$ ,  $p < 0,05$ ) (Figura 2.2.b). Además, la pendiente de la relación disminuye a 0,84, respecto del valor obtenido para el primer grupo de muestras. Este hallazgo coincide con resultados mencionados en la bibliografía, donde se observan relaciones curvilíneas entre métodos de medida de  $pH$ . Tal es el caso de Minasny *et al.* (2011) que obtienen un valor de pendiente menor para muestras con valores de  $pH > 7$  asociado al sistema buffer del suelo dominado por la presencia de carbonatos. En este grupo de muestras la diferencia de  $pH$  entre métodos varió en un rango desde 0,25 a 0,66 unidades de  $pH$ . A diferencia de Minasny *et al.* (2011) y Miller & Kissel (2010) en el presente estudio no se observó una relación directa entre el  $\Delta pH$  obtenido y la conductividad eléctrica de las muestras bajo estudio (datos no mostrados).

## CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos y para muestras con propiedades semejantes a las analizadas de la Región Semiárida Pampeana sería posible estimar el valor de  $pH$  en pasta puede estimarse sustrayendo 0,45 unidades al valor de  $pH$  medido en relación 1:2,5, para aquellos casos en que el valor de  $pH$

1:2,5 es < 7,6 con 2 h de equilibrio. No se obtuvo un coeficiente de relación fijo para la conversión a  $pH$  de un método a otro para muestras con  $pH$  1:2,5 > 7,6.

## BIBLIOGRAFÍA

- Adema, EO; DE Buschiazzo; FJ Babinec; T Rucci & V F Gómez Hermida. 2003. Balance de agua y productividad de un pastizal rolado de Chacharramendi, La Pampa. Ediciones INTA. Publicación Técnica N° 50.
- Azcarate, P; N Kloster & G Pérez Habiaga. 2012. Reacción del suelo:  $pH$ . In: anual de fertilidad y evaluación de suelos. Quiroga, A & A Bono (edits). Publicación técnica N° 89. Ediciones INTA, pp. 19-25.
- De La Casa, A; G Ovando; A Rodríguez; L Bressanini & E Buffa. 2003. Evaluación espacial del nitrógeno disponible del suelo en un cultivo de papa cv. spunta en Córdoba, Argentina. Agric. Técnica. 63(3).
- Di Rienzo, JA; F Casanoves; MG Balzarini; L Gonzalez; M Tablada & CW Robledo. 2015. Infostat. Grupo Infostat, FCA, UNC, Argentina.
- Galantini, JA; L Suñer & H Kruger. 2005. Dinámica de las formas de fósforo en un Haplustol de la Región Semiárida Pampeana durante 13 años de trigo continuo. RIA. 34(2):13-31.
- Henderson, BL & EN Bui. 2002. An improved calibration curve between soil  $pH$  measured in water and  $CaCl_2$ . Australian Journal of Soil Research. 40:1399-1405.
- Kloster, NS; MP Azcarate; FJ Babinec & A Bono. 2008. Comparación de técnicas de medición del  $pH$  del suelo:  $pH$

en pasta de saturación y en relación suelo:agua 1:2,5. XXI Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Potrero de los Funes - San Luis.

- Miller, RO & DE Kissel. 2010. Comparison of soil pH methods on soils of North America. *Nutrient Management & Soil & Plant Analysis*. 74(1):310-316.
- Minasny, B; AB McBratney; DM Brough & D Jacquier. 2011. Models relating soil pH measurements in water and calcium chloride that incorporate electrolyte concentration. *European Journal of Soil Science*. 62:728-732.
- Porfiri, C; J Montoya; W Koskinen & M Azcarate. 2015. Adsorption and transport of imazapyr through intact soil columns taken from two soils under two tillage systems. *Geoderma*. 251-252:1-9.
- RILSAV. 2007. pH en suspensión en relación 1:2,5 (m/V). pp 2.
- Romano, N & Z Roberto. 2007. Contenido de fósforo extractable, pH y materia orgánica en los suelos del este de la provincia de La Pampa. *Informaciones Agronómicas del Cono Sur*. 3:1-6.
- SAMLA (Sistema de apoyo metodológico a los laboratorios de análisis de suelos, agua, vegetales y enmiendas orgánicas). 2004. pH del suelo. SAGyP, AACs. Versión en CD.
- Vazquez, M. 2005. Acidez del suelo. In: *Tecnologías en análisis de suelos*. Marbán, L & S Ratto (edits). AACs. Buenos Aires. pp 71-88.

# 3.

Micaela Pérez y Nanci Kloster

## Conductividad eléctrica: comparación del método de pasta saturada “a campo” (simulado) vs extracto de saturación en el laboratorio

La salinidad de suelos es una seria limitación para el desarrollo de los cultivos. Argentina es el tercer país en el mundo, luego de la Unión Soviética y Australia en ocupar suelos afectados por sales (Taboada & Lavado, 2009). El diagnóstico, evaluación y manejo de suelos salinos y la aceptabilidad de aguas para varios propósitos, entre ellos el riego de cultivos, son evaluados a partir de la información de salinidad de suelo y agua.

La conductividad eléctrica (CE) de un suelo es proporcional al número de iones presentes en la solución del suelo y a su movilidad, por lo que permite estimar el contenido de sales que contiene. Un suelo salino se define como aquel con CE en extracto de pasta saturada (CE<sub>ex</sub>) de 4 dS m<sup>-1</sup> o mayor (FAO, 1988; USDA, 1993). Sin embargo existen algunas especies vegetales que acusan efectos de salinidad con valores mayores a 2 dS m<sup>-1</sup> (Katerji *et al.*, 2000; Bono *et al.*, 2012).

La salinidad del suelo es generalmente definida y cuantificada sobre un extracto acuoso de una pasta saturada de suelo (Rhoades, 1996). Para ello es necesario formar la pasta saturada de suelo y luego filtrarla para obtener el extracto acuoso sobre el cual se determinará la conductividad. El contenido de agua de la pasta saturada no corresponde a una relación fija suelo:agua, sino que varía con la textura del suelo. Sin embargo este método de medición en el extracto de la pasta saturada es utilizado porque es el que mejor relaciona con el contenido máximo de agua del suelo en condiciones de campo. Asimismo, la tolerancia de los cultivos a la salinidad también es expresada en términos de CE<sub>ex</sub> (Katerji *et al.*, 2000).

La medida de la CE<sub>ex</sub> requiere equipamiento de laboratorio específico, tal como bomba de vacío,

kitasatos y embudos Büchner. Es por esto que no es posible su determinación a campo bajo estas condiciones. Varios métodos han sido propuestos como alternativa para determinar la CE a campo, tal como la medida directa en pasta saturada o con diferentes relaciones suelo:agua. Sin embargo, todas ellas requieren de una calibración en laboratorio e información detallada de la textura del suelo (Nijensohn, 1988; Rhoades, 1996; Zalba *et al.*, 2013).

Rhoades (1996) indica que la salinidad del suelo, en términos de CE<sub>ex</sub>, puede ser estimada desde medidas de la CE de la pasta (CE<sub>p</sub>) y estimación del porcentaje de saturación. Para ello propone la utilización de un recipiente de volumen y geometría conocidos, y una balanza portátil con precisión 0,5 g. Con ello se logra estimar el porcentaje de saturación de agua de un volumen de pasta de suelo. El método se considera aceptable para aplicaciones de campo por ser simple y robusto. Zalba *et al.* (2013) obtuvieron una relación entre la CE<sub>ex</sub> y la CE estimada desde una pasta saturada con porcentaje de saturación de agua conocido, en muestras de suelo de ambiente salino. Se menciona que esta estimación es más útil que el empleo de relaciones suelo agua 1:1, 1:2 o 1:5. Larrieu *et al.* (2016) no evidenciaron una correlación lineal entre la evaluación de CE<sub>p</sub> y CE<sub>ex</sub> sobre suelos de textura franco arenosa a arcillosa de la Pampa Húmeda. En este último caso la ausencia de correlación lineal se asocia a la falta de corrección por textura de suelo y/o saturación de agua.

La medida de CE<sub>p</sub> en situación de campo ha sido informada por los clientes del Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA Anguil (Muguiro, comunicación personal), especialmente en ensayos de invernadero con hortalizas. Esta medida se realiza sobre pasta saturada de suelo sin incluir factores de corrección.

En este capítulo se muestran los resultados del estudio de la relación entre la determinación de  $CE_p$ , tal como se realiza a campo y  $CE_{ex}$ , tal como se realiza habitualmente en laboratorio.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para el estudio se utilizaron 91 muestras de suelo de la Región Semiárida Pampeana, de clase textural arenoso a franco arenoso, con 63 a 93 % de arenas y 7 a 34 % de arcilla+limo. Dichas muestras tienen un porcentaje de saturación de agua entre 10-20 % (Fernández, 2007; Quiroga *et al.*, 2012). Las

muestras se secaron al aire y se tamizaron a 2 mm previo a la determinación de CE.

La CE se determinó por medida directa en la pasta saturada de suelo y sobre el extracto de la pasta saturada de suelo. Para ello se realizó una pasta saturada de suelo, considerando que la pasta está saturada cuando su superficie luce espejada, fluye ligeramente si se inclina el recipiente y se desliza fácilmente de la espátula. Se dejó en reposo durante 2 h y luego se midió la  $CE_p$  sumergiendo la celda de conductividad previamente calibrada en la pasta. Luego se procedió a filtrar la pasta saturada

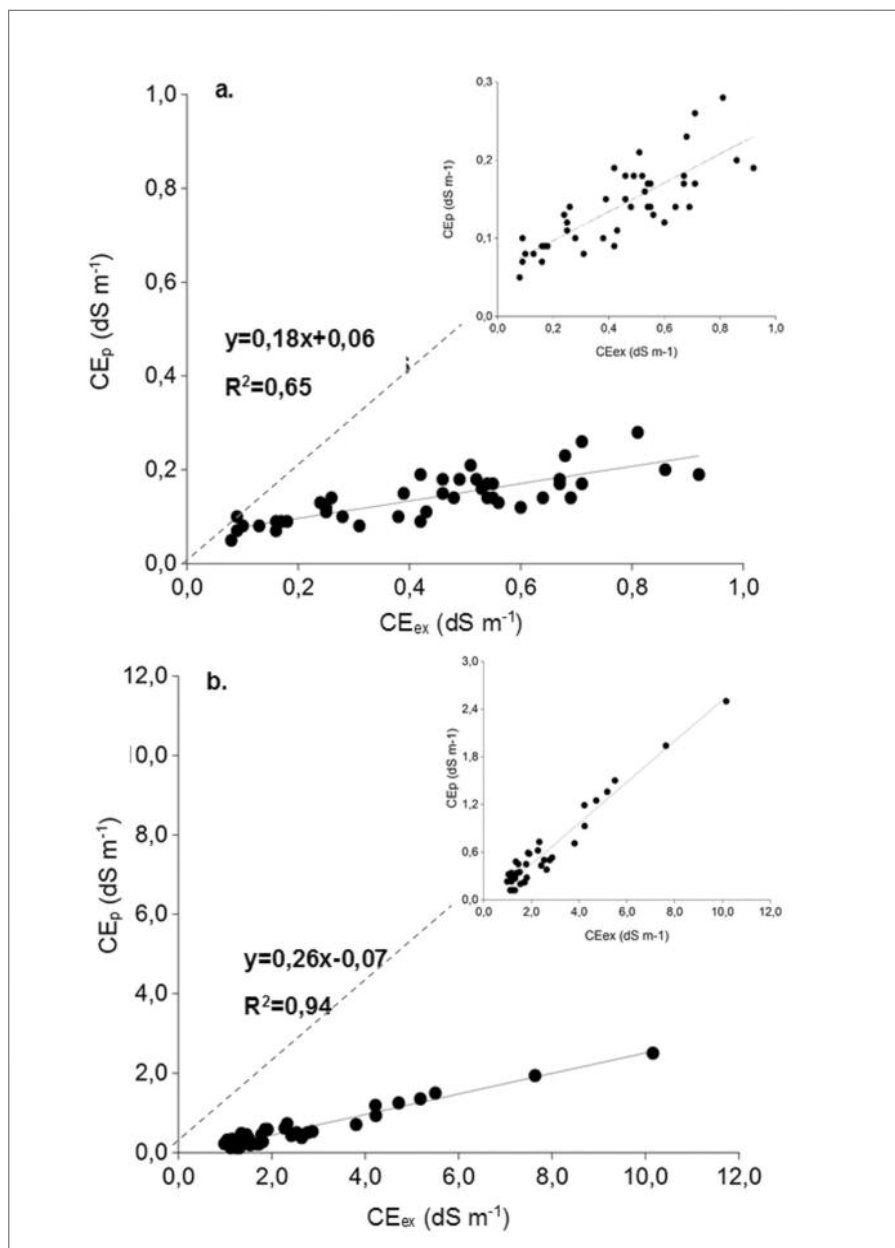


Figura 3.1. Relación entre la CE en pasta saturada ( $CE_p$ ) y la CE en extracto de pasta saturada ( $CE_{ex}$ ), a) muestras con  $CE_{ex} < 1 \text{ dS m}^{-1}$ , b) muestras con  $CE_{ex} > 1 \text{ dS m}^{-1}$ . La línea punteada indica la recta 1:1. Las Figuras reducidas muestran una reducción de escala en el eje de ordenadas.

Tabla 3.1. Verificación del modelo propuesto para muestras con  $CE_{ex} > 1$   $dSm^{-1}$ .

Muestra	$CE_p$ ( $dSm^{-1}$ )	$CE_{ex}$ estimada ( $dSm^{-1}$ )	$CE_{ex}$ medida ( $dSm^{-1}$ )	Error (%)
16/2930	0,93	3,85	5,06	-24
16/2931	0,97	4,00	5,58	-28
16/2932	2,03	8,08	7,80	4
16/3397	0,55	2,38	2,79	-14
16/3453	0,56	2,42	2,08	17
16/3461	0,34	1,58	1,19	33

empleando un embudo buchner, papel de filtro tipo Microclar CL-567 y kitasato con bomba de vacío. Sobre el extracto se determinó la  $CE_{ex}$ .

Se utilizó el programa InfoStat (Di Rienzo *et al.*, 2015) para el análisis de resultados. Se comprobó la normalidad de los datos mediante QQ plot y test Shapiro Wilks. Se realizó la regresión lineal entre los métodos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las relaciones de  $CE_p$  y  $CE_{ex}$  sobre las muestras de suelo clasificadas según  $CE_{ex} < 0 > a 1 dSm^{-1}$  se muestran en la Figura 3.1. Se observa que la  $CE$  en la pasta de saturación arrojó siempre valores por debajo de los obtenidos en el extracto. Esto coincide con resultados publicados en la literatura (Rhoades, 1996; Zalba *et al.*, 2013; Larrieu *et al.*, 2016).

En la Figura 3.1.a se observa una relación lineal entre los dos métodos de medida cuando la  $CE_{ex} < 1 dSm^{-1}$ . Sin embargo el coeficiente de determinación entre ambos es bajo ( $R^2=0,65$ ,  $p < 0,05$ ) como para establecer una ecuación de estimación del valor de  $CE$  de un método a otro. En la Figura 3.1.b también se observa una relación lineal entre los dos métodos cuando la  $CE_{ex} > 1 dSm^{-1}$ , siendo en este caso un modelo de mayor capacidad predictiva ( $R^2=0,94$ ,  $p < 0,05$ ). Esto sugiere la posibilidad de emplear dicha relación lineal para la estimación de la  $CE_{ex}$  a partir de la medida directa de la  $CE_p$  en suelos de la Región Semiárida Pampeana de textura arenosa a franco arenosa.

Los resultados obtenidos se diferencian de los publicados en el país en los últimos años. Trabajando en suelos de la Pampa Húmeda, y sin correcciones texturales o de saturación de agua,

Larrieu *et al.* (2016) observaron que la relación entre la medida de  $CE_{ex}$  y  $CE_p$  se aparta de la linealidad y por consiguiente no se adapta al uso de factores fijos de conversión. Por su parte, Zalba *et al.* (2013) trabajando en suelos de la Región Semiárida Argentina de amplio rango textural (7 a 90 % de arenas), y empleando una corrección según la saturación de agua de cada suelo, obtuvieron una buena correlación lineal. En este estudio realizado también sobre muestras de la Región Semiárida Argentina, no se empleó una corrección por saturación de agua tal como mencionan Zalba *et al.* (2013). Sin embargo el menor rango textural en las muestras seleccionadas (63 a 93 % de arenas) y por ende el rango estrecho de saturación de agua en estos suelos (10-20 %), arrojó una buena correlación entre los métodos sin necesidad de corrección.

Se realizó la verificación del modelo obtenido para muestras con  $CE_{ex} > 1 dSm^{-1}$  empleando 6 muestras de suelo de textura arenosa a franco arenosa. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 3.1. Se obtuvo un error + 30% en la estimación de la  $CE_{ex}$  a partir de la  $CE_p$ . Sin embargo, el error en el valor estimado de  $CE_{ex}$  no modificó la interpretación de la aptitud de uso de dichos suelos (Bono *et al.*, 2012).

## CONCLUSIÓN

Es sabido que la determinación de  $CE_p$  arrojó valores inferiores a los determinados mediante  $CE_{ex}$ , por lo que su utilización indistinta podría cambiar el diagnóstico salino de los suelos. De acuerdo a los resultados de este estudio, en suelos de textura arenosa a franco arenosa de la Región Semiárida Pampeana se puede utilizar el siguiente criterio:

- Cuando la  $CE_{ex}$  es  $< 1 dS m^{-1}$ , los resultados de  $CE_p$  serán en general  $< 0,3 dS m^{-1}$  y aunque no

existe una buena relación lineal entre los métodos, dicho suelo no presenta riesgos de salinidad.

- Cuando la CE<sub>ex</sub> es  $>1 \text{ dS m}^{-1}$ , la CE<sub>p</sub> arrojará valores  $> 0,3 \text{ dS m}^{-1}$  y en este caso puede utilizarse una ecuación de conversión ( $CE_p = 0,26CE_{ex} - 0,07$ ) para estimar la CE<sub>ex</sub> a partir de la CE<sub>p</sub> con buenos resultados del diagnóstico salino de los suelos con propósitos prácticos.

- USDA, 1993. Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos. In: Richards L A (ed). Riverside. California.

- Zalba, P; M Garay; M Amiotti & A Ares. 2013. Improved field method for estimating soil salinity. *Ciencia del Suelo*. 31(2):265-269.

## BIBLIOGRAFÍA

- Bono, A; A Quiroga; P Azcarate & N Kloster. 2012. Muestreo e interpretación de análisis de suelo. In: Quiroga A & A Bono (edits). Manual de fertilidad y evaluación de suelos. Publicación Técnica N° 89. Ediciones INTA. pp 141-161.
- Di Rienzo, J; F Casanoves; MG Balzarini; L Gonzalez; M Tablada & CW Robledo. 2015. Infostat versión 2015. Grupo Infostat, FCA, UNC, Argentina.
- FAO, 1988. Salt-affected soils and their management. FAO Soils Bulletin. Roma.
- Fernández, R. 2007. Efecto de la cobertura del suelo durante el barbecho para cultivos estivales en la región semiárida pampeana. Tesis Magister en Ciencias Agrarias, UNS. Bahía Blanca. pp 72.
- Katerji, N; JW van Hoorn; A Hamdy & M Mastrorilli. 2000. Salt tolerance classification of crops according to soil salinity and to water stress day index. *Agricultural Water Management*. 43:99-109.
- Larrieu, L; M Clausi; F Bongiorno; V Merani; L Nughes; L Juan; J Mainero; D Benardi & G Millán. 2016. Conductividad eléctrica en pasta y en extracto modificando tiempos de reposo en suelos de regiones húmedas. XXV Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. UniRio. Rio Cuarto Córdoba. pp 137-144.
- Nijensohn, L. 1988. Determinación del nivel de salinidad edáfica a partir del quintuple extracto de saturación. *Ciencia del Suelo*. 6(1):8-13.
- Quiroga, A; R Fernández; P Azcarate; A Bono & C Gaggioli. 2012. Agua del suelo. Bases funcionales para su manejo. In: Manual de fertilidad y evaluación de suelos. Publicación Técnica N°89. Ediciones INTA. pp. 39-54.
- Rhoades, JD. 1996. Salinity: electrical conductivity and total dissolved solids. In: *Methods of soil analysis. Part 3: Chemical methods*. USA: SSSA – ASA. pp 417-436.
- Taboada, M & R Lavado. 2009. Alteraciones de la fertilidad de los suelos. El halomorfismo, la acidez, al hidromorfismo y las inundaciones. Buenos Aires. FAUBA.

# 4.

## Carbono total, orgánico e inorgánico

La materia orgánica de los suelos, en sentido amplio, está constituida por todas las sustancias orgánicas del mismo. El principal constituyente de la materia orgánica es el Carbono (C), que llega a representar entre el 40 y el 60 % de su masa dependiendo del grado de transformación. El C orgánico (Corg) del suelo representa un componente significativo del “pool” de C global y sus transformaciones regulan el contenido de dióxido de carbono en la atmósfera (Alvarez, 2005). En suelos calcáreos, tal como los suelos de la Región Semiárida Pampeana, además de Corg, es importante la presencia de C inorgánico (Cinorg) en el pool de C total (C<sub>T</sub>) (INTA, 1980). Es por esto que al momento de realizar estudios de dinámica del Corg del suelo, se requiere un método que permita cuantificarlo sin interferencias de la fracción inorgánica (Ramnarine *et al.*, 2011).

En Argentina, el IRAM propone dos métodos de determinación de materia orgánica bajo Normas. Uno es a través del cambio de masa de una muestra de suelo seco, el otro es evaluando el contenido de C orgánico fácilmente oxidable (Corg W&B) que la conforma a partir de oxidación húmeda. La Norma involucrada tiene 3 partes:

IRAM-SAGyP 29571-1:2008. Parte 1 - Método de pérdida de masa por calcinación.

IRAM-SAGyP 29571-2:2011. Parte 2 - Determinación de Corg oxidable por mezcla oxidante fuerte, escala semi-micro.

IRAM-SAGyP 29571-3:2016. Parte 3 - Determinación de Corg oxidable por mezcla oxidante fuerte, micro escala.

Además de los métodos normalizados para análisis de Corg, el método de combustión seca basado en el principio de Dumas (Bremner, 1996) se plantea como alternativa en laboratorios públicos y privados que cuentan con el equipo apropiado. Sin embargo,

dado que este equipo cuantifica C<sub>T</sub>, es importante determinar su efectividad para discriminar Corg y Cinorg en muestras que contengan ambas fracciones.

Se describen a continuación los estudios realizados en el Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA Anguil, relacionados al análisis de C en suelos.

### Acción de mejora en la determinación de Corg W&B según IRAM-SAGyP 29571-2:2011

El método más ampliamente utilizado por los laboratorios para analizar Corg W&B en suelos es el método de oxidación húmeda (Walkley & Black, 1934), normalizado bajo Norma IRAM 29571-2:2011 y 29571-3:2016 en dos escalas de trabajo, semi-micro y micro respectivamente. Un esquema del procedimiento de análisis se muestra en la Figura 4.1. Ambas partes de la norma proponen la utilización de tres posibles indicadores a elección: ácido N-fenilantranílico, o-fenantrolina y ácido difenilaminosulfónico 4-sal de bario.

El indicador ácido difenilaminosulfónico 4-sal de bario se utilizó en el Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA Anguil durante más de veinte años. Sin embargo, fueron frecuentes los casos donde se dificultó la observación del punto final de la titulación del color azul al verde oscuro. Esto ocurre generalmente en el análisis de muestras con elevado contenido de materia orgánica, que originan un color más oscuro de la suspensión, o su inversa, muestras con bajos contenidos de materia orgánica que requieren mayor masa de suelo y de esa forma, aumentan la concentración de sólidos en la suspensión.

A causa de esta dificultad, y dentro de la implementación de Sistemas de Gestión de Calidad, se tomó la iniciativa de incorporar una acción de mejora

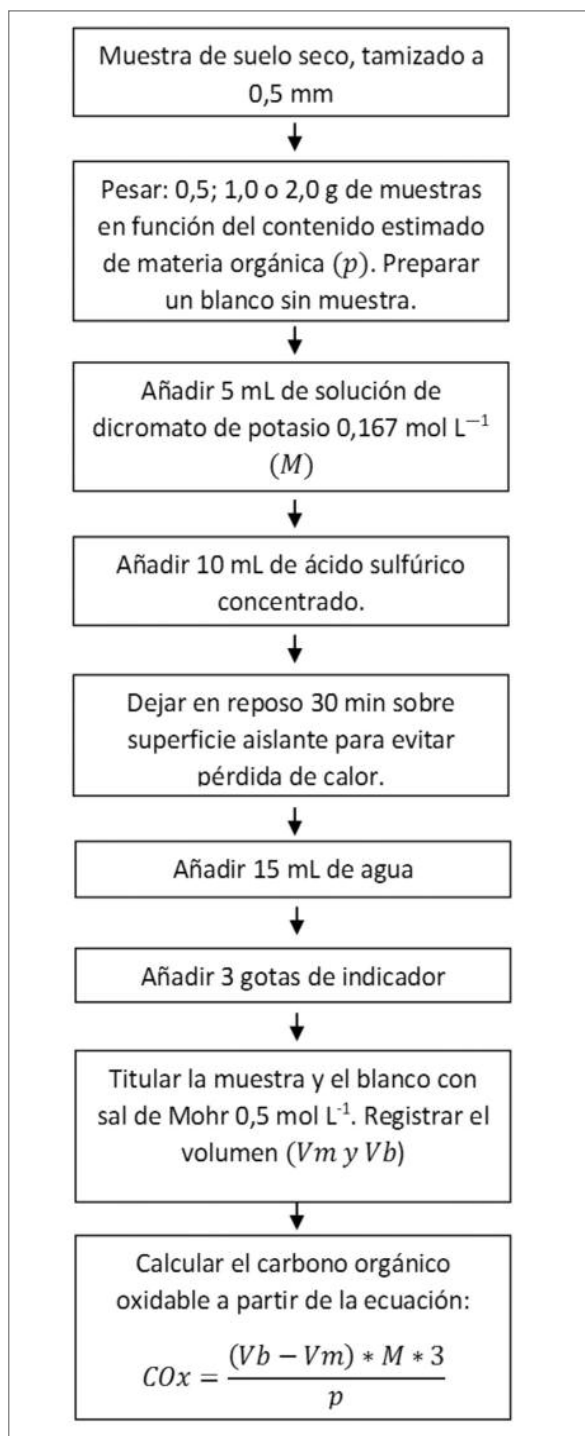


Figura 4.1. Esquema del procedimiento de determinación de C oxidable por mezcla oxidante fuerte. Adaptado de Norma IRAM-SAGyP 29571-2:2011.

que permita evitar estas dificultades de observación del punto final. La misma consistió en evaluar otro indicador, dentro de los propuestos por la Norma, tal

es el caso de la o-fenantrolina. El viraje de color del mismo origina un punto final nítido, pasando del verde brillante al marrón rojizo (Carreira, 2005).

Cuatro muestras de suelo se extrajeron de un perfil de suelo tipo Haplustol Entico cada 20 cm hasta la profundidad donde se encontraba la tosca. De esta forma se aseguró un contenido variable de materia orgánica en las muestras bajo estudio. Cada muestra se analizó por triplicado durante tres días sucesivos, según IRAM-SAGyP 29571-2:2011, utilizando dos indicadores, ácido difenilaminosulfónico 4-sal de bario y o-fenantrolina.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.2. Puede observarse que no hubo diferencia significativa por el uso de uno u otro indicador. A partir de dicha acción de mejora y para facilitar la observación del punto final en la titulación, se cambió el indicador utilizado hasta el momento, por el empleo de o-fenantrolina.

#### Evaluación del método de calcinación según IRAM-SAGyP 29571-1:2008 para suelos de la Región Semiárida

El método de pérdida de masa por calcinación es aplicable a muestras de todo tipo de suelos. Sin embargo puede existir cierto margen de error debido a la desnaturalización y pérdida de agua de arcillas, pérdida de dióxido de carbono de carbonatos, descomposición de sales hidratadas y óxidos (Rosell *et al.*, 2001). Este error puede ser más acentuado en muestras de suelo con bajos contenidos de materia orgánica (<1,5%) resultando un método no apto para este tipo de suelos (Soon & Abboud, 1991). Los suelos de la Región Semiárida Pampeana, tienen contenidos de materia orgánica en los primeros 20 cm del suelo que pueden llegar a valores de 2% con buenas prácticas de manejo (Quiroga *et al.*, 2012). A medida que aumenta la profundidad del perfil, el contenido de materia orgánica disminuye hasta valores de 0,5 % o aún menores.

En el Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA Anguil se realizó un estudio preliminar con el objeto de evaluar el alcance del método de calcinación en muestras de suelo de la Región Semiárida Pampeana con bajos contenidos de materia orgánica. Para ello se analizaron por duplicado 34 mues-



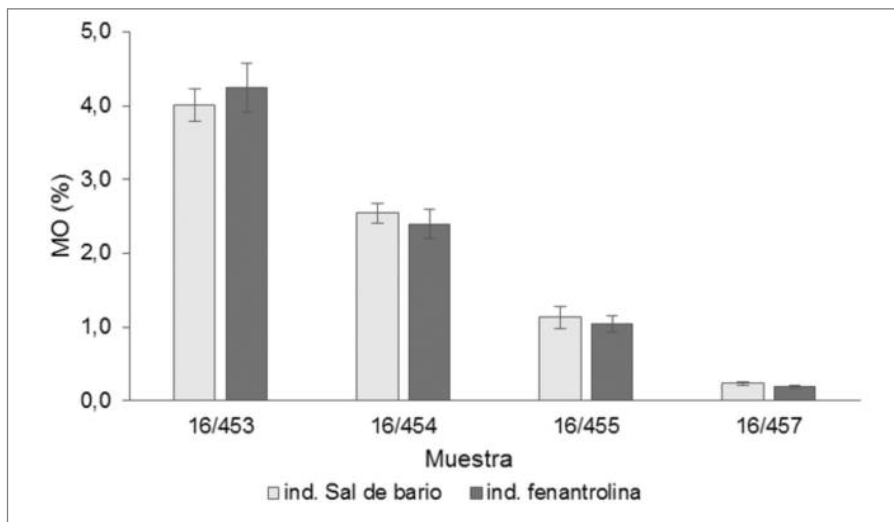


Figura.4.2. Contenido de materia orgánica en muestras de suelo mediante el empleo de dos indicadores propuestos en Norma IRAM-SAGyP 29571-2:2011. Las barras indican desvío estándar de los replicados.

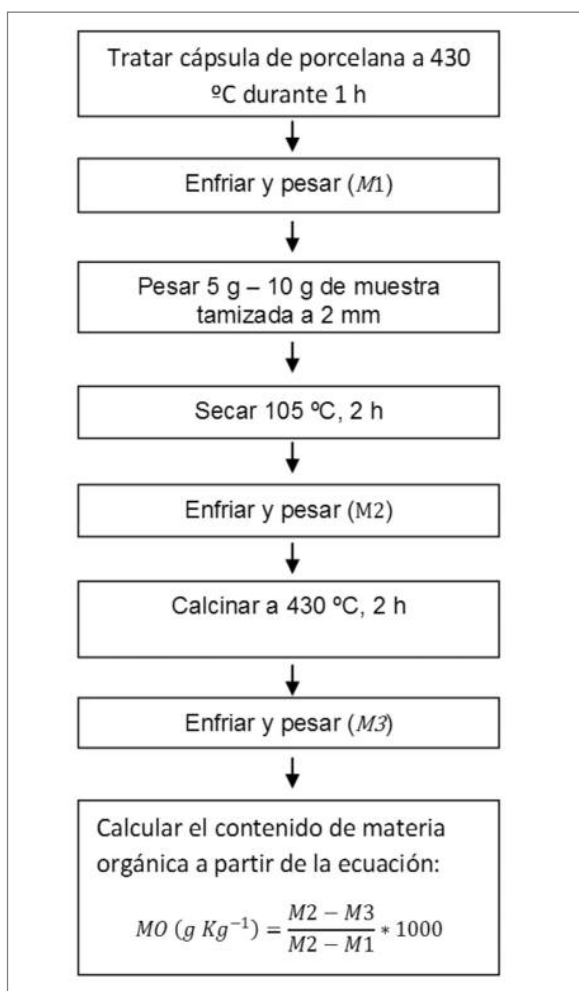


Figura 4.3. Esquema del procedimiento de determinación de materia orgánica por calcinación. Adaptado de Norma IRAM-SAGyP 29571-1:2008.

tras de suelos de la región, empleando el método de calcinación según IRAM-SAGyP 29571-1:2008 y el método de oxidación húmeda según IRAM-SAGyP 29571-2:2011. La Figura 4.3 muestra un esquema del procedimiento utilizado para la calcinación.

Los resultados de comparación del método de calcinación con el método de oxidación húmeda se muestran en la Figura 4.4. Se obtuvo un coeficiente de determinación alto ( $R^2=0,84$ ), lo cual indica que hay una relación significativa ( $p<0,05$ ) entre los resultados obtenidos por los dos métodos. Sin embargo se observó una marcada sobreestimación del contenido de materia orgánica empleando el método de calcinación, llegando a valores de 300 % para suelos con valores muy bajos de materia orgánica ( $<0,5$  %). A partir de este estudio, se recomienda evitar el uso del método de determinación de materia orgánica por calcinación en suelos con contenidos menores a 1,5 %. Los resultados coinciden con las conclusiones publicadas por Abella & Zimmer (2007) para el análisis de materia orgánica por calcinación en suelos con bajos contenidos de materia orgánica de Arizona (USA).

#### Validación del método de combustión seca empleando un equipo Truspec CNS (LECO) para el análisis de C en suelo

Los continuos avances en el diseño de los instrumentos requieren la evaluación de su utilidad sobre diferentes matrices. Pérez (2013) realizó en el Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA Anguil la validación del método de combustión seca para el aná-

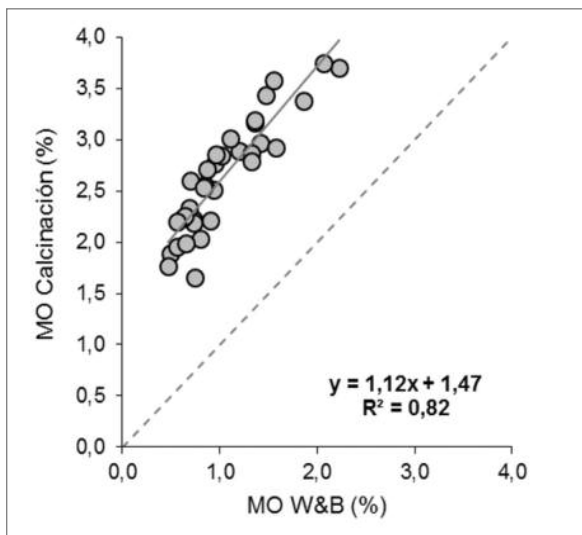


Figura 4.4. Relación entre los métodos de calcinación y oxidación húmeda para la cuantificación de materia orgánica. La línea punteada indica la recta 1:1.

lisis de C en muestras de suelo de la Región Semiárida Pampeana. Se resumen a continuación los materiales y resultados de la validación.

Se utilizó una muestra de suelo (C%  $1,26 \pm 0,04$ ) como material de referencia certificado para la calibración del equipo Truspec CNS (LECO) y las mediciones involucradas en la validación del método de combustión seca. El análisis de muestras se llevó a cabo de acuerdo a los parámetros recomendados por el fabricante (LECO Corporation, 2005). Los parámetros estadísticos analizados en la validación fueron: linealidad, exactitud, precisión, límite de cuantificación e incertidumbre (OAA, 2013).

Tabla 4.1. Criterios de aceptación y valores obtenidos para los parámetros estadísticos analizados.

Parámetro	Criterio de aceptación	Valor obtenido
Linealidad ( $R^2$ )	$\geq 0,99$	0,99
<b>Veracidad</b>		
*ER%	$< 10$	2,80
$t_{calc} (0,05; 5)$	$< t_{crit} 2,57$	25,80
Recuperación (%)	80-120	125,80
<b>Precisión</b>		
Repetibilidad ( $CV_R\%$ )	$< 5$	0,30
Precisión intermedia ( $CV_P\%$ )	$< 10$	1,20
Límite de cuantificación (%)	$\leq 0,30$	0,25
Incertidumbre (%)	$< 10$	0,40
$*ER = \frac{(\text{valor de referencia} - \text{valor medio obtenido})}{\text{valor de referencia}} * 100 \leq 8$		
$t_{calc}$ : valor t calculado. $t_{crit}$ : valor t crítico obtenido de tabla. $CV_R$ : coeficiente de variación dentro del día. $CV_P$ : coeficiente de variación entre días.		

En la Tabla 4.1 se observan los valores obtenidos para  $C_T$  en el estudio de validación y los criterios de aceptación definidos para cada parámetro. El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) en ambos casos arroja un buen ajuste lineal en el rango de masas de muestra utilizada (0,05 a 0,20 g). La prueba t arrojó diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre el valor medido y el valor certificado. Sin embargo, la veracidad calculada a partir del error relativo (ER%) estuvo por debajo del criterio de aceptación. El método resultó ser preciso para la determinación de  $C_T$ , aunque es importante destacar que los resultados obtenidos superan a los especificados por el fabricante del equipo ( $CV\%$  0,5). El límite de cuantificación y la incertidumbre están por debajo de los criterios de aceptación definidos, lo que indica que el método es apto para el análisis de  $C_T$ .

#### Análisis de $C_T$ , Corg y Cinorg a partir de combustión seca, oxidación húmeda y titulación simple

A nivel internacional se han publicado algunos trabajos que indican que los analizadores elementales que utilizan combustión seca para el análisis de C cuantifican tanto el Corg como el Cinorg (Yamamuro & Kayanne, 1995; Wright & Bailey, 2001; Gazulla *et al.*, 2012). En Argentina existen antecedentes de uso de equipos de combustión seca desde principios del siglo XXI (Lazzari *et al.*, 2001; Díaz-Zorita & Grove, 2002; Galantini *et al.*, 2002; Bongiovanni & Lobartini, 2009; Eyherabide *et al.*, 2014), pero se desconoce su efectividad para la discriminación de Corg y Cinorg en suelos calcáreos (Eyherabide *et al.*, 2014). Para poder discriminar el

análisis de Corg y Cinorg algunos autores proponen incorporar modificaciones instrumentales como la variación de temperatura o la masa de suelo analizada en el analizador elemental (Yamamuro & Kayanne, 1995; Wright & Bailey, 2001; Gazulla *et al.*, 2012). Otra alternativa propuesta es determinar el Cinorg empleando un método alternativo a la combustión seca, tal como la titulación simple (Bundy & Bremner, 1972), o la determinación de Cinorg sobre muestra previamente calcinada en mufla para eliminación de Corg, y posterior estimación del Corg por diferencia entre  $C_T$  y Cinorg (Byers *et al.*, 1978; Wang *et al.*, 2012)

Trabajando con suelos de la Región Semiárida Pampeana, Pérez (2013) halló una baja correlación ( $r=0,88$ ) entre los resultados obtenidos en el análisis de C empleando los métodos de oxidación húmeda y combustión seca. A partir de dicho trabajo se propuso continuar con el desarrollo de métodos que permitan minimizar la recuperación o eliminar el Cinorg, para ser utilizados en estudios de dinámica de Corg en suelos de regiones semiáridas con presencia de carbonatos. Se resumen a continuación los resultados publicados recientemente sobre la aptitud del método instrumental de combustión seca empleando el equipo Truspec CNS (LECO) para el análisis de  $C_T$ , Corg y Cinorg y su comparación con los resultados obtenidos con el método clásico de oxidación húmeda para Corg W&B y con el método de titulación simple para Cinorg (Kloster *et al.*, 2016).

Para realizar la comparación de métodos de análisis de C se utilizaron 48 muestras extraídas en capas de 20 cm hasta los 100 cm o la presencia de tosca, a partir de 12 perfiles de suelos de 10 sitios. Los suelos ubicados en la Región Semiárida Pampeana se clasificaron como Haplustol Entico y Ustipsament Típico. Las muestras de suelo se secan al aire y se tamizaron con tamiz de 0,5 mm. Previo a su análisis se clasificaron según ausencia (A) o presencia (P) de carbonatos por reacción con HCl 30% v/v (Azcarate *et al.*, 2012)

El método de combustión seca (Nelson & Sommers, 1996) se utilizó para el análisis de  $C_T$  y de Cinorg, empleando un equipo Truspec CNS (LECO). El Cinorg se determinó previa calcinación de la muestra en mufla a 430 °C durante 2 hs para eliminar el Corg. El análisis de Corg fácilmente oxidable Walkley & Black (Corg W&B) en muestras de suelo

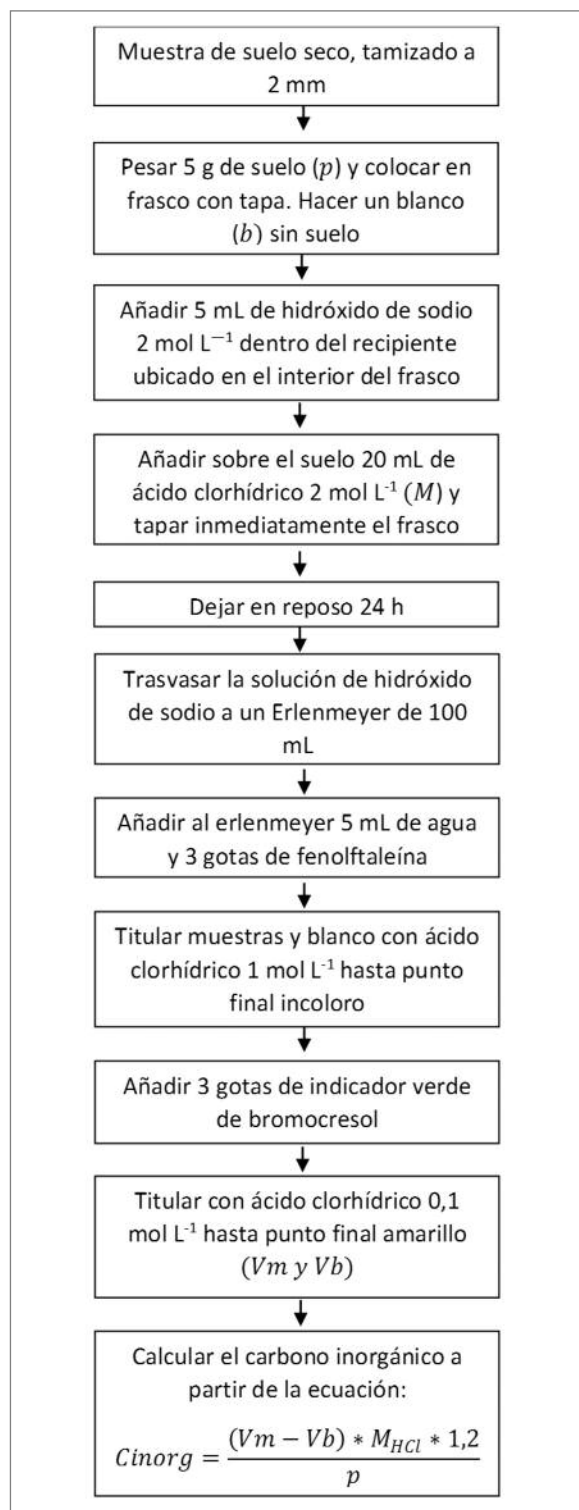


Figura 4.5. Esquema del procedimiento de determinación de carbono inorgánico por titulación simple.

se realizó según Norma IRAM-SAGyP 29571-2:2011 siguiendo el esquema representado en la Figura 4.1. El análisis de Cinorg por el método de titulación sim-

ple se realizó siguiendo el procedimiento descrito por Loeppert & Suarez (1996). Un esquema del procedimiento se muestra en la Figura 4.5.

La comparación de los métodos para análisis de C de origen orgánico e inorgánico se realizó a partir de gráficos de dispersión. Se utilizó el programa InfoStat (Di Rienzo *et al.*, 2015) para el análisis de resultados. Se comprobó la normalidad de los datos mediante QQ plot y test Shapiro Wilks. La comparación de los métodos para análisis de C se realizó a partir de gráficos de dispersión. Se evaluó la regresión ( $p < 0,05$ ) entre los siguientes métodos:

- Corg W&B vs. CT (LECO)
- Corg W&B vs. Corg diferencia (CT LECO - Cinorg LECO)
- Cinorg titulación vs. Cinorg LECO

La correlación del método de oxidación húmeda en función de la combustión seca para la cuantificación de C en muestras de suelo se observa en la Figura 4.6. La Figura 4.6.a. representa la regresión lineal obtenida para todas las muestras de suelo estudiadas. El análisis de regresión lineal arrojó una baja relación ( $R^2=0,62$ ) entre el Corg W&B y el  $C_T$  analizado por el método de combustión seca.

Para determinar si la dispersión de los datos se debió a contenidos variables de Cinorg en las muestras, se realizó la correlación sobre 2 grupos de muestras separadas según reacción a la adición de HCl 30% V/V. Uno de los grupos incluyó muestras con reacción al HCl, denominado presencia (P), lo que determina alguna presencia de Cinorg, mientras que el otro incluyó muestras sin reacción al HCl, ausencia (A), es decir con presencia no detectable de Cinorg. En la Figura 4.6.b se muestra la regresión obtenida entre el método de oxidación húmeda y de combustión seca para muestras con reacción al HCl (P). Se observó una dispersión de los datos aun mayor que al considerar todas las muestras ( $R^2=0,39$ ). Los resultados corroboran que los métodos cuantifican fracciones distintas de C. Mientras que la técnica de combustión seca empleando el equipo Truspec CNS determina  $C_T$ , es decir Corg y Cinorg, el método de oxidación húmeda determina sólo Corg, por lo que la correlación entre ambos es escasa cuando las muestras de suelo contienen C de ambos orígenes.

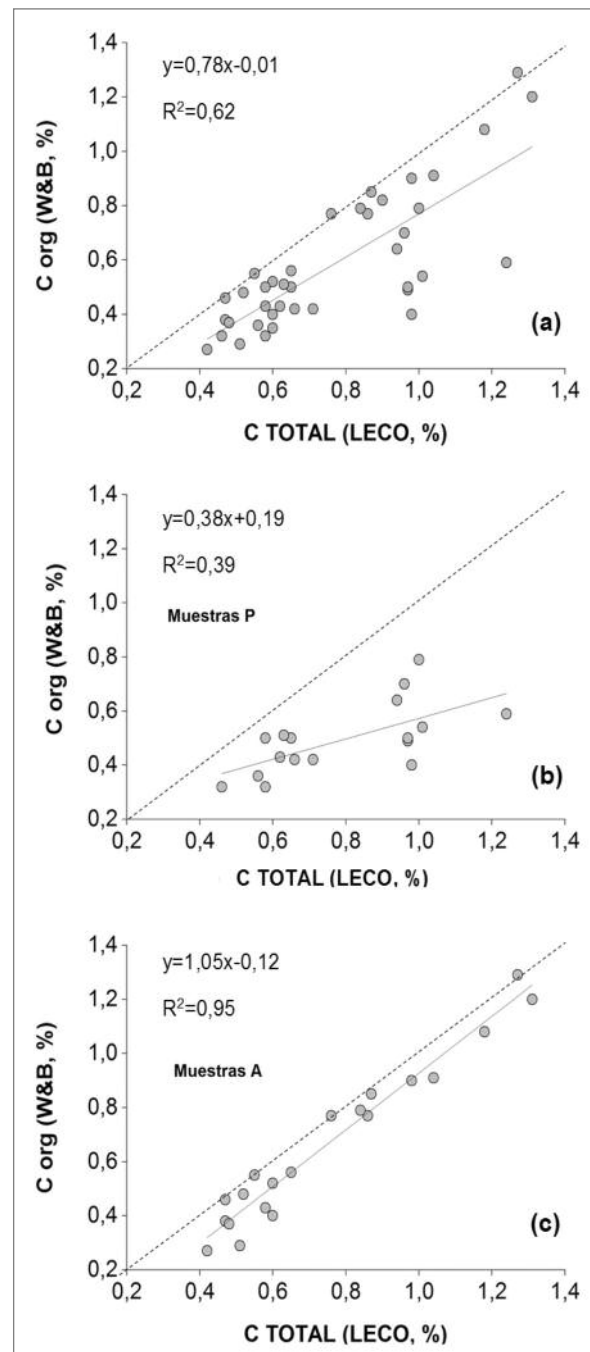


Figura 4.6. Relación entre el método de oxidación húmeda y el de combustión seca para la cuantificación de C en muestras de suelo: (a) todas las muestras, (b) muestras con reacción al HCl (Muestras P), (c) muestras sin reacción al HCl (Muestras A) (Kloster *et al.*, 2016). La línea punteada indica la recta 1:1.

En la Figura 4.6.c se observa la correlación entre los métodos de oxidación húmeda y combustión seca sobre muestras sin reacción al HCl (A). El coeficiente de determinación en este caso mejoró apre-

ciablemente ( $R^2=0,95$ ) indicando que hubo una buena relación entre los métodos estudiados cuando se aplicaron sobre muestras libres de Cinorg. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Eyherabide *et al.* (2014) en muestras de suelos Molisoles con ausencia de carbonatos.

En suelos con presencia de carbonatos se utilizó como alternativa la estimación del Corg a partir de la diferencia entre CT y Cinorg obtenidos por el método de combustión seca y se obtuvo una mejora en la correlación con Corg W&B ( $R^2=0,92$ ) (Figura 4.7). Este método de estimación de Corg por diferencia está documentado en la literatura para análisis de sedimentos marinos (Byers *et al.*, 1978) y se sugiere como alternativa para el análisis de suelos con cantidades variables de carbonato de calcio (Wright & Bailey, 2001).

Se obtuvo una estrecha relación entre el contenido de Cinorg determinado por titulación simple y por el método de combustión seca en muestras previamente calcinadas en mufla a  $430\text{ }^{\circ}\text{C}$  para eliminación de Corg ( $r=0,99$ ) (Figura 4.8). Si bien el método de titulación simple ha sido documentado en la literatura (Bundy & Bremner, 1972; Loeppert & Suarez, 1996), su comparación con el método de combustión seca no fue publicada hasta el momento. Se sugiere que tanto el método de titulación simple como el de combustión seca pueden ser utilizados para el análisis de Cinorg para muestras con reacción al HCl, de acuerdo a la disponibilidad y recursos de los laboratorios de análisis.

A partir de los resultados obtenidos se sugiere que la elección del método para determinar Corg en suelos de la Región Semiárida Pampeana dependerá de la presencia o no de Cinorg. Si la reacción al HCl es negativa, el método de combustión seca es un método útil para determinar Corg y sus resultados tienen una estrecha relación con los obtenidos mediante el método de oxidación húmeda. En suelos con reacción positiva al HCl, el método de oxidación húmeda es el recomendado para el análisis de Corg. Un método alternativo para determinar Corg en suelos con calcáreo es la estimación a partir de la diferencia entre el  $C_T$  y el Cinorg. La cuantificación de Cinorg en suelos con presencia de calcáreo puede realizarse con el método de oxidación seca previa calcinación de la muestra en mufla para eliminación de Corg, aunque el método de

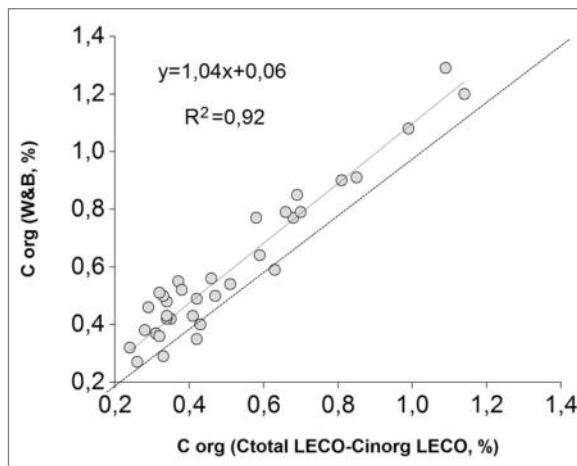


Figura 4.7. Relación entre el método de oxidación húmeda y el método de obtención de Corg por diferencia en muestras de suelo con presencia de carbonatos. La línea punteada indica la recta 1:1.

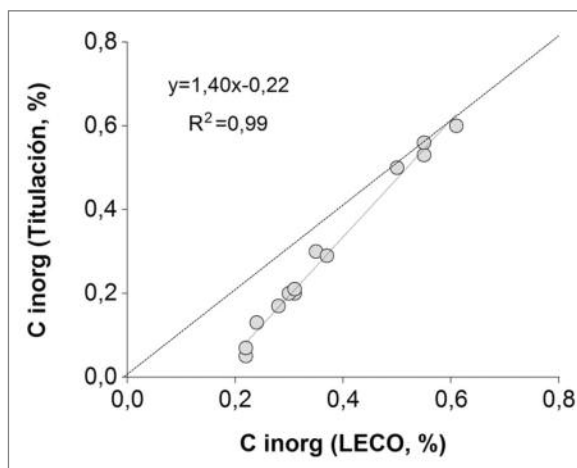


Figura 4.8. Relación entre el contenido de Cinorg determinado por titulación simple y por combustión seca en muestras de suelo con presencia de calcáreo previamente calcinadas para eliminación de Corg. La línea punteada indica la recta 1:1.

titulación simple es una alternativa más económica, arrojando resultados similares a los obtenidos por combustión seca.

## BIBLIOGRAFÍA

- Abella, SR & BW Zimmer. 2007. Estimating Organic Carbon from Loss-On-Ignition in Northern Arizona Forest Soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 71:545-550.
- Alvarez, R. 2005. A review of nitrogen fertilization and conservation tillage effects on soil C storage. Soil Use Manage. 21:38-52.

- Azcarate, P; N Kloster & G Pérez Habiaga. 2012. Reacción del suelo: pH. In: A. Quiroga & A. Bono (edits). Manual de fertilidad y evaluación de suelos. Publicación técnica N°89. Ediciones INTA. pp. 19-25.
- Bongiovanni, MD & JC Lobartini. 2009. Efecto de sustancias orgánicas solubles del suelo sobre la absorción de hierro en plantas de girasol. *Ciencia del Suelo*. 27(2):171-176.
- Bremner, JM. 1996. Nitrogen Total. In: D L Sparks (ed). *Methods of soil analysis. Part 3: Chemical Methods*. Madison WI: SSSA-ASA. pp. 1149-1176.
- Bundy, LG & JL Bremner. 1972. A Simple Titrimetric Method for Determination of Inorganic Carbon in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36(2):273-275.
- Byers, SC; EL Mills & PL Stewart. 1978. A comparison of methods of determining organic carbon in marine sediments, with suggestions for a standard method. *Hydrobiology*. 58(1):43-47.
- Carreira, D. 2005. Carbono oxidable. Una forma de medir la materia orgánica del suelo. In: Marbán L & S Ratto (edits). *Tecnologías en análisis de suelos*. AACCS. pp. 91-102.
- Díaz-Zorita, M & JH Grove. 2002. Duration of tillage management affects carbon and phosphorus stratification in phosphatic Paleudalfs. *Soil & Tillage research*. 66:165-174.
- Eyherabide, M; H Saíñz Rozas; P Barbieri & HE Echeverría. 2014. Comparación de métodos para determinar carbono orgánico en suelo. *Ciencia del Suelo*. 32(1):13-19.
- Galantini, JA; RA Rosell; G Brunetti & N Senesi. 2002. Dinámica y calidad de las fracciones orgánicas de un Haplustol durante la rotación trigo-leguminosa. *Ciencia del Suelo*. 20(1):17-22.
- Gazulla, MF; M Rodrigo; M Orduña & CM Gómez. 2012. Determination of Carbon, Hydrogen, Nitrogen and Sulfur in geological materials using elemental analyzers. *Geostandars and Geoanalytical research*. 36(2):201-217.
- INTA, Gobierno de La Pampa, UNLPam. 1980. Inventario integrado de los recursos naturales de la Provincia de La Pampa. Buenos Aires. INTA.
- Kloster, N; M Pérez & A Bono. 2016. Análisis de Carbono total, orgánico e inorgánico en suelos de regiones semiáridas. *Ciencia del suelo*. 34(2):365-372.
- Lazzari, MA; MR Landriscini; MA Cantamutto; AM Miglierina; RA Rosell; FE Mockel & ME Echagüe. 2001. Absorción de nitrógeno por cebada cervecera en dos suelos del sur bonaerense, Argentina. *Ciencia del Suelo*. 19(2), pp. 101-108.
- LECO Corporation, 2005. [www.leco.com](http://www.leco.com). Fecha de último acceso: 2013.
- Loeppert, RH & DL Suarez. 1996. Carbonate and Gypsum. In: Sparks D L (ed). *Methods of soil analysis. Part 3: Chemical Methods*. Madison: SSSA. pp. 437-474.
- Nelson, DW. & LE Sommers. 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: Sparks D L (ed). *Methods of soil analysis. Part 3: chemical methods*. Madison: SSSA. pp. 961-1010.
- OAA. 2013. Guía para validación de métodos de ensayo. Fecha de último acceso: 2016.
- Pérez, MM. 2013. Análisis de carbono y nitrógeno en muestras de suelos y material vegetal de la región semiárida pampeana empleando el método instrumental de oxidación seca. Tesis de grado. UNLPam. pp 32.
- Quiroga, A; A Bono & I Frasier. 2012. Capítulo III. Materia orgánica del suelo. In: A. Quiroga & A. Bono (edits). Manual de fertilidad y evaluación de suelos. Publicación técnica N° 89. Ediciones INTA. pp. 26-38.
- Ramnarine, R; RP Voroney; C Wagner Riddle & KE Dunfield. 2011. Carbonate removal by acid fumigation for measuring the <sup>13</sup>C of soil organic carbon. *Can. J. Soil Sci.* 91:247-250.
- Rosell, RA; JC Gasparoni & JA Galantini. 2001. Soil organic matter evaluation. In: Lal, R; J Kimble; R Follett & B Stewart (edits). *Assessment methods for soil carbon*. USA: Lewis. pp. 311-322.
- Soon, YK & S Abboud. 1991. A comparison of some methods for soil organic carbon determination. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 22:943-954.
- Walkley, A & IA Black. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, as a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37:29-38.
- Wang, J; L Zhu; Y Wang; S Gao & G Daut. 2012. A comparison of different methods for determining the organic and inorganic carbon content of lake sediment from two lakes on the Tibetan Plateau. *Quaternary International*. 250:49-54.
- Wright, AF & JS Bailey. 2001. Organic carbon, total carbon, and total nitrogen determinations in soils of variable calcium carbonate contents using a LECO CN-2000 dry combustion analyzer. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 32(19&20):3243-3258.
- Yamamuro, M & H Kayanne. 1995. Rapid direct determination of organic carbon and nitrogen in carbonate-bearing sediments with a Yanaco MT-5 CHN analyzer. *Limnol. Oceanogr.* 40(5):1001-1005.

# 5.

## Nitrógeno total

El nitrógeno (N) es uno de los elementos más ampliamente distribuidos en la naturaleza. El principal reservorio de N es la atmósfera. En el suelo se encuentra bajo la forma de N inorgánico y orgánico. Las formas de N inorgánico fácilmente disponibles para las plantas son los iones nitrato y amonio. Mientras que el N orgánico, que representa alrededor del 98 % del N total del suelo, se encuentra en la materia orgánica (Bono & Romano, 2012). En el suelo, el N orgánico está en una proporción con el C orgánico cercana a 10:1 (C:N) (Marbán & Ratto, 2005).

Por sus funciones en la fisiología de las plantas, el N es un elemento esencial para el crecimiento y desarrollo de los cultivos. Los suelos de la Región Semiárida y Subhúmeda Pampeana se caracterizan por su bajo contenido de N (Bono & Romano, 2012). Al igual que la materia orgánica, los niveles de N están muy relacionados con la textura del suelo. Suelos con textura gruesa, arenosos, tienen en general contenidos de N más bajos. Para suelos del este de La Pampa y oeste de Buenos Aires, hay un rango de valores que permite orientar sobre la fertilidad del suelo, considerando los primeros 20 cm del perfil de suelo (Bono *et al.*, 2012) (Tabla 5.1).

El contenido de N en muestras de suelo se determina comúnmente a partir del empleo de una digestión húmeda Kjeldahl o bien mediante combustión seca por el uso de un analizador elemental (Bremner, 1996).

### MÉTODO DE DIGESTIÓN HÚMEDA

El método de digestión húmeda que emplea el principio Kjeldahl (Bremner, 1996) es ampliamente adoptado para la determinación de N total en suelo. El mismo implica la conversión de N orgánico a N amoniacal por digestión de la muestra de suelo con ácido sulfúrico en presencia de catalizador. Posteriormente se realiza la determinación de amonio en el digesto por transformación del amoniaco (gaseoso), destilación y recolección del destilado en ácido bórico. Por último se titula el borato generado con una solución de ácido valorado.

En Argentina, el comité de normalización IRAM posee bajo estudio la norma para la determinación de N en muestras de suelo: IRAM-SAGyP 29572. Determinación de N en suelo por el método Kjeldahl modificado. La Figura 5.1 muestra un ejemplo de esquema de determinación de N empleando escala semi-micro.

A partir del esquema pueden identificarse aspectos críticos en el análisis de N por el método de Kjeldahl, tales como la digestión de la muestra, la destilación del N bajo la forma de amonio y la titulación del borato. En el laboratorio deben implementarse controles para asegurar el correcto funcionamiento de los equipos involucrados en estas etapas: digestor, destilador y bureta. De acuerdo a los lineamientos de la Norma IRAM 301:2005 (ISO/IEC 17025:2005) mencionados en el Capítulo 1, estos equipos deberían

Tabla 5.1. Valores de N total en suelos del este de La Pampa y oeste de Buenos Aires (Adaptado de Bono *et al.*, 2012).

Valor de N total	Este de La Pampa	Oeste de Buenos Aires
Bajo	0,04 – 0,07 %	0,06 – 0,08 %
Medio	0,08 – 0,10 %	0,09 – 0,11 %
Medio-alto	0,11 – 0,12 %	0,12 – 0,14 %
Alto	> 0,13 %	> 0,15 %

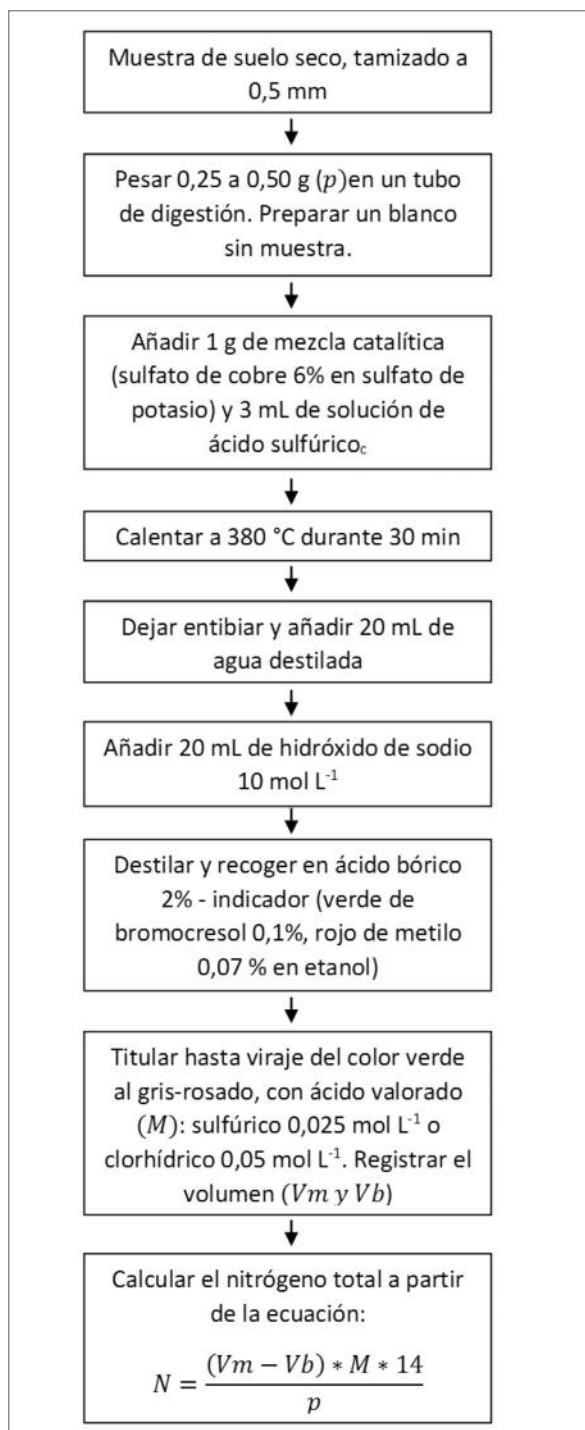


Figura 5.1. Esquema de determinación de N total por Kjeldahl en escala semi-micro, adaptado de IRAM-SAGyP 29572.

estar registrados en el Listado Maestro de Equipos afectados al Sistema de Gestión de Calidad del laboratorio, y se debería contar con un procedimiento de verificación de la recuperación en cada caso.

Como anexo al esquema de la Norma IRAM-SAGyP 29572 se menciona el empleo de sustancias con contenido de N conocido para el control periódico del método completo. Entre ellas pueden utilizarse EDTA, triptofano; sulfato de amonio; lisina-ácido clorhídrico; glicina ácido p-toluensulfónico y oxalato de amonio. Se mencionan más abajo, a modo de ejemplo, dos procedimientos de verificación utilizados en el Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA Anguil para las etapas de digestión y destilación.

#### Procedimiento de verificación del sistema digestor/destilador:

En la etapa de digestión, se realiza de forma conjunta con el análisis de muestras un ensayo de verificación de digestor (Tecator, 1015). Para ello se evalúa la recuperación de N a partir de la digestión de 0,037 g de EDTA sal di-sódica ( $C_{10}H_{14}N_2O_8 Na_2 2H_2O$ ) (0,0002 mol N). Por ejemplo, si se utiliza HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> como valorante, tal como se indica en la Figura 5.1, el volumen de ácido requerido será de 4 mL. El porcentaje de recuperación de N en el ensayo podría calcularse partir de la siguiente ecuación, considerando una pureza del EDTA del 100%:

$$Recuperación\ N\ (\%) = \frac{V\ HCl \cdot 100}{V\ HCl\ teórico}$$

Donde *V HCl* es el volumen gastado de ácido en la valoración de la sal y *V HCl teórico* es el volumen teórico de ácido que debería gastarse (4 mL). La recuperación aceptable estaría en el rango de 95 a 105 %.

#### Procedimiento de verificación del destilador:

En la etapa de destilación, previo a la destilación de muestras se verifica la recuperación de amonio del destilador (Tecator Kjeltec 1002) con una solución de sulfato de amonio 0,80 g L<sup>-1</sup> (0,012 mol L<sup>-1</sup>). Para ello 10 mL de dicha solución se someten al proceso de destilación y titulación. Si se utiliza HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> como valorante, tal como se indica en la Figura 5.1, el volumen de ácido requerido será de aproximadamente 2,4 mL.

$$V_{HCl} = \frac{0,0024\ mol\ L^{-1} \cdot 10\ mL}{0,05\ mol\ L^{-1}} = 2,4\ mL$$

La recuperación de N se calcula como sigue, considerando que la concentración de la solución de sulfato de amonio es exactamente de 0,0024 mol L<sup>-1</sup>:

$$Recuperación\ (\%) = \frac{V\ HCl \cdot 100}{V\ HCl\ teórico}$$



Donde  $V_{HCl}$  es el volumen gastado de ácido en la valoración del amonio proveniente de la alícuota de solución de sulfato de amonio colocada en el tubo de destilación, y  $V_{HCl\ te\acute{o}rico}$  es el volumen teórico de ácido que debería gastarse. La recuperación aceptable es de 95 a 105 %.

## MÉTODO DE COMBUSTIÓN SECA

Tal como se mencionó en el Capítulo 4, el método de combustión seca basado en el principio de Dumas (Bremner, 1996) es una de las técnicas más importantes para determinar C y N en muestras de suelo. El método involucra una oxidación seca de las muestras en atmósfera de oxígeno y muy altas temperaturas, que genera óxidos de N gaseosos que son colectados y detectados empleando una celda de conductividad térmica. A diferencia del método de Kjeldahl, éste es poco laborioso, no utiliza reactivos tóxicos y el volumen de residuos generados es mínimo. Sin embargo el capital involucrado al momento de adquirir el equipo y su mayor costo funcional limita su amplia adopción. Además de validar el método de combustión seca empleando el analizador elemental LECO para el análisis de C como se mencionó en el capítulo 4, Pérez (2013) también realizó la validación para el análisis de N en muestras de suelo de la Región Semiárida Pampeana. Para ello se utilizó una muestra de suelo ( $N\% 0,120 \pm 0,016$ ) como material de referencia certificado para la calibración del equipo Truspec CNS (LECO) y las mediciones involucradas en la validación del método.

Tabla 5.2. Criterios de aceptación y valores obtenidos para los parámetros estadísticos analizados.

Parámetro	Criterio de aceptación	Valor obtenido
Linealidad ( $R^2$ )	$\geq 0,99$	0,99
<b>Veracidad</b>		
ER%	< 10	2,00
$t_{calc} (0,05; 5)$	< $t_{crit} 2,57$	1,10
Recuperación (%)	80-120	81,50
<b>Precisión</b>		
Repetibilidad ( $CV_R\%$ )	< 5	4,60
Precisión intermedia ( $CV_P\%$ )	< 10	3,70
Límite de cuantificación (%)	$\leq 0,05$	0,05
Incertidumbre (%)	< 10	4,30

$$ER = \frac{(\text{valor de referencia} - \text{valor medio obtenido})}{\text{valor de referencia}} * 100 \leq 8$$

$t_{calc}$ : valor t calculado.  
 $t_{crit}$ : valor t crítico obtenido de tabla.  
 $CV_R$ : coeficiente de variación dentro del día.  
 $CV_P$ : coeficiente de variación entre días.

En la Tabla 5.2 se observan los valores obtenidos para N en el estudio de validación y los criterios de aceptación definidos para cada parámetro. El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) arrojó un buen ajuste lineal en el rango de masas de muestra utilizada (0,05 a 0,20 g). El método presentó adecuada veracidad y precisión para la determinación de N total, aunque es importante destacar que los desvíos obtenidos superan a los especificados por el fabricante del equipo ( $CV\% 0,5$ ). El límite de cuantificación y la incertidumbre están por debajo de los criterios de aceptación, lo que indica que el método es apto para el análisis de N total en suelo.

Tal como se mencionó para el método de digestión húmeda, la verificación de todas las etapas del ensayo de determinación de N por oxidación seca se realizó empleando un diagrama de control elaborado a partir del análisis de un patrón interno de concentración de N conocida.

## COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE N TOTAL: DIGESTIÓN HÚMEDA Y COMBUSTIÓN SECA

La comparación de los métodos de determinación de N total descriptos previamente fue realizada por Pérez (2013). Se resumen a continuación los materiales y resultados de dicho trabajo. Se utilizaron 16 muestras de suelo de textura franco arenoso de la Región Semiárida Pampeana, con contenidos variables de N. Las muestras se secaron al aire y se tamizaron con tamiz de 0,5 mm previo a su análisis. El análisis se realizó según el método de digestión

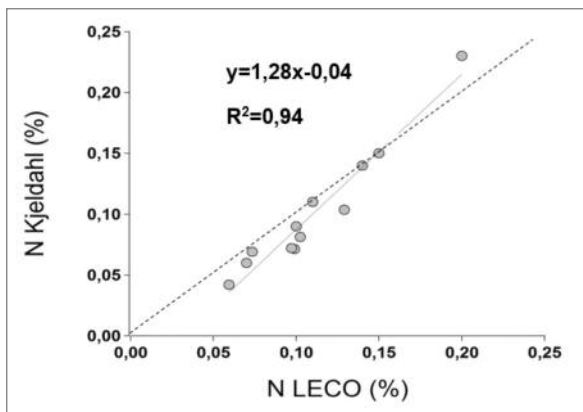


Figura 5.2. Comparación de la medida de N obtenida con equipo Truspec CNS (LECO) y con el método Kjeldahl para suelos de la Región Semiárida Pampeana. La línea punteada indica la recta 1:1.

húmeda descrito en la Figura 5.1 y según el método de combustión seca de acuerdo a los parámetros recomendados por el fabricante del analizador elemental (LECO, 2005).

En la Figura 5.2 se muestra la correlación entre el método de digestión húmeda y el método de combustión seca para la determinación de N en suelo. El coeficiente de determinación indicó una buena correlación entre los métodos ( $R^2=0,94$ ;  $p<0,05$ ). Calvo *et al.* (2005) y Dhaliwal *et al.* (2011) quienes cuantificaron mayores contenidos de N con el analizador elemental. Asimismo, en el proyecto de Norma IRAM-SAGyP 29572-2016 se menciona que una pequeña proporción de compuestos orgánicos que tienen enlaces N-N y N-O, y otros inorgánicos, como nitritos y nitratos, se determinan parcialmente. Esto indica que hay una fracción de N no detectada por digestión húmeda que podría cuantificarse mediante combustión seca. Por su parte, Kowalenko (2001) demostró que la recuperación de N en muestras de suelo empleando 2 equipos de combustión seca, CNS-2000 y FP-428, es de alrededor de 10 % menor al obtenido por digestión húmeda. Sin embargo en dicho trabajo el rango de N en las muestras de suelo (hasta 1,0 %) fue mucho más amplio que el evaluado en este estudio (hasta 0,2 %), para suelos de la Región Semiárida.

Se concluye que mediante la utilización de un modelo de ajuste tanto el método de Kjeldahl como el método de combustión seca dan resultados confiables para suelos con baja proporción de N, tal como los suelos de la Región Semiárida Pampeana. La adopción de uno u otro método en un laboratorio

dependerá del equipamiento disponible y el balance de costos de análisis. A modo de ejemplo se menciona que el costo de análisis empleando un equipo LECO es de 5:1 frente al método Kjeldahl. Finalmente se enfatiza en la importancia de definir controles internos en las distintas etapas del procedimiento para garantizar la calidad de los resultados emitidos.

## BIBLIOGRAFÍA

- Bono, A; A Quiroga; P Azcarate & N Kloster. 2012. Muestreo e interpretación de análisis de suelo. In: Quiroga A & A Bono (edits). Manual de fertilidad y evaluación de suelos. Publicación Técnica N° 89. Ediciones INTA. pp 141-161.
- Bono, A & N Romano. 2012. Nitrógeno. In: Quiroga A & A Bono (edits). Manual de fertilidad y evaluación de suelos. Publicación Técnica N° 89. Ediciones INTA. pp. 101-105.
- Bremner, JM. 1996. Nitrogen Total. In: Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods. Madison WI. SSSA-ASA. pp 1149-1176.
- Calvo, C; E González; A Andrade & J Atienza. 2005. Comparación de los resultados obtenidos para la determinación de proteína en material vegetal con el método Kjeldahl y con el analizador LECO CSN 2000. Tercer Congreso Virtual Iberoamericano sobre Gestión de Calidad en Laboratorios. pp. 115-117.
- Dhaliwal, G; N Gupta; S Kukal & M Kaur. 2011. Standardization of automated Vario EL III CHNS Analyzer for Total Carbon and Nitrogen Determination in Soils. Commun. Soil Sci. & Plant Anal. 42(8):971-979.
- Kowalenko, CG. 2001. Assessment of LECO CNS-2000 analyzer for simultaneously measuring total carbon, nitrogen and sulphur in soil. Commun. Soil Sci. & Plant Anal. 32(13-14):2065-2078.
- LECO. 2005. www.leco.com. Fecha de último acceso: 2013.
- Marbán, L & S Ratto. 2005. Nitrógeno del suelo. In: Marbán L & S Ratto (edits). Tecnologías en análisis de suelo. AACs. pp 117-122.
- Pérez, MM. 2013. Análisis de carbono y nitrógeno en muestras de suelos y material vegetal de la región semiárida pampeana empleando el método instrumental de oxidación seca. Tesis de grado UNLPam. pp 32.

*Micaela Pérez, Clara Brambilla,  
Emilio Brambilla y Nanci Kloster*

# 6,

## Nitrógeno disponible - Nitratos

Tal como se mencionó en el Capítulo 5, el nitrógeno (N) es un elemento esencial para el crecimiento y desarrollo de los cultivos. El ion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) es la principal forma de N en el suelo fácilmente disponible para las plantas. Su contenido en los suelos es variable y depende de varios factores como temperatura, humedad del suelo, estado vegetativo del cultivo y manejo del suelo entre otros (Bono & Romano, 2012). El análisis del N disponible en el suelo en forma de  $\text{NO}_3^-$  es muy importante para planificar el manejo y corregir deficiencias nutricionales a través de fertilizaciones, a fin de optimizar el rendimiento (Videla & Echeverría, 1998).

La determinación de  $\text{NO}_3^-$  en suelos es complicada por las rápidas transformaciones biológicas que ocurren y que cambian su concentración (Heredia, 2005). Una correcta estimación de los niveles de  $\text{NO}_3^-$  requiere de la obtención de muestras de suelo representativas del área a cultivar o cultivada, así como de una adecuada conservación de dichas muestras inmediatamente después de extraídas en condiciones tales que eviten la actividad microbiana que puede modificar los niveles de  $\text{NO}_3^-$ , ya sea por mineralización de N orgánico (incrementos de  $\text{NO}_3^-$ ) o desnitrificación (disminución de  $\text{NO}_3^-$ ) (Marbán, 2005; Sheppard & Adison, 2007).

Numerosos métodos para la determinación de  $\text{NO}_3^-$  en suelo son citados en la literatura nacional e internacional, e incluso algunos de ellos han sido validados (Kmecl *et al.*, 2005; Lopez Pasquali *et al.*, 2010; Brambilla *et al.*, 2013). Los métodos más utilizados a nivel nacional por los laboratorios de análisis de suelo son en orden de aplicación: colorimetría fenoldisulfónico > colorimetría SNEDD > microdestilación Bremner > método potenciométrico ion selectivo (EIS) > otras metodologías (PROINSA,

2016). Dentro de las “otras metodologías” se encuentra el método del ácido cromotrópico (ACr) (West & Ramachandran, 1966) utilizado en el Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA Anguil y laboratorios del área de influencia de dicha Experimental.

Los resultados del Programa Nacional de Interlaboratorios de Suelos Agropecuarios (PROINSA) muestran una gran variabilidad en los resultados de  $\text{NO}_3^-$  luego de 5 años de la implementación del programa (desviación estándar relativa de 23,8 a 61,5 %). Se supone que las numerosas técnicas empleadas generan esta alta dispersión de los resultados (PROINSA, 2015).

Con el objeto de asegurar si los métodos usados en el laboratorio son aptos para realizar un adecuado diagnóstico de  $\text{NO}_3^-$  en suelos, Brambilla *et al.* (2013) realizaron la validación del método ACr y EIS. Además, como respuesta a las consultas de los clientes del Laboratorio respecto a la posibilidad de utilización de métodos rápidos para el análisis de  $\text{NO}_3^-$ , los mencionados autores evaluaron también el funcionamiento de un kit de campo Nitrachek (NCH).

El método ACr es un método espectrofotométrico que se basa en la medición de un complejo color amarillo formado por el 1,8-dihidroxinaftaleno-3,6 ácido disulfónico (ácido cromotrópico) y el  $\text{NO}_3^-$ . La intensidad del color es proporcional a la concentración de  $\text{NO}_3^-$  presente en la solución. El complejo presenta un pico de absorción de luz a 420 nm. Para obtener la concentración de  $\text{NO}_3^-$  de las muestras se realiza una curva de calibración. Un esquema del desarrollo del método se puede ver en la Figura 6.1.

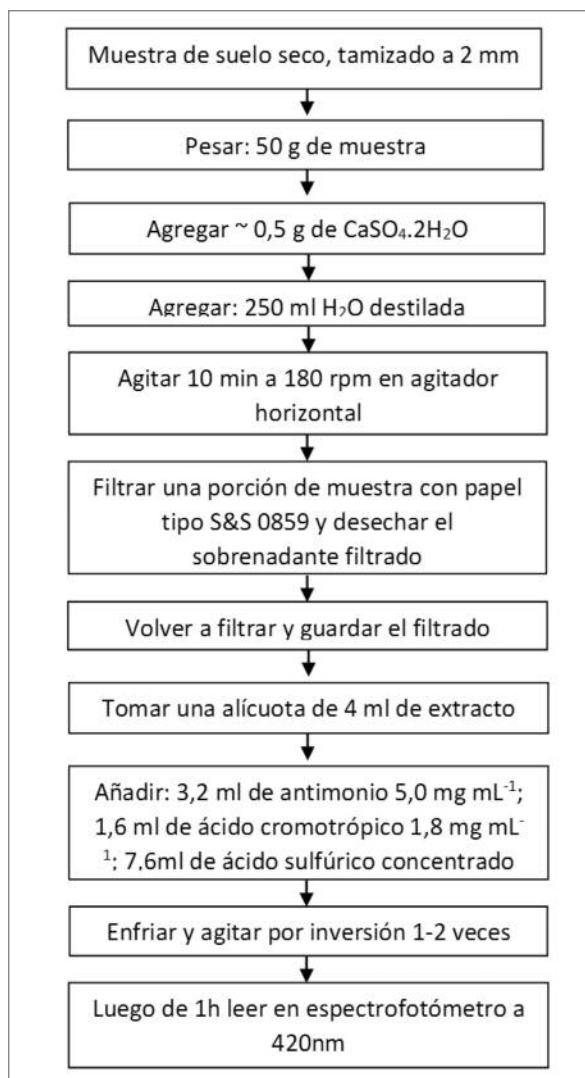


Figura 6.1. Esquema del procedimiento de determinación de  $\text{NO}_3^-$  mediante el método del ácido cromotrópico.

El método EIS incluye un electrodo de referencia, de potencial conocido y constante (de plata-cloruro de plata), un electrodo indicador o selectivo que corresponde al grupo de electrodos de membrana y un dispositivo para medir el cambio de potencial. Cuando el electrodo entra en contacto con la disolución que posee  $\text{NO}_3^-$  en una composición variable, se genera una diferencia de potencial a través de la membrana, la cual depende de la diferencia en la actividad del analito entre la solución interna y la muestra problema.

El método de reflectometría se basa en el principio de Snedd, utilizando un dispositivo de medición pequeño llamado Nitratechek, que mediante el uso de

bandas reactivas, permite hacer test de  $\text{NO}_3^-$ . Los iones  $\text{NO}_3^-$  son reducidos a  $\text{NO}_2^-$ , y en un medio ácido, reaccionan con una amina aromática dando una sal de diazonio. Esta última reacciona con N-(1-naftil)-etilendiamina dando un azocolorante violeta rojizo, cuya intensidad de color es función de la cantidad de  $\text{NO}_3^-$  en la solución. Luego por reflectometría se cuantifica la concentración de analito en el extracto.

Se resumen a continuación los resultados principales de la validación. Además se describen otros estudios, realizados en el Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA Anguil como acciones de mejora del Sistema de Gestión de Calidad, que permitieron facilitar, agilizar y disminuir costos de los análisis, sin dejar de obtener resultados confiables.

### Validación de métodos

Para realizar la validación se evaluaron los siguientes parámetros siguiendo los lineamientos recomendados por el OAA (2013) y la guía Eurachem (1998): linealidad, veracidad, precisión, límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ), rango lineal e incertidumbre.

Se utilizaron 3 muestras de referencia provenientes del Ensayo de Comparación Interlaboratorio de la Red INTA de Laboratorios de suelo, Agua y Material Vegetal (RILSAV) para evaluar precisión, veracidad e incertidumbre. Para determinar linealidad, LOD y LOQ se utilizaron soluciones patrón de  $\text{NO}_3^-$  (de concentración conocida).

Los resultados se compararon con criterios de aceptación establecidos en forma conjunta con el cliente del laboratorio (Tabla 6.1). El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) indicó un buen ajuste lineal para los métodos. A partir del estudio de la diferencia relativa porcentual y la prueba t, tanto el método ACr como el NCH alcanzaron un valor de veracidad dentro del criterio de aceptación, mientras que la veracidad del método EIS no fue estadísticamente aceptable. En el caso de la precisión, considerando la repetibilidad y la precisión intermedia, ninguno de los tres métodos presentó valores superiores de coeficientes de variación al criterio de aceptación preestablecido. Tanto el método ACr como el EIS cumplieron con los criterios de aceptación para el LOD y LOQ, mientras que no fue así para el NCH. Por

Tabla 6.1. Parámetros estadísticos analizados, criterios de aceptación y resultados obtenidos para cada método (Brambilla et al., 2013).

Parámetro	Criterio de aceptación	Resultados por método		
		ACr	EIS	NCH
Linealidad	$R^2 > 0,985$	0,996	0,994 – 1*	0,988
Sensibilidad	$DER_{pend} < 3 \%$	2,1	0,3 – 3,0*	3,9
Veracidad	$V < 10 \%$	5,2	18,8	1,6
	$t_{calc}$	2,55	6,60	0,86
	$t_{crit} (0,05; 5) 2,57$			
Repetibilidad	$CV < 15 \%$	6,2	2,4	2,4
Precisión intermedia	$CV < 15 \%$	11,7	10,1	3,5
Límite de detección	$< 3 \text{ ppm}$	2,7	0,6	6,5
Límite de cuantificación	$< 9 \text{ ppm}$	8,2	1,8	19,5
Rango lineal		8,2 - 80	1,8 - 1000	19,5 - 100
Incertidumbre	$U_{rel} < 20 \%$	14,8	24,7	4,5

\* Rango de valores en función de la calibración diaria.  
ACr: Acido cromotrópico; EIS: potenciométrico ion selectivo; NCH: Nitratek  
 $DER_{pend}$ : desviación estándar relativa de la pendiente de la recta de calibración.  
V: veracidad.  
 $t_{calc}$ : valor t calculado.  
 $t_{crit}$ : valor t crítico obtenido de tabla.  
CV: coeficiente de variación.  
 $U_{rel}$ : incertidumbre relativa.

último, el ACr y NCH presentaron una incertidumbre expandida relativa inferior al criterio de aceptación, mientras que fue mayor para el EIS.

### Evaluación del efecto de diferentes pretratamientos de la muestra

Para inhibir la actividad microbiana, que origina una variación del contenido inicial de  $\text{NO}_3^-$  en una muestra de suelo, pueden utilizarse distintas formas de tratamiento de muestras. Se pueden congelar las muestras a  $-20^\circ\text{C}$  en freezer, lo que conlleva gasto de energía y disponibilidad de espacio o bien secarlas durante corto tiempo (Zamolinski & Gentilini, 1986; Griffin, 1995).

Brambilla et al. (2013) analizaron 6 muestras de suelos extraídas del predio de la EEA Anguil INTA con cuatro pretratamientos diferentes: sin tratamiento (se analizó inmediatamente luego de extraída), muestra en bolsa (se dejó la fracción por dos semanas a temperatura ambiente), seca a  $60^\circ\text{C}$  (en una capa fina durante 1h) y congelada (en freezer). En dicho estudio se concluyó que el secado a  $60^\circ\text{C}$  en estufa es el más apropiado, práctico y económico para conservación de muestras destinadas a la determinación de  $\text{NO}_3^-$ .

### Modificación de la masa de muestra requerida

Para cuantificar  $\text{NO}_3^-$  por la técnica ACr se requieren 50 g de muestra de suelo. La masa de muestra en ocasiones hace que la cantidad de muestra disponible en el laboratorio sea insuficiente o bien no permita repetir el análisis de ser necesario. Por esto se evaluó la posibilidad de disminuir

la masa de la muestra a 5 g manteniendo la relación suelo:extractante igual a 1:5.

Se realizó el análisis por sextuplicado de 10 muestras con un amplio rango de concentraciones de  $\text{NO}_3^-$ , utilizando el método ACr. El contenido de  $\text{NO}_3^-$  se determinó sobre dos masas de muestra: 50 g y 5 g. Los resultados se evaluaron mediante una prueba t para muestras apareadas ( $\alpha=0,05$ ) (Miller & Miller, 1993).

El valor medio de  $\text{NO}_3^-$  obtenido para cada muestra a partir de las dos masas de suelo y la diferencia entre estos se indica en la Tabla 6.2. Se obtuvo un valor  $t=1,63$  que resulta menor que el t crítico (2,23) de manera que la modificación del peso de muestra para analizar  $\text{NO}_3^-$  no da resultados significativamente diferentes. Este resultado sugiere que

Tabla 6.2. Valor medio de  $\text{NO}_3^-$  obtenido a partir de diferente masa de muestra.

Muestra	$\text{NO}_3^- \text{ (mg Kg}^{-1}\text{)}$		Diferencia
	50 g	5 g	
16/427	6,7	7,1	-0,4
16/429	6,7	7,9	-1,2
16/428	6,9	7,9	-1,0
16/426	8,0	9,1	-1,1
16/425	11,9	13,6	-1,7
16/447	46,8	47,3	-0,5
16/446	70,4	68,9	1,5
16/445	168,5	147,7	20,8
16/444	485,6	461,6	24,0
16/444	890,9	837,5	53,4

Tabla 6.3. Resultados del contenido NO<sub>3</sub><sup>-</sup> empleando papel de filtro de diferente calidad.

Muestra	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )		Diferencia
	Papel CN544 (Microclar)	Papel 0859 (S&S)	
15/2256	39,5	39,3	0,3
15/2257	22,5	21,5	1,0
15/2283	59,9	57,6	2,4
15/2284	27,7	28,3	-0,5
16/232	22,8	21,5	1,3
16/233	21,2	20,2	1,0
16/278	36,6	38,5	-1,8
16/279	80,9	83,8	-2,9
16/280	62,8	59,7	3,1
16/281	91,9	90,3	1,6
16/333	21,5	21,5	0,0
16/334	22,5	22,5	0,0
16/357	19,6	21,5	-1,8
16/358	8,9	10,7	-1,8
16/379	28,5	28,0	0,5
16/380	35,9	36,4	-0,5
16/381	26,7	24,3	2,4
16/408	28,0	28,0	0,0
16/409	33,0	33,5	-0,5
16/431	56,3	57,3	-1,0
16/432	45,3	45,5	-0,3
16/433	47,9	46,9	1,0
16/434	40,3	38,5	1,8
16/439	41,1	41,4	-0,3
16/123	23,8	24,6	-0,8
16/124	18,3	19,9	-1,6

se podría realizar la extracción del analito en tubos de 50 ml con tapa a rosca, utilizando 5 g de muestra de suelo y 25 mL de extractante. Esto permitiría analizar un mayor número de muestras (debido al espacio en agitador) y disponer de suficiente cantidad de muestra para réplicas de análisis. Por otro lado, se puede observar que en muestras con elevado contenido de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (>150 mg kg<sup>-1</sup>) la diferencia en valor absoluto entre las concentraciones obtenidas con las dos masas aumentó, no siendo así en muestras que contenían concentraciones menores del analito. Sin embargo al considerar la diferencia porcentual no existe un patrón definido.

### Cambio del papel de filtro

Con el objeto de disminuir el impacto del uso de papel de filtro en el costo final del análisis, se estudió la posibilidad de cambiar el papel tipo CN-544

(Microclar) por el papel tipo 0859 (S&S), el cual es más económico. Se analizaron 26 muestras de suelo utilizando ambos papeles de filtro en la etapa de extracción, es decir, se obtuvieron dos extractos de la misma muestra, cada uno se analizó empleando el método del ACr. Los resultados se evaluaron mediante una prueba t para muestras apareadas ( $\alpha=0,05$ ) (Miller & Miller, 1993).

En la Tabla 6.3 se observan los datos de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> obtenidos en cada uno de los extractos de suelo y la diferencia entre el valor obtenido con cada papel de filtro. El valor t calculado (0,35) es menor que el t crítico (2,06) por lo que no hubo diferencias en el empleo de ambos papeles de filtro. A partir de este estudio se implementó el cambio de papel de filtro en la etapa de extracción como acción de mejora para reducir el costo de análisis asociado a la determinación de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

### RESUMEN

El análisis de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en suelos es de gran importancia para un diagnóstico preciso de los requerimientos de nitrógeno para los cultivos y pasturas. Sin embargo, a nivel de laboratorio, la determinación de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> presenta mucha variabilidad, asociada tanto al pretratamiento realizado sobre las muestras de suelo una vez extraídas como a los múltiples métodos de análisis disponibles. Esto refuerza la importancia del trabajo conjunto de los organismos públicos y privados para la normalización de un método de análisis de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Hasta tanto no se disponga de un método aceptado como Norma para el análisis, cada laboratorio debería garantizar que el método que está utilizando es apto para el uso requerido por el cliente. Ello requiere de la validación interna del método asociada a la implementación de un Sistema de Gestión de Calidad. Como parte de este Sistema en el Laboratorio de Suelo de la EEA Anguil se validó el método del ACr. Además se identificaron oportunidades de mejora ya sea para agilizar el proceso de análisis, en lo que refiere a pretratamiento de muestras y reducción de masa de muestra, como a reducción de costos de análisis, a partir de cambio del papel de filtro utilizado. Estas modificaciones apuntan a la mejora continua del Sistema.

## BIBLIOGRAFÍA

- Bono, A & N Romano. 2012. Nitrógeno. In: Quiroga A & A Bono (edits). Manual de fertilidad y evaluación de suelos. Ediciones INTA. Publicación Técnica N°89. pp 101-105.
- Brambilla, E; N Kloster; A Bono & J Camiña. 2013. Evaluación de métodos para determinar nitrato en suelos. Ciencia del Suelo. 31(2):245-252.
- Eurachem Guide. 1998. [http://www.fao.org/uploads/media/Eurochem\\_1998\\_fitness\\_for\\_purposevalid\\_02.pdf](http://www.fao.org/uploads/media/Eurochem_1998_fitness_for_purposevalid_02.pdf). Fecha de último acceso: 2010.
- Griffin, G; W Jokela & D Ross. 1995. Recommended soil nitrate-N test. Chapter 4. Northeastern Regional Publication N° 493. pp 22-29.
- Heredia, O. 2005. Métodos de extracción y determinación de nitratos. Parte 1. In: Marbán L & S Ratto (edits). Tecnologías en análisis de suelos. AACs. pp 123-130.
- Kmecl, V; J Susin & L Zupancic Kralj. 2005. Validation of analytical methods used for determination of nitrate in soil. Accred. Qual. Assur. 10:172-176.
- Lopez Pasquali, CE; A Gallego Picó; P Fernández Hernando; M Velasco & JS Durand Alegria. 2010. Two rapid and sensitive automatic methods for the determination of nitrite and nitrate in soil samples. Microchemical Journal. 94(1):79-82.
- Marbán, L. 2005. Métodos de extracción y determinación de nitratos en suelo. Parte 2. In: Marbán L & S Ratto (edits). Tecnologías en análisis de suelos. AACs. pp 131-138.
- Miller, JC & J N Miller. 1993. Estadística para química analítica. 2ª edición. Delaware. Addison-Wesley. pp 210.
- OAA. 2013. Guía para validación de métodos de ensayo. <http://www.oaa.org.ar>. Fecha de último acceso: 2013.
- PROINSA. 2015. Ronda interlaboratorio para análisis de suelos agropecuarios. pp 115.
- PROINSA, 2016. Ronda interlaboratorio para análisis de suelos agropecuarios. pp 115.
- Sheppard, SC & JA Adison. 2007. Chapter 4. Soil sample handling and storage. In: Carter M R & E G Gregorich (edits). Soil sampling and methods of analysis. Taylor & Francis. pp 39-50.
- Videla, C & H Echeverría. 1998. Métodos rápidos para la determinación de nitrato en suelos. Ciencia del Suelo. 16:131-133.
- West, PW & TP Ramachandran. 1966. Spectrophotometric determination of nitrate using chromotropic acid. Anal. Chim. Acta. 35:317-324.
- Zamolinski, A & TH Gentilini. 1986. Acondicionamiento de la muestra de suelo para la determinación postergada de nitratos. Ediciones INTA. Publicación Técnica N°6. EEA Villegas. pp 8.





# 7.

## Capacidad de intercambio catiónico

La fracción arcilla del suelo, comprende las partículas de tamaño menor a  $2\ \mu\text{m}$ , que están formadas por componentes inorgánicos, como minerales silicatos y óxidos, y orgánicos, como sustancias húmicas. Los componentes inorgánicos más abundantes en la fracción arcilla de suelos de regiones semiáridas, tal como la Región Semiárida Pampeana, son los minerales de la clase de los filosilicatos y en menor proporción los óxidos e hidróxidos de hierro, aluminio, titanio y manganeso (Buschiazzo *et al.*, 1995; Porta Casanellas *et al.*, 1999; Giuffré, 2005).

En líneas generales los minerales de arcilla y sustancias húmicas tienen cargas negativas, mientras que los óxidos tienen carga negativa o positiva variable en función del pH del suelo. En su conjunto constituyen la fracción coloidal del suelo, partículas con gran superficie específica y desarrollo de carga eléctrica, por lo cual su determinación reviste un gran interés, dado que la mayoría de los procesos químicos del suelo ocurren en su superficie (Molina, 2014). Entre estos procesos son de fundamental importancia los equilibrios de adsorción y desorción de nutrientes y moléculas contaminantes (Conti, 2005; Porfiri *et al.*, 2015), como así también los fenómenos de agregación de partículas que contribuyen a la estructura del suelo (Kloster & Avena, 2015).

El intercambio iónico determina la capacidad de un suelo para retener iones de forma que estos puedan estar disponibles para su absorción por las plantas, y no se pierdan del perfil del suelo por lixiviación. Una medida de la carga neta negativa de un suelo es la capacidad de intercambio catiónico (CIC), que cuantifica el total de los cationes que pueden ser intercambiados entre la superficie de los coloides y la solución del suelo (Sumner & Miller, 1996).

La CIC puede variar en un amplio rango, dependiendo de su textura y naturaleza de las partículas coloidales, tanto inorgánicas como orgánicas; siendo en la Región Semiárida Pampeana de  $5\ \text{cmol}_c\ \text{kg}^{-1}$  en un suelo arenoso franco o mayor a más de  $15\ \text{cmol}_c\ \text{kg}^{-1}$  en un suelo franco (Quiroga & Romano, 2012).

El valor de la CIC que se obtiene al analizar un suelo depende del método empleado para su determinación (Sumner & Miller, 1996). Dado que existen varias metodologías propuestas para su cuantificación, las condiciones de desplazamiento de los iones adsorbidos y la saturación de los sitios de intercambio, resultan críticas (Gillman, 1979; Rhoades, 1982; Sumner & Miller, 1996). La saturación con acetato de amonio ( $\text{NH}_4\text{Ac}$ )  $1\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$  a pH 7 es el método estándar usado para la clasificación de suelos neutros o ligeramente ácidos (Sumner & Miller, 1996; SAMLA, 2004). Sin embargo, cuando el pH del suelo es mayor a 7,5 se recomienda realizar la saturación del suelo con acetato de sodio ( $\text{NaAc}$ ) a pH 8,2 (RILSAV, 2015). Ambos métodos determinan la CIC a un valor de pH fijo, que permite independizarse del pH real del suelo. Sin embargo el uso del método de saturación que utiliza  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sin ajuste de pH (Sumner & Miller, 1996), actuaría en condiciones cercanas al pH real del suelo analizado.

El Laboratorio de Suelo y Agua de la EEA Anguil comenzó a brindar el servicio de análisis de CIC con el método  $\text{NH}_4\text{Ac}$   $1\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$  a pH 7 a partir del año 2010. Hasta entonces la falta de un método normalizado para este análisis, situación que aún persiste, requirió la validación del método en el laboratorio (Kloster *et al.*, 2010). Asimismo se estudió cual es la influencia de la utilización de una solución de pH 7 sobre la determinación de CIC, respecto del valor de CIC del suelo al valor de pH del mismo (Azcarate & Kloster, 2010).



Figura 7.1. Esquema de las etapas involucradas en la determinación de CIC por ambos métodos (Azcarate & Kloster, 2010).

Tanto para el estudio de validación como para la comparación de métodos se seleccionaron cuatro muestras de suelo (identificadas con los números 1, 2, 4 y 5). La muestra N° 1 es una muestra perteneciente al 2º Ensayo de Comparación Interlaboratorio (ECI) de la RILSAV (Ostinelli, 2008). El valor de esta muestra surge del consenso obtenido a partir de los resultados de los diferentes laboratorios participantes. Las muestras N° 2, 4 y 5 eran materiales de referencia internos del laboratorio y cumplían con las propiedades solicitadas para éstos materiales (Eurachem, 1998).

Tanto las soluciones como el instrumental utilizado fueron acordes al procedimiento descrito en la metodología recomendada por el SAMLA (2004) para la determinación de CIC con NH<sub>4</sub>Ac y por Summer & Miller (1996) para la saturación con NH<sub>4</sub>Cl. La Figura 7.1 muestra un esquema del procedimiento realizado para las metodologías evaluadas.

Se resumen a continuación los resultados obtenidos de dichos estudios.

Tabla 7.1. Exactitud del método obtenido sobre la muestra N° 1.

Item	Valor de referencia			Resultados de la validación			
	CIC			CIC			
	Media (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	desvío	CV (%)	Media (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	desvío	CV	E (%)
Muestra 1	20,83	1,35	6,47	20,02	0,31	1,55	3,90
$*E = \frac{(\text{valor de referencia} - \text{valor medio obtenido})}{\text{valor de referencia}} * 100 \leq 8$							

### Validación del método de determinación de CIC con NH<sub>4</sub>Ac 1 mol L<sup>-1</sup> a pH 7

Dado que el método pertenece a la categoría componentes mayoritarios los parámetros evaluados en la validación fueron: Exactitud, Precisión (Repetibilidad, Precisión intermedia), Rango, Robustez e Incertidumbre (OAA, 2008).

Teniendo en cuenta criterios técnicos y los requerimientos de los usuarios de los resultados, se definió el límite aceptable de Exactitud,  $E \leq 8\%$ . Se comprobó que no existían diferencias significativas entre el valor de referencia y el obtenido en el laboratorio, por lo que el método era exacto (Tabla 7.1).

El análisis de la precisión mediante la utilización del test F no arrojó diferencias significativas en el rango estudiado (valor  $p=0,441$ ). Los criterios de aceptabilidad del Laboratorio se fijaron en  $CV\% \leq 6\%$  en base a los resultados del 2º Ensayo de Comparación Interlaboratorio (ECI) de la RILSAV (Ostinelli, 2008) (Tabla 7.2).

El rango estudiado durante la validación del método fue de 4,9 a 20,0 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>. Se obtuvo un valor de incertidumbre igual a 11,5 %.

Tabla 7.2. Estimación de la precisión.

Muestra	Media ( $\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$ )	CIC			
		$S_r$	$S_R$	$S_T$	CV (%)
2	4,92	0,21	0,19	0,23	4,70
4	10,52	0,14	0,36	0,37	3,50
5	12,04	0,14	0,16	0,18	1,50

$S_r$ : DS de la repetibilidad;  $S_R$ : DS de la precisión intermedia;  $S_T$ : DS combinada

Tabla 7.3. Evaluación de la Robustez del método.

Variable	Ensayo de robustez		Valor p
	Condición 1	Condición 2	
Resuspensión	Vortex	Manual	0,000
Velocidad de agitación	200 rpm	120 rpm	0,054
Posición del tubo	Vertical	Horizontal	0,276
Número de extracciones	3	4	0,602
Solución de Lavado	Etanol 96°	Etanol al 70%	0,000

El ensayo de robustez del método permitió detectar las variables que deben ser controladas y mostrar la fortaleza del método a pequeños cambios en el procedimiento de análisis, indicados como Condición 1 y Condición 2 en la Tabla 7.3. En el ensayo de robustez se observó que la velocidad de agitación (200 rpm vs. 120 rpm), la posición del tubo de ensayo durante la extracción (vertical vs. horizontal) y el número de extracciones ensayadas (3 vs. 4), no influyeron significativamente en el resultado obtenido (valor  $p > 0.05$ ). Sin embargo cuando se varió el método de resuspensión (vortex vs. manual) y la solución de lavado (alcohol 96° vs 70%) se observaron diferencias significativas en los resultados. El primer punto podría explicarse considerando que es necesario realizar una resuspensión lo suficientemente enérgica para lograr la dispersión completa de la muestra y el intercambio de iones en el equilibrio. Jackson (1958) menciona que muestras muy resistentes pueden requerir trituración. Esta variable debe ser rigurosamente controlada e informada en la descripción del método. Respecto de la solución de lavado, Bohn *et al.* (1993) mencionan que es frecuente el empleo de soluciones de menor polaridad que la del agua (alcohólicas) para mantener la muestra floculada y evitar pérdidas del catión durante la etapa de lavado, dado que el material coloidal tiende a dispersarse durante dicha etapa (Jackson, 1958). Para evitarlo es recomendable el uso de etanol 96° o con soluciones que contengan una mínima cantidad de agua.

La validación indica que el método es exacto, preciso y robusto de acuerdo a las especificaciones definidas en el rango estudiado.

La validación de métodos de análisis de suelo es compleja, dado que muchas veces no se cuenta con el material de referencia necesario a nivel nacional. Ante la falta de muestras de referencia certificadas o el elevado costo de las mismas es importante destacar la importancia de los Ensayos Interlaboratorio. A través de éstos se obtienen valores de consenso para uno o varios parámetros físico-químicos que permiten la realización de validaciones internas y la implementación de aquellas metodologías que no están normalizadas.

#### Comparación de métodos para determinación de CIC: saturación con $\text{NH}_4\text{Ac}$ o $\text{NH}_4\text{Cl}$

Los resultados obtenidos por ambos métodos muestran diferencias significativas (Tabla 7.4). El valor medio de CIC que se obtuvo mediante la extracción con  $\text{NH}_4\text{Ac}$  fue significativamente mayor que el obtenido con  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Los mismos difieren en la etapa de extracción, dado que el método con  $\text{NH}_4\text{Ac}$  presenta un pH ajustado a 7, mientras que el método con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  presenta un pH ácido. Se considera que en un medio de pH ajustado a 7, las variaciones debidas al pH del suelo son eliminadas. En cambio, si el pH de la solución extractante es más alto que el pH del suelo, probablemente se generen cargas negativas sobre minerales de arcilla y la materia orgánica (por la ionización de ácidos débiles orgánicos). Por lo tanto, los resultados serán sobrestimados, en particular en suelos ácidos con cargas variable (Sumner & Miller, 1996; Pansu & Gautheyrou, 2006). El estadístico F no arrojó diferencias significativas en las varianzas, es decir, ambos métodos fueron comparables en cuanto a su precisión.

Tabla 7.4. Resultados de determinación de CIC empleando acetato de amonio y cloruro de amonio.

Método utilizado	Media (cmol <sub>c</sub> /kg <sup>-1</sup> )	Desvío estándar (s)	CV (%)
Análisis descriptivo			
Acetato de amonio	20,02	0,31	1,55
Cloruro de amonio	14,01	0,30	2,15
Pruebas de significancia			
Test t	t <sub>tabla</sub> = 2,45 (α=0,05)	t <sub>calc</sub> = 27,74	p=0,000
Test F	F <sub>tabla</sub> = 1,06 (α=0,05)	F <sub>calc</sub> = 9,27	p=0,962

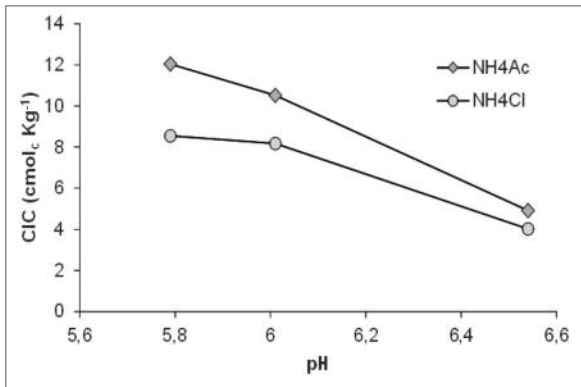


Figura 7.2. Representación de CIC determinada por extracción con solución de NH<sub>4</sub>Ac 1 mol L<sup>-1</sup> a pH 7 y con solución de NH<sub>4</sub>Cl 0,2 mol L<sup>-1</sup>, en función del pH del suelo.

Se evaluó la influencia del pH del suelo sobre el valor de la CIC para ambos métodos (Figura 7.2). Se observó que los valores de CIC fueron inversamente proporcionales al pH del suelo, y la diferencia entre métodos tendía a cero a medida que el pH se aproxima a la neutralidad. Dicha diferencia daría una

estimación de los sitios con cargas variables del suelo que se ionizan al elevar el pH de la solución.

A partir de los resultados obtenidos se concluye que los métodos no son comparables, debido a que sus resultados difieren significativamente, aunque presentan la misma varianza. Considerando que en suelos ácidos, la solución extractiva con pH 7 es menos efectiva en el reemplazo de cationes, el método de extracción con NH<sub>4</sub>Cl daría una mejor estimación de la CIC (Hendershot *et al.*, 2008)

#### Metodología propuesta por la RILSAV

En la bibliografía (Sumner & Miller, 1996) se menciona que el método empleado para la determinación de CIC debería idealmente reflejar el valor que tendría al pH del suelo en condiciones naturales. En determinaciones de rutina y con propósitos de clasificación de suelos, sin embargo, se propone el empleo de dos métodos diferentes, basados en el valor de pH obtenido en suspensión, en relación suelo:agua 1:2,5, y tomando como valor límite 7,5

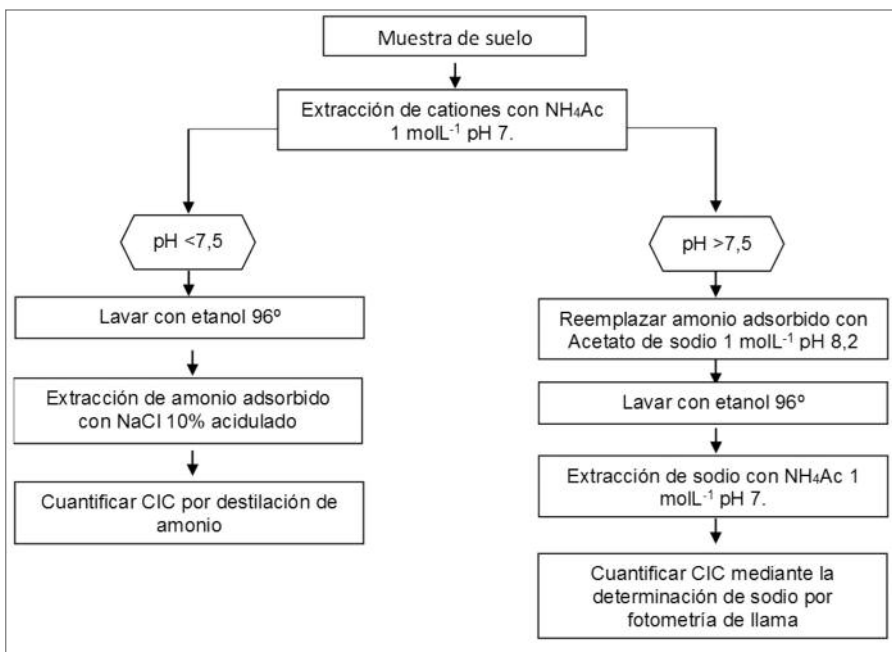


Figura 7.3. Diagrama para la determinación de CIC en suelos en función del valor de pH del mismo. Adaptado de RILSAV (2015).

unidades de pH, así:

- Si el pH 1:2,5 es  $\leq 7,5$  se realiza la determinación de CIC por cuantificación de ion amonio adsorbido.
- Si el pH 1:2,5 es  $> 7,5$  se realiza la determinación de CIC por cuantificación de ion sodio adsorbido.

Este modo de selección de pH y catión saturante, ampliamente utilizado para la taxonomía de suelos, ha sido propuesto por la RILSAV como método general para la extracción de bases intercambiables y determinación de CIC (RILSAV, 2015). En el Esquema A de la norma IRAM-SAGyP 29577 también se plantea que no es recomendable la aplicación de dicha norma (cuantificación de ion amonio adsorbido) a suelos de  $\text{pH} > 7,5$ . A continuación se muestra un diagrama de dicho procedimiento (Figura 7.3).

A modo de síntesis, en este Capítulo mencionamos que existen varios métodos disponibles para la determinación de CIC, y dado que los resultados obtenidos con cada uno dependen del valor de pH del suelo, resulta imprescindible avanzar en la elaboración de un método normalizado para este parámetro. La RILSAV recomienda dos procedimientos en función del valor de pH del suelo en relación suelo:agua 1:2,5, con un límite en 7,5 unidades pH. Cada laboratorio debería validar la aptitud del método aplicado internamente.

## BIBLIOGRAFÍA

- Azcarate, P & N Kloster. 2010. Comparación de métodos de ensayo para determinación de CIC. XXII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Rosario.
- Bohn, HL; BL McNeal & GA O'Connor. 1993. Capítulo 6: Retención catiónica. In: Química del suelo. México. Limusa. pp 175-205.
- Buschiazzo, DE; SB Aimar & K Stahr. 1995. Factores que afectan la estabilidad estructural de suelos de la Región Semiárida Pampeana Central (Argentina). Ciencia del Suelo. 13:66-69.
- Conti, ME. 2005. Intercambio de iones. In: Principios de edafología con énfasis en suelos argentinos. Buenos Aires: Editorial Facultad de Agronomía UBA. pp 201-212.
- Eurachem. 1998. A Laboratory Guide to Method Validation and related topics. [http://www.fao.org/uploads/media/Eurochem\\_1998\\_fitness\\_for\\_purposevalid\\_02.pdf](http://www.fao.org/uploads/media/Eurochem_1998_fitness_for_purposevalid_02.pdf). Fecha de último acceso: 2010.
- Gillman, GP. 1979. A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. Aust. J. Soil Res. 17:129-139.
- Giuffré, L. 2005. Minerales. In: Conti, ME (ed). Principios de edafología con énfasis en suelos argentinos. Buenos Aires. Editorial Facultad de Agronomía UBA. pp 27-42.
- Hendershot, WH; H Lalande & M Duquette. 2008. Chapter 18: Ion exchange and exchangeable cations. In: Carter MR & EG Gregory (edits). Soil sampling and methods of analysis. Canadian Society of Soil Science. pp 197-206.
- Jackson, ML. 1958. Exchangeable metallic cation determinations for soils. In: Soil chemical analysis. Prentice-Hall. pp 82-110.
- Kloster, N & M Avena. 2015. Interaction of humic acids with soil minerals. Adsorption and surface aggregation induced by  $\text{Ca}^{2+}$ . Environmental Chemistry. 12(6):731-738.
- Kloster, N; P Azcarate; M Ostinelli & D Carreira. 2010. Validación de método de ensayo: determinación de CIC empleando Acetato de Amonio pH 7. XXII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Rosario.
- Molina, FV. 2014. Soil Colloids properties and ion binding. CRC Press. pp 545.
- OAA. 2008. Guía para validación de métodos de ensayo. <http://www.oaa.org.ar>. Fecha de último acceso: 2017.
- Ostinelli, M. 2008. Informe del segundo ensayo de comparación interlaboratorio de la RILSAV. Suelos. pp.74.
- Pansu, MJ & J Gautheyrou. 2006. Cation exchange capacity. In: Handbook of soil analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic methods. Springer. pp 709-754.
- Porfiri, C; J Montoya; W Koskinen & M Azcarate. 2015. Adsorption and transport of imazapyr through intact soil columns taken from two soils under two tillage systems. Geoderma. 251-252:1-9.
- Porta Casanellas, J; M Lopez-Acevedo Reguerín & C Roquero De Laburu. 1999. Edafología para la agricultura y el medio ambiente. Barcelona. Ediciones Mundi-Prensa. pp 849.
- Quiroga, A & N Romano. 2012. El sistema suelo y características del intercambio de iones. In: Quiroga, A & A Bono (edits). Manual de fertilidad y evaluación de suelos. Ediciones INTA. pp. 11-18.
- Rhoades, JD. 1982. Chapter 8. Cation exchange capacity. In: Page, A L (ed). Methods of soil analysis. Madison Wi. ASA-SSSA. pp 149-157.
- RILSAV. 2015. Procedimiento técnico: extracción de bases intercambiables y determinación de capacidad de intercambio catiónico.
- SAMLA (Sistema de apoyo metodológico a los laboratorios de análisis de suelos, agua, vegetales y enmiendas orgánicas). 2004. SAGyP, AACs. Versión en CD.
- Sumner, ME & WP Miller. 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficients. In: Sparks, D L (ed). Methods of soil analysis. Part 3-Chemical Methods. Madison, Wi. ASA-SSSA. pp 1201-1230.



# 8,

## Determinación de cationes intercambiables

La evaluación del estado de los nutrientes en el suelo es importante por aspectos nutricionales, medioambientales y económicos (Conti, 2005). Más aun en los estudios de investigación de la evolución de nutrientes en ensayos de larga duración. Un requerimiento clave para la investigación a largo plazo es la repetición exacta del método de análisis original, o el desarrollo de modelos que comparen los resultados de los métodos originales con técnicas modernas (Kucera *et al.*, 2014).

La mayoría de las superficies coloidales del suelo, representadas principalmente por minerales de arcilla y sustancias húmicas, poseen cargas eléctricas en algún grado. A fin de satisfacer la electro-neutralidad del sistema, la carga superficial es compensada por adsorción de iones intercambiables (Molina, 2014). Los iones intercambiables son la porción de iones del suelo retenidos electrostáticamente a la superficie. La saturación de la superficie de las partículas del suelo con cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos es un indicador importante para evaluar la calidad de los suelos, dado que define la fertilidad y la resistencia a la degradación química (Quiroga & Romano, 2012).

Calcio (Ca), magnesio (Mg), potasio (K) y sodio (Na) son usualmente los cationes principales dentro de los iones intercambiables. Los elementos Ca, Mg y K son esenciales para el crecimiento de las plantas (Suarez, 1996). El Na es abundante en la naturaleza y su rol en las plantas aún se mantiene sin aclarar, aunque se ha considerado esencial para la mayoría de las plantas C<sub>4</sub> (gramíneas de verano, ej pasto llorón) (Lastra Cabezas, 2010). Además su importancia radica en que los contenidos de Na intercambiable y soluble son parámetros importantes en el manejo de suelos salinos y sódicos (Helmke & Sparks, 1996).

La adsorción de cationes intercambiables desde la solución del suelo es un proceso reversible. Típicamente la reacción de intercambio de iones para su análisis se realiza en el laboratorio empleando una solución de acetato de amonio 1 mol L<sup>-1</sup> a pH 7. Esto provee una referencia para comparación entre suelos (Soil Survey Laboratory staff, 1992).

La selección del método de análisis para determinar la concentración de cationes intercambiables dependerá de la disponibilidad instrumental del laboratorio. Pueden emplearse métodos simples como la titulación complejométrica (Ca y Mg) y fotometría de llama (Na y K), o bien pueden utilizarse técnicas instrumentales más sofisticadas como la espectrometría de absorción y emisión atómica (Helmke & Sparks, 1996; Suarez, 1996; Pereira *et al.*, 2011). En este capítulo se presentan los resultados obtenidos por el método clásico de titulación complejométrica y fotometría de llama y se comparan con los obtenidos mediante el uso de espectrometría de absorción y emisión atómica.

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### Muestras de suelo

Se utilizaron seis muestras de suelo que corresponden al Programa Nacional de Interlaboratorios de Suelos Agropecuarios (PROINSA). Las mismas podrían considerarse muestras de referencia, a falta de materiales certificados, dado que tienen un valor de concentración de cationes asignado por consenso (PROINSA, 2012) (PROINSA, 2013) (PROINSA, 2014) (PROINSA, 2015) (Tabla 8.1). Sin embargo, para el elemento Na las muestras presentan gran dispersión en los valores asignados y sólo fueron utilizadas a modo orientativo en este estudio.

Tabla 8.1. Concentración de cationes intercambiables y CIC en las muestras de referencia (\*)

Muestra	Ca	Mg	Na cmolc Kg <sup>-1</sup>	K	CIC
2012	10,4 ± 1,5	2,3 ± 1,0	0,3 ± 0,2	1,8 ± 0,3	19,0 ± 2,6
2013 A	9,6 ± 1,2	2,5 ± 0,8	0,3 ± 0,2	1,9 ± 0,3	17,6 ± 2,5
2013 B	7,3 ± 1,0	1,7 ± 0,7	0,2 ± 0,1	1,1 ± 0,3	13,7 ± 2,6
2014 A	10,6 ± 1,8	4,0 ± 1,2	0,4 ± 0,2	2,2 ± 0,5	20,2 ± 3,7
2014 B	12,2 ± 2,2	3,6 ± 1,1	1,0 ± 0,3	1,0 ± 0,2	20,6 ± 4,3
2015 A	12,5 ± 1,5	2,2 ± 0,7	0,3 ± 0,2	2,0 ± 0,5	17,7 ± 2,3

\*Valor medio ± desvío

### Extracción de cationes intercambiables

Dos g de suelo seco y tamizado a 2 mm se colocaron en un tubo cónico de 50 mL con tapa a rosca. Se agregaron 10 mL de solución extractiva de acetato de amonio 1 mol L<sup>-1</sup> a pH 7. El tubo se agitó en agitador horizontal a 180 golpes por minuto durante 5 min y se centrifugó. El sobrenadante se filtró con papel tipo S&S N° 859 recogiendo el filtrado en un matraz de 50 mL. Este procedimiento de agitación, centrifugado y filtrado se repitió tres veces y luego se llevó a volumen de 50 mL con la solución extractiva.

### Análisis de Ca y Mg por titulación

El análisis de Ca y Mg se realizó sobre una alícuota de 10 mL del extracto obtenido en la etapa de extracción, a los cuales se añadieron 4 mL de buffer NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl para lograr un pH 10, y una pizca de indicador Negro de Eriocormo T. El análisis de Ca se realizó sobre otra alícuota de 10 mL de extracto, a los cuales se añadieron 10 ml de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> para lograr un pH 12, y una pizca de indicador Calcón. En ambos casos se tituló con EDTA 0,01 mol L<sup>-1</sup> hasta viraje del indicador de color rojo vinoso a azul (Laboratorio de Suelo y Agua, 2012a).

### Análisis de Na y K por fotometría de llama

El análisis de Na y K se realizó sobre el extracto de suelo obtenido tal cual, o en una dilución del mismo cuando fue necesario. A partir de una solución de NaCl 0,5 mmol L<sup>-1</sup> o KCl 0,5 mmol L<sup>-1</sup>, se realizó la curva de calibrado para cada elemento: Na (0,05; 0,10; 0,13; 0,25; 0,38; 0,5 mmol L<sup>-1</sup>) y K (0,05; 0,10; 0,13; 0,15; 0,20 mmol L<sup>-1</sup>) (Laboratorio de Suelo y Agua, 2012b).

Tabla 8.2. Condiciones instrumentales del espectrómetro de absorción y emisión atómica

Elemento	Longitud de onda (nm)	Modo	Soluciones de calibración (mg L <sup>-1</sup> )
Ca	422,67	Absorción	1,0; 5,0; 15,0
Mg	285,21	Absorción	0,3; 0,5; 1,0; 5,0
Na	589,00	Emisión	0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0
K	766,49	Emisión	0,25; 0,5; 1,0

### Análisis por absorción y emisión atómica

Un espectrómetro de absorción atómica modelo PinAAcle 900H (Perkin Elmer) equipado con software Winlab para absorción atómica, se utilizó para el análisis de cationes. Para todos los elementos se utilizaron los parámetros de medida en el equipo recomendados por el fabricante. Se realizó la lectura de soluciones patrón y extractos durante 3 seg, por triplicado, empleando un mechero de 10 cm, con llama aire acetileno. Se añadió cloruro de lantano 0,1 % como reactivo de liberación para Ca y Mg y como supresor de ionización para Na y K. El análisis de Ca y Mg se realizó en modo absorción con lámpara de cátodo hueco, mientras que Na y K se analizaron en modo emisión atómica, sin empleo de lámpara. En la Tabla 8.2 se indican las condiciones instrumentales empleadas.

Se informó la estimación de la cantidad medida por cada método a partir del valor medio y la estimación de la precisión a partir del desvío estándar. Se compararon los resultados obtenidos por ambos métodos y el valor medio asignado por interlaboratorio empleando gráficos de barra. Además se calcularon relaciones de elementos y los resultados se analizaron empleando un test t ( $\alpha=0,05$ ) mediante el software Infostat (Di Rienzo *et al.*, 2015).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de Ca intercambiable por absorción atómica y volumetría arrojó diferencias significativas que pueden observarse por la falta de superposición de las barras de error (Figura 8.1). Esto se aso-



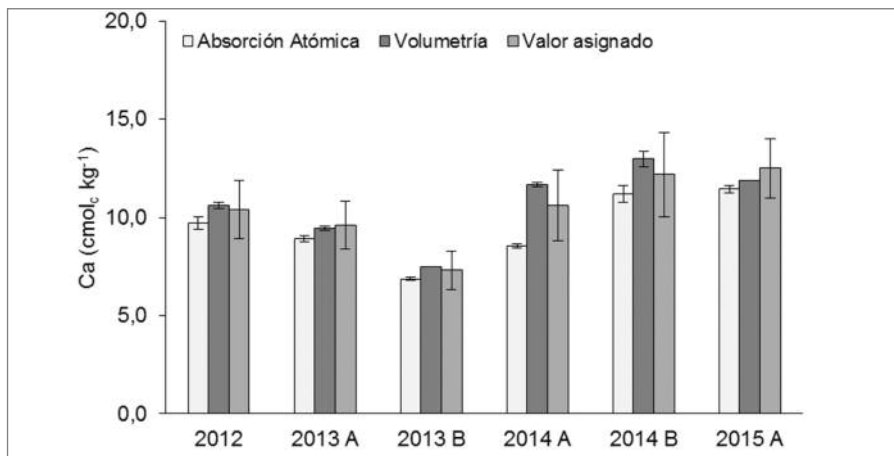


Figura 8.1. Valor asignado y concentraciones de Ca medidas en muestras de suelo por absorción atómica y por volumetría. Las barras indican el desvío estándar de las réplicas.

cia, en principio, a la baja dispersión de las réplicas para cada muestra en ambos métodos. Se observó que los resultados obtenidos mediante absorción atómica fueron en general más bajos que los obtenidos por volumetría. Aun cuando los resultados entre métodos difirieron, éstos no mostraron diferencia con el valor asignado a cada muestra. Cabe señalar que el valor medio asignado a las muestras en interlaboratorio se obtiene a partir de la utilización de ambos métodos por los diferentes laboratorios participantes, lo que podría explicar la dispersión observada. Por otro lado, considerando que valores de Ca intercambiable  $>7,0$   $\text{cmolc kg}^{-1}$  son considerados muy buenos, sin limitaciones a los cultivos (Ortega & Corvalán, 2001), la diferencia observada entre métodos no afectaría la interpretación del resultado en la mayoría de las muestras analizadas.

El análisis de Mg intercambiable por absorción atómica y volumetría arrojó diferencias significativas para las muestras 2013 A y B y 2014 B (Figura 8.2). Se observó que la dispersión obtenida aumen-

tó al emplear el método volumétrico, lo cual puede estar asociado a las interferencias del mismo (PROINSA, 2015). Además el contenido de Mg intercambiable cuantificado por absorción atómica fue mayor que el obtenido por volumetría, a excepción de la muestra 2014 A. Esta diferencia en la cuantificación de Mg, junto a la mayor concentración de Ca determinada por volumetría, indicaría una deficiente separación de ambos cationes previo a la titulación de Ca. Dado que el método de absorción atómica determina sólo el elemento en cuestión a una longitud de onda específica, el valor obtenido por este método es el más próximo al valor verdadero. Finalmente se observó que el valor de Mg determinado por cada método no mostró diferencias con el valor asignado. Nuevamente cabe señalar, al igual que para el Ca, que el valor medio asignado a las muestras en interlaboratorio se obtiene a partir de la utilización de ambos métodos por los diferentes laboratorios participantes. Considerando que valores de Mg  $> 1,0$   $\text{cmolc Kg}^{-1}$  son considerados buenos (Ortega & Corvalán, 2001), la diferencia observada

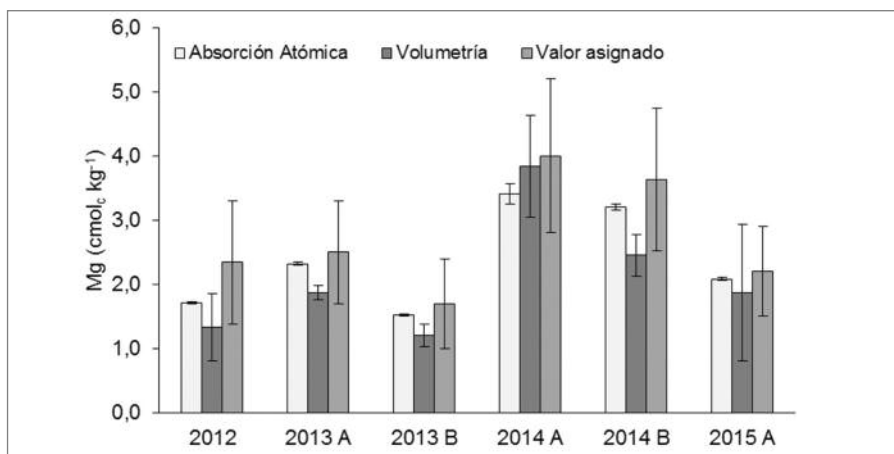


Figura 8.2. Valor asignado y concentraciones de Mg medidas en muestras de suelo por absorción atómica y por volumetría. Las barras indican el desvío estándar de las réplicas.

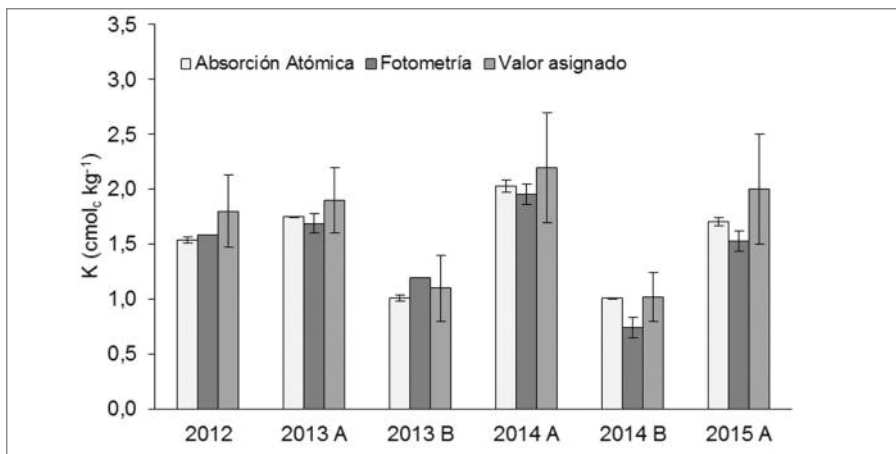


Figura 8.3. Valor asignado y concentraciones de K medidas en muestras de suelo por emisión atómica y por fotometría. Las barras indican el desvío estándar de las réplicas.

entre métodos no afectaría la interpretación del resultado con fines de diagnóstico de la fertilidad.

El análisis de K intercambiable por ambos métodos indica un estrecho desvío de los resultados (Figura 8.3). Es por esto que se observan diferencias entre métodos para las muestras 2013B, 2014B y 2015A. Sin embargo, todos los resultados estuvieron dentro de los desvíos asignados para cada muestra en el interlaboratorio. Esto permite indicar que los métodos fueron comparables para el análisis de K intercambiable. Niveles de K intercambiable en suelos  $> 0,5 \text{ cmolc kg}^{-1}$  son considerados muy buenos (Ortega & Corvalán, 2001), por lo que la diferencia observada entre los métodos no afectaría la interpretación del resultado con fines de diagnóstico de la fertilidad.

El valor de Na intercambiable no mostró diferencias entre los métodos de emisión atómica y fotometría de llama, excepto para la muestra 2014B (Figura 8.4). Estos resultados son esperables dado que ambos métodos determinan la emisión elemental,

con escasa interferencia de otros elementos, al contrario de lo que ocurre con el método volumétrico para los elementos Ca y Mg. Al comparar los resultados obtenidos con el valor asignado a dichas muestras, éstos se encuentran por debajo para las muestras 2012, 2013A, 2015A. Es de considerar que se ha informado un alto desvío estándar para la determinación de Na en los interlaboratorios, lo que ha impedido evaluar el desempeño de los participantes en el análisis de este elemento (PROINSA, 2015). La dispersión interlaboratorio se asocia a la baja concentración del analito en las muestras. En bibliografía se menciona valores de Na intercambiable en suelos  $< 0,8 \text{ cmolc kg}^{-1}$  como valores buenos, sin limitaciones para cultivos sensibles (Ortega & Corvalán, 2001). Es necesario profundizar el estudio del análisis de Na intercambiable en suelos para disminuir la variabilidad en el valor asignado a las muestras.

Se analizó la proporción de cada catión intercambiable respecto de la CIC en las muestras de suelo, empleando los diferentes métodos de análisis

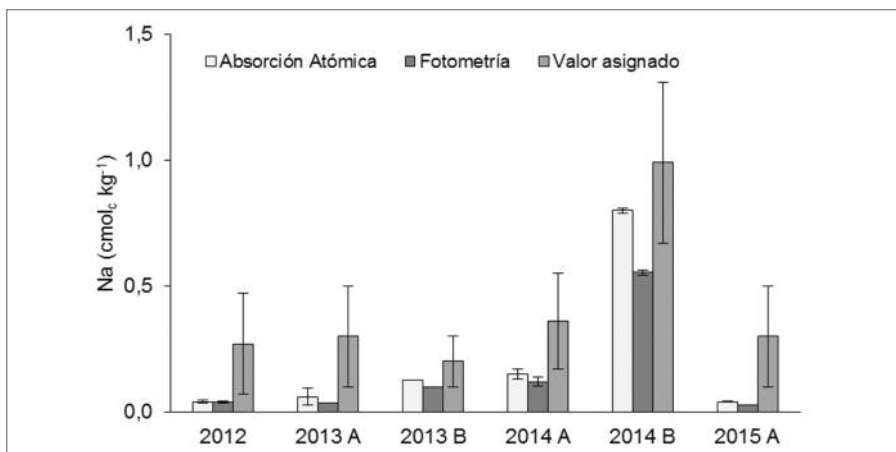


Figura 8.4. Valor asignado y concentraciones de Na medidas en muestras de suelo por emisión atómica y por fotometría. Las barras indican el desvío estándar de las réplicas.

Tabla 8.3. Proporción de cationes intercambiables obtenidos por los dos métodos de análisis, respecto de la CIC de cada muestra de suelo.

Muestra	Ca (%)		Mg (%)		K (%)		Na (%)	
	AA	V	AA	V	EA	F	EA	F
2012	51,1	55,8	9,0	7,0	8,1	8,3	0,2	0,2
2013 A	50,7	53,6	13,2	10,6	9,9	9,6	0,3	0,2
2013 B	50,1	54,7	11,1	8,8	7,4	8,8	0,9	0,7
2014 A	42,3	57,8	16,9	19,0	10,0	9,7	0,7	0,6
2014 B	54,3	63,0	15,5	11,9	4,9	3,6	3,9	2,7
2015 A	64,6	67,2	11,8	10,6	9,6	8,7	0,2	0,2

AA: absorción atómica; V: volumetría; EA: emisión atómica; F: fotometría.

(Tabla 8.3). Se observa una diferencia significativa en la estimación de la proporción de Ca ( $p < 0,05$ ), mientras que para los cationes Mg, K y Na no hay diferencias ( $p > 0,05$ ) en la estimación de su proporción respecto de la CIC empleando el método de absorción/emisión atómica o los métodos clásicos de volumetría y fotometría.

También se analizaron las relaciones entre cationes intercambiables, utilizadas habitualmente con propósitos de estudiar el estado nutricional de los suelos (Tabla 8.4). Se observó que existe una diferencia significativa en la relación Ca/Mg ( $p < 0,05$ ) calculada por el método de absorción atómica o por volumetría. Mientras que no hubo diferencia al calcular la relación K/Mg ( $p > 0,05$ ). Se observó que la diferencia estadística del conjunto de las muestras en la relación Ca/Mg se correspondió con la diferencia observada en algunas muestras en particular, tales como 2012, 2013B y 2014B. Es necesario profundizar en el estudio de la determinación de cationes por diferentes métodos para sacar conclusiones al respecto de su aptitud de uso en laboratorios.

## CONCLUSIONES

Tanto el método volumétrico como la espectrometría de absorción atómica resultaron ser precisos para la determinación de Ca y Mg. Las diferencias en el valor medio de estos cationes determinados por diferentes métodos, arrojan diferencias en la estimación de la relación Ca/Mg. El método de fotometría de emisión y la espectrometría de emisión atómica resultaron ser precisos y exactos para la determinación de K. Las relaciones K/Mg determinadas por ambos métodos de análisis arrojaron resultados similares por lo que el método de análisis no afectaría la interpretación de resultados en la mayoría de las muestras analizadas. Es necesario profundizar los estudios de análisis de Na, ya que en este estudio no existieron diferencias significativas entre los

Tabla 8.4. Relación de cationes intercambiables en las muestras de suelo calculadas según los dos métodos de análisis.

Muestra	Ca/Mg		K/Mg	
	AA	V	EA-AA	F-V
2012	5,7	8,0	0,9	1,2
2013 A	3,8	5,0	0,8	0,9
2013 B	4,5	6,3	0,7	1,0
2014 A	2,5	3,0	0,6	0,5
2014 B	3,5	5,3	0,3	0,3
2015 A	5,5	6,4	0,8	0,8

AA: absorción atómica; V: volumetría; EA: emisión atómica; F: fotometría.

métodos de fotometría de emisión y espectrometría de emisión atómica, aunque si se presentaron diferencias con el valor medio asignado a las muestras. Sin embargo, tal como se mencionó previamente, las muestras utilizadas presentan gran dispersión en los valores asignados al elemento Na, y sólo fueron utilizadas a modo orientativo en este estudio.

## BIBLIOGRAFÍA

- Conti, ME. 2005. Intercambio de iones. In: Principios de edafología con énfasis en suelos argentinos. Buenos Aires: Editorial Facultad de Agronomía UBA. pp 201-212.
- Di Rienzo, J; F Casanoves; MG Balzarini; L Gonzalez; M Tablada & CW Robledo. 2015. Infostat versión 2015. Grupo Infostat, FCA, UNC, Argentina.
- Helmke, PA & DL Sparks. 1996. Chapter 19. Lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium. In: Sparks D L (ed). Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Madison. SSSA-ASA. pp 551-574.
- Kucera, A; J Sikl; F Oulehle; P Samonil, K Marosz; R Hleb; J Houska & J Hruska. 2014. Comparison of modern and traditional methods of soil sorption complex measurement: the basis of long-term studies and modelling. Ekológia (Bratislava). 33(1):48-59.
- Laboratorio de Suelo y Agua, 2012a. Procedimiento técnico: Determinación de calcio y magnesio. Complejometría.

Anguil. INTA.

- Laboratorio de Suelo y Agua, 2012b. Procedimiento técnico: Determinación de sodio y potasio. Fotometría. Anguil. INTA.
- Lastra Cabezas, O. 2010. Sodio en plantas C<sub>4</sub>. In: Gonzalez Rebollar JL & A Chueca Sancho (edits). C<sub>4</sub> y CAM. Características generales y uso en programas de desarrollo de tierras áridas y semiáridas. Madrid. CSIC. pp 151-155.
- Molina, FV. 2014. Soil Colloids properties and ion binding. CRC Press. pp 545.
- Ortega, A & E Corvalán. 2001. Diagnóstico de suelos. Salta. EEA Salta.
- Pereira, CM; CA Neiverth; S Maeda; M Guiotoku & L Franziscon. 2011. Complexometric titration with potentiometric indicator to determination of calcium and magnesium in soil extracts. R. Bras.Ci. Solo. 35:1331-1336.
- PROINSA. 2012. Ronda interlaboratorio para análisis de suelos agropecuarios. pp115. <http://www.agroindustria.gob.ar/sitio/areas/proinsa/informes>.
- PROINSA, 2013. Ronda interlaboratorio para análisis de suelos agropecuarios. pp 76. <http://www.agroindustria.gob.ar/sitio/areas/proinsa/informes>.
- PROINSA, 2014. Ronda interlaboratorio para análisis de suelos agropecuarios. pp 133. <http://www.agroindustria.gob.ar/sitio/areas/proinsa/informes>.
- PROINSA, 2015. Ronda interlaboratorio para análisis de suelos agropecuarios. pp 115. <http://www.agroindustria.gob.ar/sitio/areas/proinsa/informes>.
- Quiroga, A & N Romano. 2012. El sistema suelo y características del intercambio de iones. In: Quiroga A & A Bono (edits). Manual de fertilidad y evaluación de suelos. Ediciones INTA. pp 11-18.
- Soil Survey Laboratory staff. 1996. Soil survey laboratory methods manual. [https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE\\_DOCUMENTS/16/nrcs143\\_019356.pdf](https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/16/nrcs143_019356.pdf). Fecha de ultimo acceso: 2017.
- Suarez, DL. 1996. Chapter 20. Beryllium, magnesium, calcium, strontium and barium. In: Sparks, D L (ed). Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Madison. SSSA-ASA. pp 575-601.

# 9.

## Azufre disponible y azufre total

El azufre (S) es reconocido como un elemento esencial para el crecimiento de las plantas y su disponibilidad en los suelos es un factor limitante en la producción de cultivos. La deficiencia de S en suelos ha sido observada en países productores de granos en todo el mundo, incluyendo Argentina (Hitsuda *et al.*, 2008). La frecuencia y magnitud de esta deficiencia se incrementó en los últimos años debido a la intensificación de la agricultura y al escaso uso de fertilizantes azufrados (Reussi Calvo *et al.*, 2008). Generalmente, suelos arenosos con bajo contenido de materia orgánica, han sido identificados por su respuesta a la aplicación de fertilizantes con S (Romano, 2012).

En la Región Pampeana el S constituye el tercer nutriente en importancia luego del nitrógeno y fósforo, para el desarrollo de los cultivos. Este nutriente se encuentra en el suelo bajo diferentes formas químicas, formando parte de compuestos orgánicos dentro de la materia orgánica del suelo o bien puede hallarse como S inorgánico, bajo la forma de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), la cual es asimilable por los cultivos. Del total de S del suelo, se estima que un 97 % está bajo formas orgánicas (Tabatabai, 1996). Los cultivos pueden requerir de 4 a 18 kg de S por tonelada de grano, las oleaginosas son las más exigentes en S, mientras, el trigo y el maíz necesitan menores cantidades. Sin embargo, para maíz, los requerimientos de S pueden llegar hasta 45 kg ha<sup>-1</sup>, cuando alcanza altos rendimientos (12000 kg ha<sup>-1</sup>) (Romano, 2012). De allí la importancia de la adecuada dotación de materia orgánica en el suelo, o en su defecto el suplemento de S a partir de fertilizantes (Torres Duggan *et al.*, 2011; Divito *et al.*, 2013).

El diagnóstico de la disponibilidad de S en suelos es un tema que está en desarrollo, y para el cual

muchos aspectos centrales aún no han sido dilucidados. En la actualidad se presentan dificultades en establecer relaciones significativas entre las respuestas a la fertilización azufrada y el contenido de  $\text{S-SO}_4^{2-}$  en suelo a la siembra u otras variables tales como materia orgánica, textura y manejo (Pagani & Echeverría, 2011; Ketterings *et al.*, 2011; Gutiérrez Boem, 2015). En función de ello, no existe un método de diagnóstico preciso para ser utilizado al momento de decidir una fertilización con S. Sin embargo se menciona que un nivel de 10 mg kg<sup>-1</sup> de  $\text{S-SO}_4^{2-}$  en suelo permitiría separar situaciones con baja y alta probabilidad de respuesta (Romano, 2012; Carciocchi *et al.*, 2016). La necesidad de contar con un método preciso y exacto para el diagnóstico de  $\text{SO}_4^{2-}$  en suelos (Russi *et al.*, 2012) es un aspecto crítico que requiere seguir siendo estudiado.

El análisis de  $\text{SO}_4^{2-}$  en suelos tiene dos aspectos importantes a considerar dada su influencia sobre el resultado final obtenido: la extracción del anión a partir del suelo y la cuantificación del mismo. En la bibliografía se proponen varios métodos para la extracción de  $\text{SO}_4^{2-}$ , siendo los más comunes los que utilizan soluciones acuosas de cloruro de calcio, el acetato de amonio y el fosfato de potasio y otros. Hay que considerar en este aspecto que diferentes soluciones de extracción evalúan diferentes formas de  $\text{SO}_4^{2-}$  disponible, tales como  $\text{SO}_4^{2-}$  en solución, adsorbido o mineralizable (Nagendra Rao & Sharma, 1997; Ketterings *et al.*, 2011; Cihacek *et al.*, 2015).

En Argentina la gran mayoría de los laboratorios de análisis de suelos realizan la cuantificación de  $\text{SO}_4^{2-}$  mediante turbidimetría, utilizando diferentes soluciones de extracción (PROINSA, 2015). La turbidimetría es simple pero tiene varios problemas que reducen su precisión y exactitud, tal como la interfe-

Tabla 9.1. Clasificación de suelo y propiedades físico-químicas de las muestras utilizadas para el estudio.

Lugar	Clasificación	MO (%)	P (mg kg <sup>-1</sup> )	pH pasta	Arcilla (%)	Limo (%)	Arena (%)	Textura
1 Santa Rosa	Haplustol Entico	2,2	3,6	6,9	7,0	49,0	44,0	franca
2 Winifreda	Haplustol Entico	2,3	10,2	6,2	14,0	42,0	44,0	franca
3 Trenel	Ustipsament Típico	1,0	3,5	6,2	7,0	41,0	52,0	franca
4 Pichiuinca	Ustipsament Típico	1,2	15,1	6,8	5,0	35,0	60,0	franco arenoso
5 Ceballos	Haplustol Entico	2,3	55,4	6,2	6,0	34,0	60,0	franco arenoso
6 Realico	Haplustol Entico	1,8	25,4	6,4	6,0	42,0	52,0	franca
7 Trenel	Haplustol Entico	1,5	4,3	6,4	6,0	30,0	64,0	franco arenoso
8 Macachín	Haplustol Entico	2,0	3,5	7,1	3,0	33,0	64,0	franco arenoso
9 Guatraché	Haplustol Entico	1,4	4,1	6,7	9,0	31,0	60,0	franco arenoso
10	PROINSA/15	2,6	10,5					

rencia por materia orgánica, el color del extracto y la estabilidad de la suspensión (Russi *et al.*, 2012). Aunque existen otros métodos para la cuantificación de  $\text{SO}_4^{2-}$ , tales como la espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (Cihacek *et al.*, 2015), estos exigen una alta inversión instrumental, no accesible a la mayoría de los laboratorios de diagnóstico de fertilidad de suelos.

Algunos autores sugieren que ante la falta de métodos de diagnóstico para el S inorgánico, el análisis de S total puede ser una herramienta de estimación del S disponible en suelos para los cultivos (Noellemeyer, comunicación personal). El analizador de S Truspec CNS (LECO) es un instrumento prometedora para el análisis de S total en suelos por combustión seca, mayormente por su rapidez de análisis (aproximadamente 4 min) (Tabatabai, 1996).

En este Capítulo se muestran resultados preliminares del estudio de  $\text{SO}_4^{2-}$  en suelo, cuantificados por turbidimetría, empleando 4 soluciones extractoras mencionadas en la bibliografía: solución extractora de Morgan modificada (Bortolotti, 2014), solución de fosfato diácido de potasio (500 mg P L<sup>-1</sup>) (Tabatabai, 1996), solución de cloruro de calcio 0,01 mol L<sup>-1</sup> (Tabatabai, 1996) y solución de cloruro de potasio (Blair *et al.*, 1991). Además los resultados de  $\text{SO}_4^{2-}$  son comparados con los de S total de dichos suelos, determinados por combustión seca.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Muestras de suelo

Se utilizaron nueve muestras de suelo de la

Región Semiárida Pampeana, clasificados como Haplustol Entico y Ustipsament Típico y una muestra correspondiente al interlaboratorio PROINSA (2015). Las muestras se tomaron a una profundidad de 0-20 cm, se secaron al aire y se tamizaron por tamiz de 2 mm. Las propiedades físico-químicas de las muestras se indican en la Tabla 9.1.

### Soluciones y reactivos

Solución extractora de Morgan modificada: Se disuelven 39 g de acetato de amonio en solución de ácido acético 0,25 mol L<sup>-1</sup> y se lleva a volumen final de 1 L.

Solución de fosfato diácido de potasio 500 mg P L<sup>-1</sup>.

Solución de cloruro de calcio 0,01 mol L<sup>-1</sup>.

Solución de cloruro de potasio 0,25 mol L<sup>-1</sup>.

Solución de referencia de S- $\text{SO}_4^{2-}$  1000 mg L<sup>-1</sup>.

Solución patrón de S- $\text{SO}_4^{2-}$  100 mg L<sup>-1</sup>.

Soluciones de calibración de concentraciones de 0, 2, 4, 6 y 8 mg L<sup>-1</sup> de S- $\text{SO}_4^{2-}$ .

### Extracción y cuantificación de $\text{SO}_4^{2-}$ del suelo

En la Figura 9.1 se indica un diagrama del procedimiento de extracción de  $\text{SO}_4^{2-}$  en las muestras de suelo. Cuando el extracto obtenido resultó con color, se trasvasó el sobrenadante a un tubo limpio y se agregaron 0,10 g de carbón activado libre de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Se agitó y se filtró nuevamente. Paralelamente se realizaron dos blancos, uno con

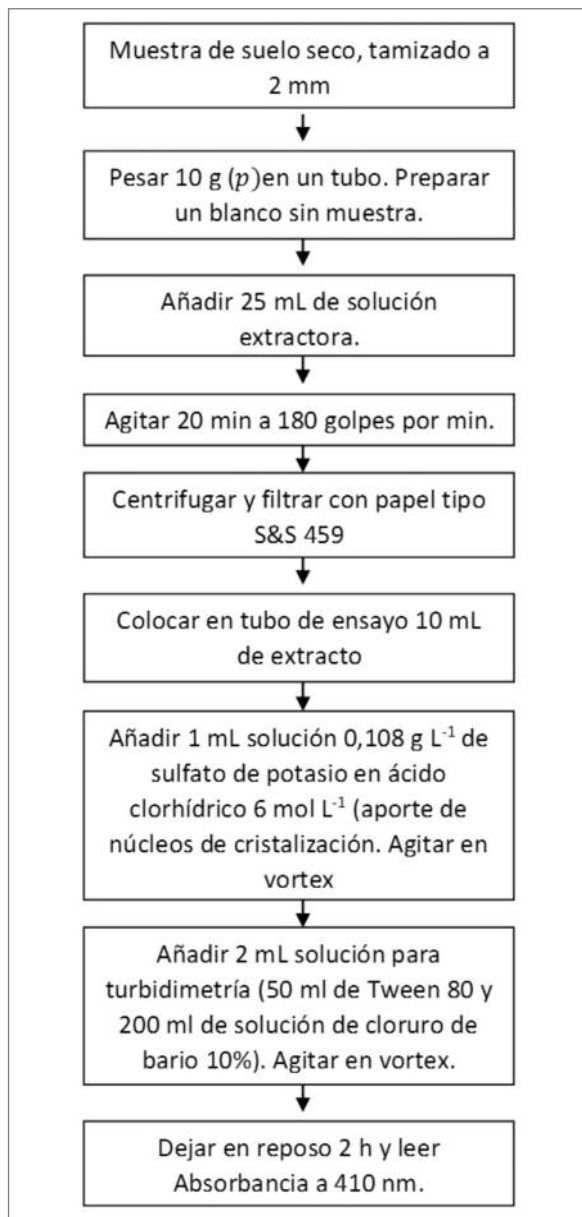


Figura 9.1. Esquema del procedimiento de extracción y cuantificación de  $SO_4^{2-}$  en muestras de suelo.

carbón activado y otro sin este reactivo, preparados de la misma forma que la muestra. La etapa de cuantificación se aplicó a extractos de muestras, blancos y soluciones de calibración.

### Análisis de S total por combustión seca

El método de combustión seca (Tabatabai, 1996) se utilizó para el análisis de S total, empleando un equipo Truspec CNS (LECO). El análisis de muestras por combustión seca se llevó a cabo de acuerdo a los parámetros recomendados por el fabricante del equipo (LECO, 2008), empleando oxígeno y helio de

grado 5.0. Previo al análisis de muestras incógnitas, el equipo fue calibrado empleando un suelo de referencia certificado (LECO). De acuerdo con las recomendaciones del fabricante, una regresión lineal fue utilizada para el ajuste de la curva de calibración.

### Análisis estadístico

Todas las muestras se analizaron por triplicado con cada una de las soluciones de extracción evaluadas. Los datos obtenidos se analizaron empleando ANOVA y el método de comparaciones múltiples propuesto por Fisher (LSD Fisher), a partir del software Infostat (Di Rienzo *et al.*, 2015).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 9.2 muestra las curvas de calibración obtenidas en la cuantificación por turbidimetría empleando las cuatro soluciones extractantes propuestas. En todos los casos se obtuvo un coeficiente de determinación apropiado para la cuantificación ( $R^2 > 0,99$ ).

La cantidad de  $S-SO_4^{2-}$  extraídos de suelos varió entre las diferentes soluciones extractantes (Tabla 9.2). El contenido de  $S-SO_4^{2-}$  extraído siguió el siguiente orden: fosfato de potasio > solución de Morgan > cloruro de calcio > cloruro de potasio. Dicho orden de extracción coincide con los publicados en la bibliografía para suelos de diferente clasificación (Tabatabai, 1996; Ketterings *et al.*, 2011; Cihacek *et al.*, 2015).

La mayor cantidad de  $S-SO_4^{2-}$  determinada en el extracto de fosfato de potasio reflejaría la extracción de  $SO_4^{2-}$  solubles y adsorbidos en suelos. Esto ocurre por la mayor fuerza de adsorción de iones fosfato frente a los  $SO_4^{2-}$ . Sin embargo la extracción con fosfato de potasio presentó una baja repetibilidad. Esto se asocia a la turbidez del extracto obtenido, la cual no pudo mejorarse aún con el agregado de carbón activado, e interfirió en la cuantificación por turbidimetría. De todas maneras dicho método se recomienda para suelos con  $pH < 6$ , donde la cantidad de  $SO_4^{2-}$  adsorbidos es significativa (Cihacek *et al.*, 2015), pero no sería apta para suelos de tipo Haplustol Entico y Ustipsament Típico como los utilizados en este estudio.

La menor cantidad de  $S-SO_4^{2-}$  extraído con cloru-

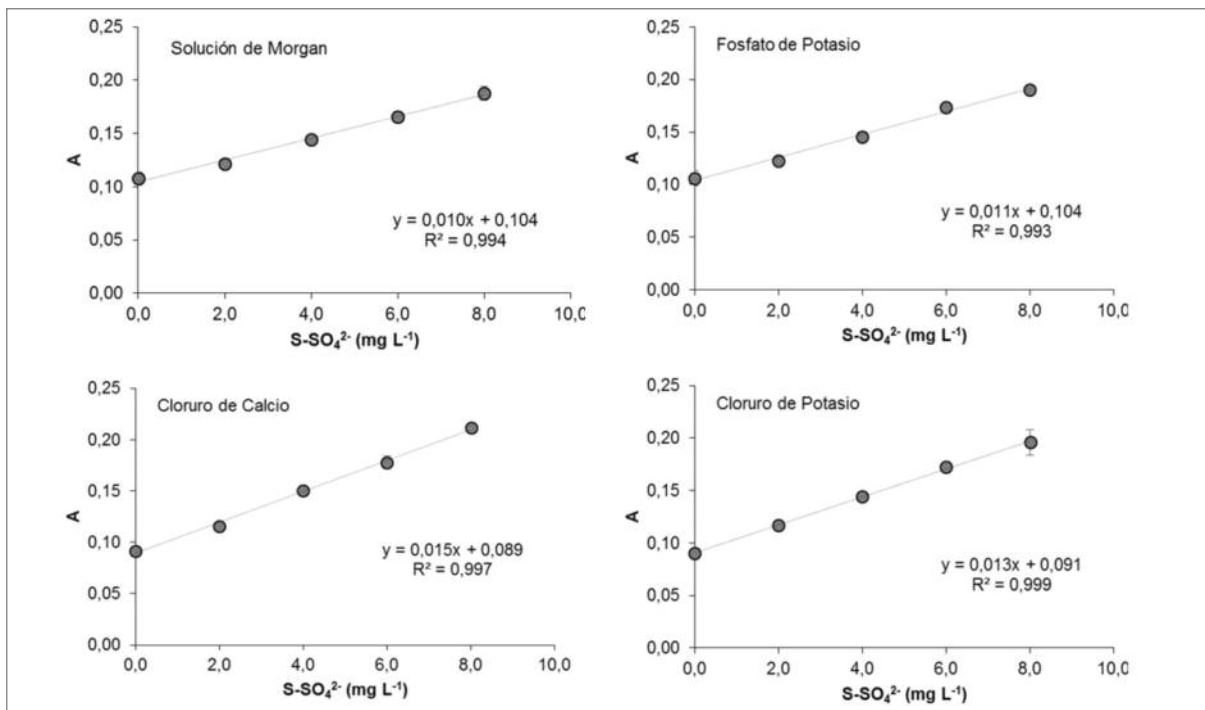


Figura 9.2. Curvas de calibración con diferentes extractantes: solución de Morgan, fosfato de potasio, cloruro de calcio y cloruro de potasio. Las barras indican el desvío estándar de las réplicas.

Tabla 9.2. Concentración de  $S-SO_4^{2-}$  determinada en suelos tratados con diferentes extractantes. Letras diferentes indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ).

Muestra	Solución de Morgan	Fosfato de potasio	Cloruro de calcio	Cloruro de potasio
	mg kg <sup>-1</sup>			
1	17,3 ± 2,7 a	9,8 ± 7,5 ab	5,7 ± 0,3 b	3,1 ± 0,8 b
2	18,4 ± 2,8 a	15,8 ± 20,2 a	5,2 ± 0,4 a	3,0 ± 1,5 a
3	11,1 ± 0,3 b	35,8 ± 19,3 a	2,9 ± 0,4 b	3,5 ± 0,2 b
4	13,3 ± 0,9 a	13,3 ± 7,1 a	3,3 ± 1,6 b	2,7 ± 1,0 b
5	19,9 ± 1,6 b	45,2 ± 22,8 a	5,4 ± 1,4 b	2,4 ± 1,8 b
6	13,5 ± 2,2 b	69,9 ± 27,7 a	4,8 ± 0,3 b	6,7 ± 0,5 b
7	12,5 ± 1,5 ab	62,4 ± 52,4 a	5,5 ± 2,3 a	5,6 ± 1,6 ab
8	13,9 ± 0,9 a	14,9 ± 1,8 a	4,4 ± 0,6 b	6,6 ± 1,4 b
9	9,9 ± 0,3 b	26,6 ± 0,4 a	4,4 ± 1,3 d	6,3 ± 0,5 c
A/15	11,8 ± 0,5 a	11,6 ± 5,1 a	4,6 ± 1,5 b	4,6 ± 0,7 b

ros, ya sea cloruro de calcio o cloruro de potasio, refleja la extracción de  $SO_4^{2-}$  en solución. Los iones calcio facilitan la floculación de compuestos coloidales, principalmente orgánicos, favoreciendo la obtención de un extracto límpido (Kloster *et al.*, 2013). Igual efecto produce la alta concentración de potasio cuando se utiliza cloruro de potasio como solución extractora.

La solución de Morgan modificada es el método propuesto por la asociación de laboratorios agropecuarios privados (ALAP) para la determinación de  $S-SO_4^{2-}$  soluble y adsorbido en suelos (Bortolotti, 2014). Actualmente se corresponde con la norma

IRAM-SAGyP 29575. Se considera que el acetato extrae una fracción del  $SO_4^{2-}$  adsorbido, dado que el anión acetato tiene una fuerza similar al  $SO_4^{2-}$  para su adsorción al suelo (Tabatabai, 1996). Esta solución extrajo cantidad variable de  $S-SO_4^{2-}$ , en un rango más amplio (9,9-19,9 mg kg<sup>-1</sup>), respecto a las soluciones de cloruro de calcio (2,9-5,7 mg kg<sup>-1</sup>) y cloruro de potasio (2,4-6,7 mg kg<sup>-1</sup>).

El contenido de S total de los suelos es variable, pero el rango normal en suelos agrícolas en regiones húmedas y semi-húmedas es de 100 a 500 mg de S por kg de suelo (Romano, 2012). Las muestras de suelo analizadas arrojaron cantidades variables de



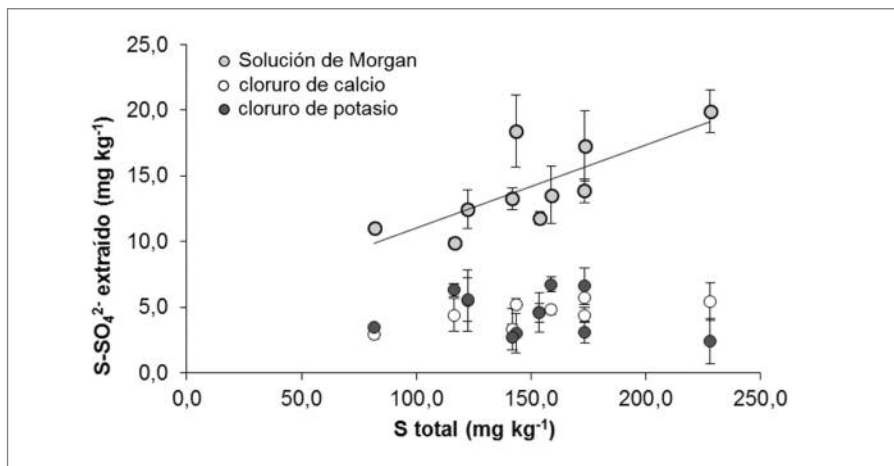


Figura 9.3. Relación de  $S-SO_4^{2-}$  extraídos por diferentes extractantes respecto de la cantidad de S total del suelo. No se representan los datos obtenidos con fosfato de potasio debido a su alta variabilidad. Las barras indican el desvío estándar de las réplicas.

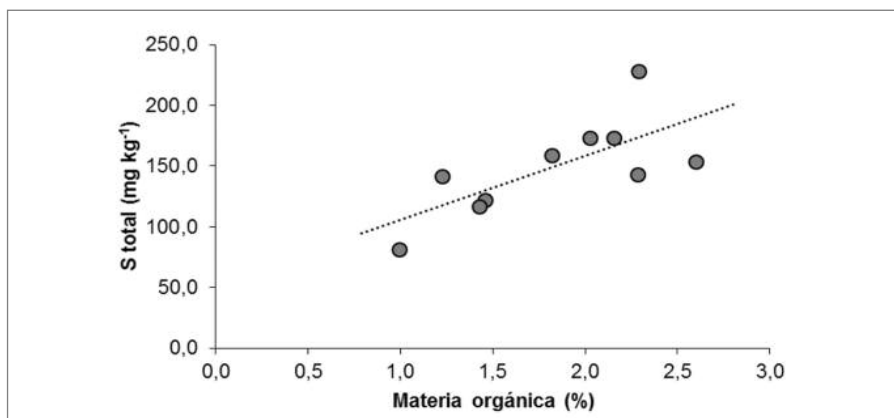


Figura 9.4. Relación de S total en función del contenido de materia orgánica en las muestras de suelo ( $p > 0,01$ ).

S total determinado por el método de combustión seca (81,7 a 228,1  $mg\ kg^{-1}$ ) (Tabla 9.3). En líneas generales la repetibilidad del método fue aceptable (desvío estándar + 10  $mg\ kg^{-1}$ ). Sin embargo algunas muestras (Nº 5, 7, 8) arrojaron mayores desvíos y es necesario en dichos casos explorar las causas de estos resultados.

El contenido de  $S-SO_4^{2-}$  extraído con la solución de Morgan representó entre un 7,7 y un 13,5 % del S total del suelo. Se obtuvo una relación lineal significativa ( $R^2=0,51$ ) entre el contenido de  $S-SO_4^{2-}$  extraídos del suelo con la solución de Morgan y el contenido de S total ( $p < 0,05$ ). (Figura 9.3). Esta relación lineal no fue significativa para las extracciones realizadas con cloruro de calcio y cloruro de potasio. La mayor pendiente en la relación obtenida con la solución de Morgan se corresponde a que la misma extrae el  $SO_4^{2-}$  en solución más una fracción de  $SO_4^{2-}$  adsorbido, que no es extraído con las soluciones de cloruro (Ketterings, *et al.*, 2011).

Del mismo modo que se asocia al nitrógeno con

el carbono orgánico del suelo, se puede asociar al S. En este estudio se observó que el contenido de S total del suelo aumentó de forma lineal con el contenido de materia orgánica (Figura 9.4). La relación C/S en suelos oscila alrededor de 100, aunque puede ser de 500-600 en casos extremos de deficiencia de este elemento (Sanzano, 2016). Los valores de la relación C/S obtenidos para las muestras de suelo analizadas indicaron una buena dotación de S en los suelos (Tabla 9.3).

## CONCLUSIONES

El contenido de  $S-SO_4^{2-}$  extraído con la solución de Morgan y determinado por turbidimetría, parece ser el método promisorio para la estimación del contenido de S disponible en suelos dado que extrae concentraciones del analito en un rango apreciable respecto de las extracciones realizadas con soluciones de cloruro. El análisis de S total por el método de combustión seca indica una buena dotación de S en las muestras de suelo analizadas y surge como alternativa a la estimación de S disponible. Este es

Tabla 9.3. Concentración de S total determinado en las muestras de suelo, y su relación con el contenido de carbono orgánico (C).

Muestra	S total mg kg <sup>-1</sup>	C/S
1	173,4 ± 5,5	72,0
2	143,4 ± 9,6	92,4
3	81,7 ± 5,1	70,2
4	141,9 ± 4,9	50,0
5	228,1 ± 42,6	58,2
6	158,8 ± 8,3	66,4
7	122,3 ± 33,4	69,2
8	173,2 ± 20,9	67,8
9	116,5 ± 7,6	70,9
A/15	153,7 ± 3,3	75,5

un estudio exploratorio que debería profundizarse ampliando el rango textural y niveles de materia orgánica en las muestras analizadas para verificar las conclusiones mencionadas. Además, la evaluación del método de conservación de muestras, la distribución de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en el perfil del suelo, el aporte de S a partir de las napas entre otros, son temas de investigación a abordar para profundizar en el estudio del aporte de S de los suelos a los cultivos.

## BIBLIOGRAFÍA

- Blair, GJ; N Chinoin; RD Lefroy; GC Anderson; GJ Cracker. 1991. A soil sulfur test for pastures and crops. Australian Journal of Soil Research. 29: 619-626.
- Bono, A & N Romano. 2012. Métodos de diagnóstico de fertilización. In: Quiroga A & A Bono (eds). Manual de fertilidad y evaluación de suelos. Publicación Técnica N° 89. Ediciones INTA. pp 119-135.
- Bortolotti, V. 2014. Determinación de azufre extraíble en suelos. Método ALAP. Extractante acetato de amonio en ácido acético. Jornada SAMLA. Zaballa.
- Carciochi, WE; N Wyngaard; GA Divito; NI Reussi Calvo; ML Cabrera & HE Echeverría. 2016. Diagnosis of sulfur availability for corn based on soil analysis. Biol. Fertil. Soil. 52:917-926.
- Cihacek, LJ; G Yellajosula; KA Jacobson & L Swenson. 2015. Comparison of seven SO<sub>4</sub>-S extraction methods for analysis by turbidimetry or ICP spectrometry. Commun. Soil Sci. & Plant Anal. 46:2649-2659.
- Di Rienzo, J; F Casanoves; MG Balzarini; L Gonzalez; M Tablada & CW Robledo. 2015. Infostat versión 2015. Grupo Infostat, FCA, UNC, Argentina.
- Divito, GA; HR Sainz Rosas; HE Echeverría & N Wyngaard. 2013. Long-term sulfur fertilization: effects on crops and residual effects in a No-till system of Argentinean Pampas.

- Commun. Soil Sci. & Plant Anal. 44:1800-1813.
- Gutiérrez Boem, F. 2015. Capítulo 6. Regulación y diagnóstico de la disponibilidad de azufre. In: Roberto Alvarez (ed). Fertilidad de suelos y fertilización en la Región Pampeana. Editorial Facultad de Agronomía (UBA). pp. 165-175.
- Hitsuda, K; K Toriyama; V Subbaraa & O Ito. 2008. Sulfur management for soybean production. In: Sulfur, a missing link between soils, crops and nutrition. ASA SSSA. pp. 117-142.
- Ketterings, Q; C Miyamoto; R Mathur; K Dietzel & S Gami. 2011. A comparison of soil sulfur extraction methods. Nutrient management & soil & plant analysis. 75(4):1578-1583.
- Kloster, N; M Brigante; G Zanini & M Avena. 2013. Aggregation kinetics of humic acids in the presence of calcium ions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 427:76-82.
- LECO Corp. 2008. Sulfur in Cement, Fly Ash, Limestone, Soil and ore. www.leco.com
- Nagendra Rao, T & PK Sharma. 1997. Evaluation of Mehlich III as an extractant for available soil sulfur. Commun. Soil Sci. & Plant Anal. 28(13-14):1033-1046.
- Pagani, A & HE Echeverría. 2011. Performance of sulfur diagnostic methods for Corn. Agronomy Journal. 103(2):413-421.
- PROINSA, 2015. Ronda interlaboratorio para análisis de suelos agropecuarios. Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca. pp115.
- Reussi Calvo, N; H Echeverría & H Sainz Rozas. 2008. Estimación del contenido de sulfatos en suelos del sudeste bonaerense. Informaciones Agronómicas. 39:23-25.
- Romano, N. 2012. Azufre. In: Quiroga A & A Bono (eds). Manual de fertilidad y evaluación de suelos. Ediciones INTA. pp. 115-118.
- Russi, D; FH Gutierrez Boem; P Prystupa & G Rubio. 2012. Interlaboratory and intralaboratory testing of soil sulfate analysis in Mollisols of the Pampas. Commun. Soil Sci. & Plant Anal. 43:2535-2543.
- Sanzano, A. 2016. Química del suelo. El azufre. www.edafología.com.ar. Fecha de último acceso: 2016.
- Tabatabai, MA. 1996. Chapter 33. Sulfur. In: Sparks D L (ed). Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Madison. SSSA-ASA. pp. 921-960.
- Torres Duggan, M; MB Rodríguez; R Lavado & R Melgar. 2011. Tecnología de la fertilización azufrada en la Región Pampeana, estado actual y tendencias. Informaciones Agronómicas. 48:19-25.

# 10.

Romina Fernández, Alberto Quiroga y ElkeNoellemeyer

## Comparación de métodos de determinación de textura en Ustoles de la Región Semiárida Pampeana

El análisis de la distribución del tamaño de partículas cuantifica las fracciones granulométricas de los componentes minerales del suelo. La importancia de conocer la distribución porcentual de las distintas fracciones está relacionada a la capacidad de retención e infiltración de agua, y con ello al tamaño de poros, a la capacidad de intercambio catiónico y reguladora de pH, etc. Además, estudios desarrollados en la región semiárida pampeana por Quiroga *et al.* (1996, 2016) y Fernández *et al.* (2016) demostraron que la relación entre los contenidos de materia orgánica y de arcilla+limo (A+L) es un buen indicador de la calidad de suelos. Por tal motivo resulta relevante la precisión en el análisis granulométrico, sobre todo en la determinación de las fracciones de tamaño  $\leq 50 \mu\text{m}$ .

Para separar las fracciones granulométricas (arcilla, limo y arena), se emplean varios métodos basados en la ley de Stokes, y todos ellos contemplan la previa dispersión de las partículas individuales. Sin embargo, no siempre es sencillo dispersar todas las partículas, debido a que algunas quedan adheridas entre sí por efecto de cementantes como carbonatos, sales y materia orgánica entre otros, formando microagregados. Estos microagregados se comportan como una partícula más grande, lo cual enmascara la granulometría verdadera del suelo. La dispersión generalmente se realiza por medios mecánicos (agitación mecánica) y químicos. El agregado de hexametáfosfato de sodio, que compleja el calcio en solución y lo reemplaza por el sodio en el complejo de intercambio, dando como resultado la dispersión de las partículas primarias (Gee & Bauder, 1986). El método más difundido para eliminar materia orgánica es el tratamiento con agua oxigenada y calor, si bien otros reactivos como el hipoclorito de sodio podrían resultar más eficaces (Mikutta *et al.*, 2005).

Los métodos más empleados en la determinación de fracciones granulométricas son el del hidrómetro de Bouyoucos (Bouyoucos, 1936) y el de la pipeta de Robinson (Gee & Bauder, 1986). Si bien algunos autores sugieren eliminar la materia orgánica cuando los contenidos de carbono superen al 1 o 2% (Steinhardt *et al.*, 1980; USDA-NRSC, 2014), es frecuente que en el método de Bouyoucos la determinación se realice sin eliminar materia orgánica (Norambuena *et al.*, 2002; Gabriels & Lobo, 2006; Manna, 2016). Diversos autores señalaron que si el suelo tiene un bajo contenido de materia orgánica y se encuentra libre de sales solubles, el método de Bouyoucos tiene un bajo desvío con respecto al método de la pipeta (Day, 1965; Gee & Bauder, 1986), teniendo la ventaja de dar resultados similares sin necesidad de hacer un pretratamiento de las muestras ni de largos períodos de reposo. Sin embargo, el método de la pipeta resulta más eficiente porque requiere la destrucción de todos los agentes cementantes, incluida la materia orgánica, destruyendo los microagregados. En estudios de génesis, caracterización y clasificación de suelos, en los que se requiere una estimación precisa del contenido de arcilla de los horizontes del suelo, se recomienda el método de la pipeta (Day, 1965).

Relacionado a la producción de los cultivos es importante conocer el índice MO/A+L del suelo el cual guarda cierta relación con la toma de decisiones relacionadas a la fertilidad nitrogenada. En cultivos como cebada (Quiroga *et al.*, 2006) y girasol (Funaro *et al.*, 2007) se han propuesto valores umbrales del índice a partir del cual es más probable la respuesta a la fertilización. Si bien los análisis granulométricos están ampliamente difundidos, distintas metodologías que se emplean en la Región Semiárida Pampeana arrojan resultados y conclusiones diferentes, y aún no se ha comparado la

información brindada entre estos métodos. En este Capítulo se presentan los resultados de la determinación de fracciones granulométricas por los métodos de la pipeta y del hidrómetro de Bouyoucos, con y sin destrucción de la materia orgánica, en suelos de la Región Semiárida Pampeana.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se usaron muestras obtenidas de Paleustoles petrocálcicos, ubicados en el sur de la planicie con

tosca de la Región Semiárida Pampeana. Se eligieron 23 sitios de suelos bajo uso agrícola y en vegetación natural. De cada sitio se tomaron 3 submuestras compuestas a 0-20 cm de profundidad, las cuales se secaron al aire y se tamizaron a 2 mm. Se realizó la determinación de arcilla, limo y arena, mediante los métodos de la pipeta de Robinson y del hidrómetro de Bouyoucos (Norma ASTM D-422) (Figura 10.1) con y sin destrucción de la materia orgánica. La destrucción de la materia orgánica, cuando correspondiere en el método del hidróme-

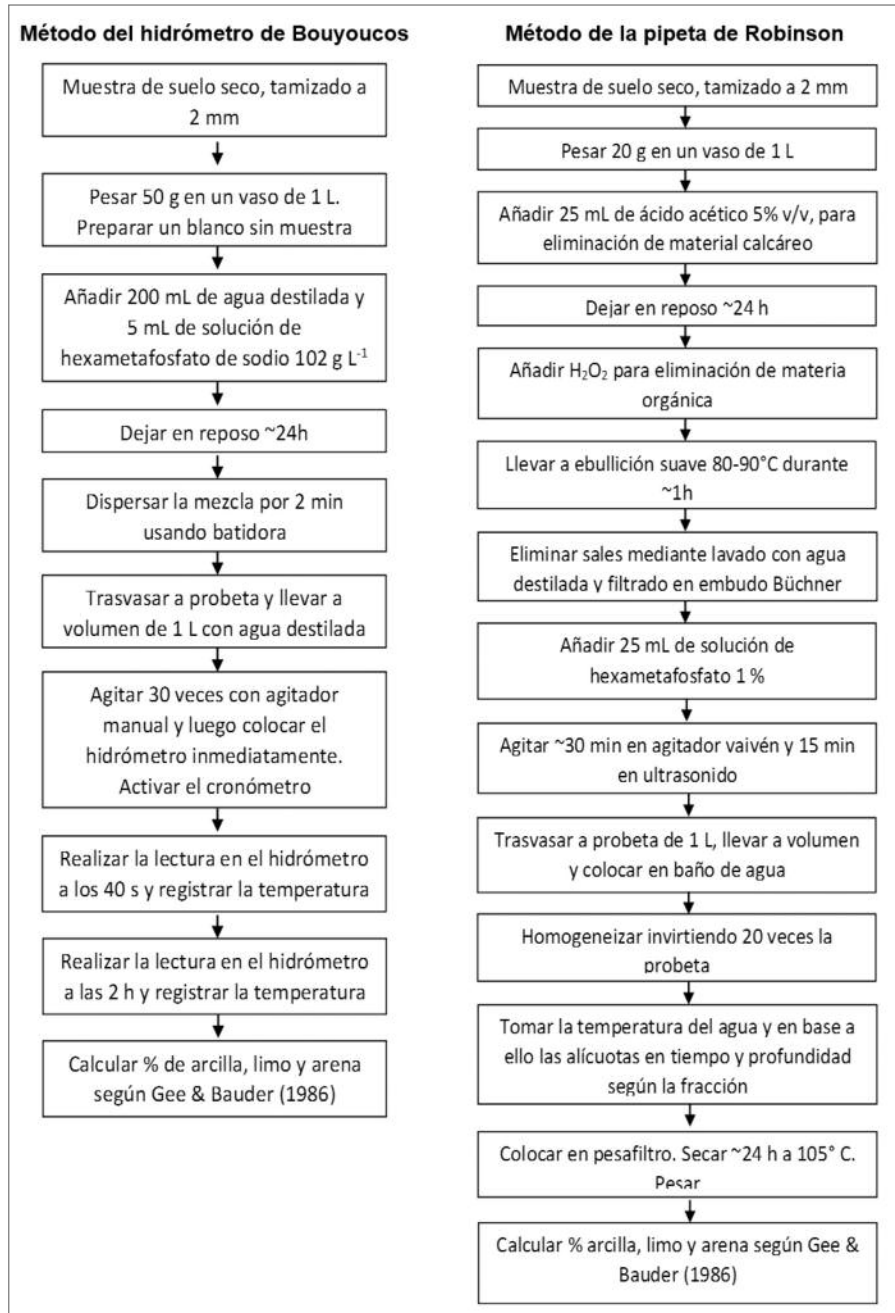


Figura 10.1. Esquema del procedimiento de determinación de textura por los métodos del hidrómetro de Bouyoucos y de la pipeta de Robinson.

Tabla 10.1. Contenido porcentual (promedio de 23 sitios con 3 repeticiones) de fracciones granulométricas en 0-20 cm de profundidad mediante distintos métodos. MO: Materia orgánica, A+L: arcilla + limo, FA: Textura franco arenoso

Método	Destrucción MO	Arcilla	Limo	A+L	Arena	Textura
Pipeta de Robinson	Si	12,9 A	33,1 B	46,0 A	54 A	FA
Hidrómetro de Bouyoucos	Si	12,7 A	32,5 B	45,2 A	54,8 A	FA
Hidrómetro de Bouyoucos	No	8,3 B	37,1 A	45,4 A	54,6 A	FA

Letras distintas indican diferencias estadísticas significativas ( $p < 0,05$ ) en la misma fracción granulométrica entre los distintos métodos.

tro, se realizó añadiendo a la muestra de suelo 50 mL agua oxigenada (100 vol) y colocando a baño maría a 100°C, y agregando mayor cantidad de agua oxigenada hasta la completa destrucción de la materia orgánica, que se evidencia por la falta de burbujeo al añadir agua oxigenada. Por otro lado, se determinó el contenido de materia orgánica mediante la técnica de Walkley & Black según Norma IRAM-SAGyP 29571-2:2011.

Con el fin de explorar los resultados arrojados por ambos métodos de determinación de textura en profundidad del perfil, se seleccionaron 4 suelos y se muestrearon 3 perfiles equidistantes 10 m cada uno. En cada perfil fueron considerados 3 profundidades de muestreo, 0-6, 17-22 y 40-45 cm a los cuales se les determinó la proporción de arcilla, limo y arena por método de la pipeta y del hidrómetro con y sin destrucción de la materia orgánica.

Los resultados se analizaron estadísticamente mediante análisis de regresión, ANOVA, y para detectar las diferencias entre medias se utilizó el test de Tukey (Di Rienzo *et al.*, 2013). Se usó un  $\alpha=0,05$  para declarar la significancia estadística.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores obtenidos para las distintas fracciones granulométricas variaron significativamente en función del método de determinación utilizado. En la Tabla 10.1 se presentan los contenidos de fracciones granulométricas en los primeros 20 cm del perfil de suelo. Tanto en el método de la pipeta, como utilizando el hidrómetro con destrucción de la materia orgánica, se obtuvieron similares contenidos de arcilla; en cambio, el contenido hallado con el hidrómetro sin destrucción de la materia orgánica fue menor y presentó diferencias significativas con respecto a los otros dos métodos. En relación al conte-

nido de limo, también se evidenciaron diferencias significativas, el método de la pipeta y el hidrómetro con destrucción de la materia orgánica presentaron valores similares y fueron menores al encontrado con el hidrómetro de Bouyoucos sin destrucción de la materia orgánica. En cambio los contenidos de arcilla + limo (A+L) y arena no se diferenciaron en función al método empleado.

El método del hidrómetro de Bouyoucos sin destruir materia orgánica no fue capaz de detectar todas las partículas de arcillas, y gran parte de las mismas fueron consideradas como tamaño limo, ya que se halló 36 % menos de arcilla y 12 % más de limo con respecto al método de la pipeta. Estos resultados podrían deberse a la falta de destrucción completa de los agregados en la técnica del hidrómetro de Bouyoucos sin destrucción de la materia orgánica, lo cual conlleva a la agregación de las partículas  $< 2\mu\text{m}$  a una escala mayor, aumentando así la proporción de partículas tamaño limo.

Al tener la materia orgánica un efecto de agente floculante sobre las partículas del suelo, y considerando que distintos autores establecen un valor umbral a partir del cual los contenidos del coloide orgánico interfieren en la composición granulométrica, se consideró oportuno el análisis de arcilla, limo y arena en suelos con contenido de materia orgánica mayor y menor a 2,8 % (Tabla 10.2).

Para los suelos con materia orgánica mayor o igual a 2,8 % se encontraron diferencias significativas en todas las fracciones granulométricas. El contenido de arcilla obtenido por medio de la pipeta fue levemente superior al obtenido mediante el hidrómetro de Bouyoucos con destrucción de la materia orgánica, aunque no se diferenciaron significativamente. Mientras, los contenidos de arcilla obtenidos mediante el hidrómetro sin destrucción de la mate-

Tabla 10.2. Contenido porcentual de fracciones granulométricas (promedio de 23 sitios con 3 repeticiones) en 0-20 cm de profundidad mediante pipeta, e hidrómetro con y sin destrucción de la materia orgánica en suelos con  $MO \geq 0 < a 2,8 \%$ . MO: Materia orgánica, A+L: arcilla + limo, F: Textura franco, FA: Textura franco arenoso

Método	Destrucción de MO	Arcilla	Limo	MO $\geq 2,8 \%$		Textura
				A+L	Arena	
Pipeta de Robinson	Si	15,2 A	40 B	55,2 A	44,8 B	F
Hidrómetro de Bouyoucos	Si	13,6 A	39 B	52,6 AB	47,4 AB	F
Hidrómetro de Bouyoucos	No	9,5 B	41 A	50,5 B	49,5 A	F
<b>MO <math>&lt; 2,8 \%</math></b>						
Pipeta de Robinson	Si	12,2 A	30,4 B	42,6 A	57,4 A	FA
Hidrómetro de Bouyoucos	Si	12,1 A	29,7 B	41,8 A	58,2 A	FA
Hidrómetro de Bouyoucos	No	7,9 B	35,7 A	43,6 A	56,43 A	FA

Letras distintas indican diferencias estadísticas significativas ( $p < 0,05$ ) en la misma fracción granulométrica entre los distintos métodos.

ria orgánica fueron considerablemente menores. Esta diferencia correspondió al 37 y 30 % menos con respecto al método de la pipeta y al hidrómetro con destrucción de la materia orgánica respectivamente. En relación al limo, la pipeta y el hidrómetro con destrucción de la materia orgánica, no se diferenciaron significativamente, pero sí lo hicieron con respecto al método del hidrómetro sin destrucción de la materia orgánica. Este último método tuvo entre un 2 y 5 % más de limo que el hallado con pipeta e hidrómetro con destrucción de materia orgánica, respectivamente. Los contenidos de A+L y de arena se diferenciaron entre pipeta y el hidrómetro sin destrucción de la materia orgánica. Norambuena *et al.* (2002), Beretta *et al.* (2014) y Manna *et al.* (2016) coinciden en que la sobrestimación de la fracción arena aplicando la técnica del hidrómetro obedece al aporte de microagregados (pseudo arenas) que no se dispersan con este método.

Para los suelos con materia orgánica menor a 2,8 % también se encontraron diferencias significativas en arcilla y limo. Mediante el método del hidrómetro sin destrucción de la materia orgánica se determinó un 35 % menos de arcilla y 15 % más de limo con respecto a los otros 2 métodos. Los contenidos de A+L y arena fueron similares entre los 3 métodos.

En general se infiere que en suelos con mayor contenido de materia orgánica el método del hidrómetro sin destrucción de la materia orgánica subestima arcillas debido a que no detecta la arcilla en agregados de tamaño limo, y en consecuencia sobreestima el contenido de limos. De acuerdo a

nuestros resultados, en los suelos con materia orgánica mayor o igual a 2,8 % no se recomendaría utilizar el método del hidrómetro sin destrucción de la materia orgánica para cuantificar las fracciones granulométricas.

En suelos con materia orgánica menor a 2,8 % también se encontró subestimación de arcilla, y sobreestimación de limo, pero los contenidos de A+L y arena fueron similares entre los 3 métodos. Por lo tanto en suelos con bajos contenidos de materia orgánica ( $< 2,8 \%$ ) el método del hidrómetro sin destrucción de la materia orgánica no sería apropiado para conocer el valor absoluto de arcilla y limo, pero resultaría correcto utilizar el contenido de A+L o arena, especialmente cuando se utiliza para calcular el índice que relaciona la materia orgánica total con el contenido de arcilla y limo (Quiroga *et al.*, 2006).

En las Tablas 10.3, 10.4 y 10.5 se presentan los contenidos de las fracciones granulométricas obtenidos con los 3 métodos considerados, para 3 estratos del perfil: 0-6, 17-22 y 40-45 cm. Para los primeros 6 cm de profundidad (Tabla 10.3), el contenido de arcilla obtenido por medio de la pipeta fue similar al obtenido mediante el hidrómetro con destrucción de la materia orgánica, mientras que el hidrómetro sin destrucción de la materia orgánica resultó en un valor considerablemente menor (61%). En relación al limo, los valores fueron similares y no se hallaron diferencias estadísticas significativas. Con respecto a los contenidos de A+L se registraron diferencias significativas, los métodos de pipeta e hidrómetro con destrucción de la materia orgánica pre-

Tabla 10.3. Contenido porcentual de fracciones granulométricas a 0-6 cm de profundidad mediante pipeta e hidrómetro con y sin destrucción de la materia orgánica. MO: Materia orgánica, A+L: arcilla + limo, F: Textura franco, FA: Textura franco arenoso

Método	Destrucción					
	de MO	Arcilla	Limo	A+L	Arena	Textura
Pipeta de Robinson	Si	15,5 A	33,6 A	49,1 A	50,9 B	F
Hidrómetro de Bouyoucos	Si	15,1 A	30,7 A	45,8 A	54,2 B	F
Hidrómetro de Bouyoucos	No	6 B	32,4 A	38,4 B	61,6 A	FA

Letras distintas indican diferencias estadísticas significativas ( $p < 0,05$ ) en la misma fracción granulométrica entre los distintos métodos.

Tabla 10.4. Contenido porcentual de fracciones granulométricas a 17-22 cm de profundidad mediante pipeta e hidrómetro con y sin destrucción de la materia orgánica. MO: Materia orgánica, A+L: arcilla + limo, FA: Textura franco arenoso

Método	Destrucción					
	de MO	Arcilla	Limo	A+L	Arena	Textura
Pipeta de Robinson	Si	11,9 A	34,1 A	46 A	54 A	FA
Hidrómetro de Bouyoucos	Si	11,0 A	34,8 A	45,8 A	54,2 A	FA
Hidrómetro de Bouyoucos	No	5,1 B	35 A	40,1 A	59,9 A	FA

Letras distintas indican diferencias estadísticas significativas ( $p < 0,05$ ) en la misma fracción granulométrica entre los distintos métodos.

Tabla 10.5. Contenido porcentual de fracciones granulométricas a 40-45 cm de profundidad mediante pipeta e hidrómetro con y sin destrucción de la materia orgánica. MO: Materia orgánica, A+L: arcilla + limo, FA: Textura franco arenoso

Método	Destrucción					
	de MO	Arcilla	Limo	A+L	Arena	Textura
Pipeta de Robinson	Si	9,1 A	38 A	47,1 A	52,9 A	FA
Hidrómetro de Bouyoucos	Si	7,4 B	36,5 A	43,9 A	56,1 A	FA
Hidrómetro de Bouyoucos	No	3,3 C	36,6 A	39,9 A	60,1 A	FA

Letras distintas indican diferencias estadísticas significativas ( $p < 0,05$ ) en la misma fracción granulométrica entre los distintos métodos.

sentaron similar valor, en cambio el contenido de A+L hallado mediante Bouyoucos sin destrucción de la materia orgánica fue un 22 % menor con respecto a pipeta. La proporción de arena fue significativamente menor (20 %) mediante el método de la pipeta con respecto al hidrómetro sin destrucción de la materia orgánica.

A los 17 y a los 40 cm de profundidad (Tabla 10.4 y Tabla 10.5 respectivamente) también los contenidos de arcilla que se obtuvieron por medio del hidrómetro sin destrucción de la materia orgánica fueron significativamente menores con respecto a los otros métodos. En cambio los datos de limo, A+L y arena fueron similares entre si y no presentaron diferencias significativas entre métodos.

Al comparar los resultados de las regresiones entre el método de la pipeta y el método del hidró-

metro sin destrucción de la materia orgánica para 0-20 cm de profundidad con respecto a las distintas fracciones granulométricas, se puede apreciar que en términos generales, ambos métodos mantuvieron una tendencia similar y los coeficientes de determinación ( $R^2$ ) fueron aceptables (Figura 10.2). Todas las regresiones fueron significativas ( $\alpha=0,05$ ).

Agrupando los suelos en relación a los contenidos de materia orgánica, tal cual se presentó en la Tabla 10.2, los resultados de nuestro estudio permitirían afirmar que para los suelos francos y franco-arenosos de la Región Semiárida Pampeana con valores inferiores a 2,8 % materia orgánica se recomendaría realizar el método de la pipeta. Si no se cuenta con el instrumental para el desarrollo de dicho método, se podría emplear el método del hidrómetro sin destrucción de la materia orgánica, pero ajustando para cada fracción granulométrica

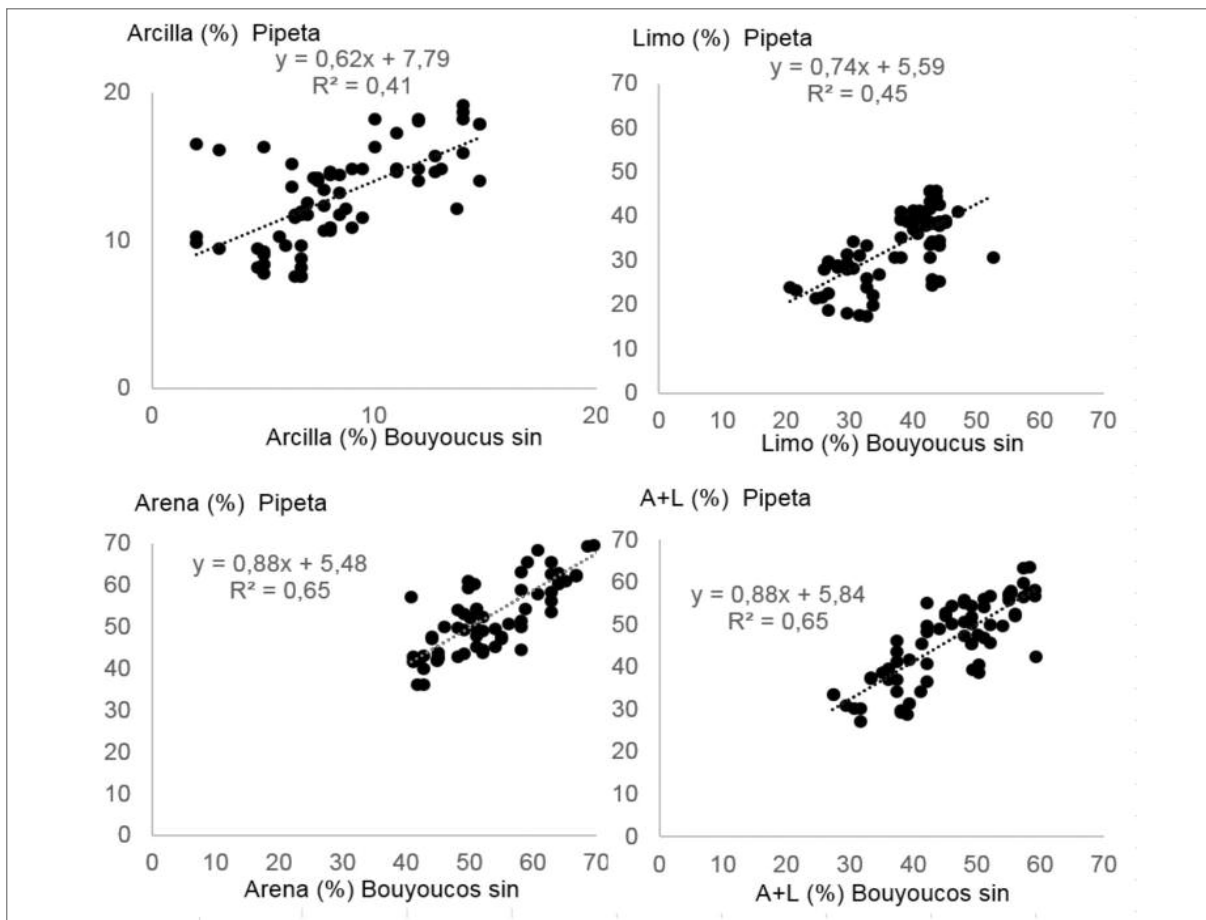


Figura 10.2. Contenido de a) arcilla, b) limo, c) arena, d) arcilla+limo (A+L) obtenida mediante el método de pipeta y del hidrómetro sin destrucción de la materia orgánica a 0-20 cm de profundidad.

las ecuaciones que se detallan a continuación:

Arcilla pipeta: $0,68 \times \text{arcilla}_{\text{Bouyoucos sin destrucción MO}} + 5,44$	$R^2: 0,64$
Limo pipeta: $0,59 \times \text{limo}_{\text{Bouyoucos sin destrucción MO}} + 9,32$	$R^2: 0,41$
Arena pipeta: $0,76 \times \text{arena}_{\text{Bouyoucos sin destrucción MO}} + 14$	$R^2: 0,65$
A+L pipeta: $0,76 \times \text{A+L}_{\text{Bouyoucos sin destrucción MO}} + 9,30$	$R^2: 0,65$

mayores a 2,8 %. Las siguientes ecuaciones ilustran la relación entre ambos métodos:

Arcilla pipeta: $0,69 \times \text{arcilla}_{\text{Bouyoucos con destrucción MO}} + 5,72$	$R^2: 0,52$
Limo pipeta: $0,58 \times \text{limo}_{\text{Bouyoucos con destrucción MO}} + 18,32$	$R^2: 0,59$
Arena pipeta: $0,55 \times \text{arena}_{\text{Bouyoucos con destrucción MO}} + 17,45$	$R^2: 0,63$
A+L pipeta: $0,55 \times \text{A+L}_{\text{Bouyoucos con destrucción MO}} + 27,05$	$R^2: 0,63$

Sin embargo, en los suelos con mayor contenido de materia orgánica, las regresiones entre los métodos de pipeta e hidrómetro sin destrucción de la materia orgánica fueron bajas, (excepto para los contenidos de A+L), por lo tanto se procedió a relacionar el método de la pipeta con el método del hidrómetro con destrucción de la materia orgánica. Los resultados muestran que el ajuste, a pesar de ser significativo, no tendría una adecuada precisión para estimar arcilla y limo, por lo que se recomienda utilizar el método de la pipeta en suelos franco y franco arenoso con contenidos de materia orgánica

Ecuación que ilustra la relación entre pipeta e hidrómetro sin destrucción de la materia orgánica para A+L:

$$\text{A+L pipeta: } 0,62 \times \text{A+L}_{\text{Bouyoucos sin destrucción MO}} + 24,73 \quad R^2: 0,64$$

En la Figura 10.3 se relacionan los contenidos de A+L obtenidos mediante el método de la pipeta y del hidrómetro sin destrucción de la materia orgánica. En las tres profundidades evaluadas: a) 0-6, b) 17-22 y c) 40-45 cm las relaciones fueron significativas y tuvieron un ajuste aceptable.



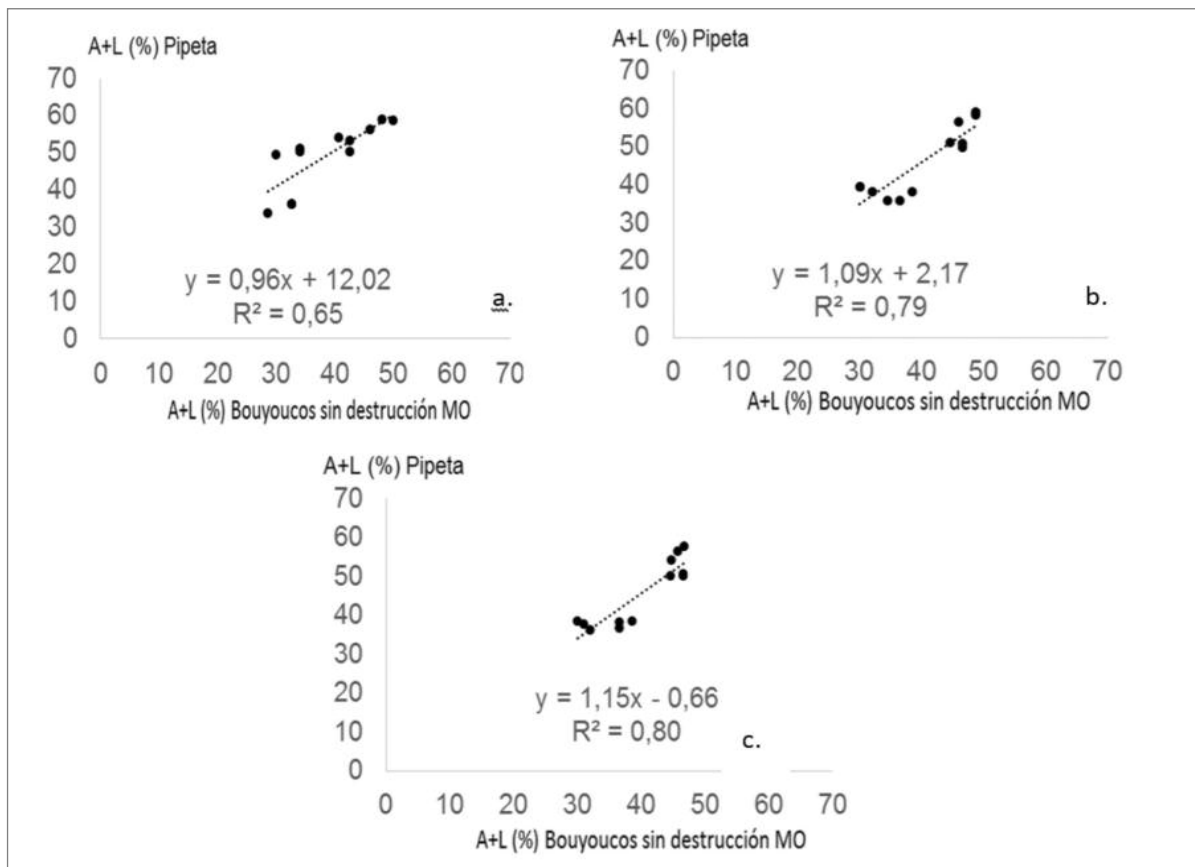


Figura 10.3. Arcilla+ limo (A+L) obtenida con pipeta e hidrómetro sin destrucción de la materia orgánica. a) 0-6 cm de profundidad, b) 17-22 cm de profundidad y c) 40-45 cm de profundidad.

## CONCLUSIONES

Los valores de las distintas fracciones granulométricas variaron en función del método de determinación utilizado. En general, para el suelo a 0-20 cm de profundidad, tanto con el método de la pipeta de Robinson como con el hidrómetro de Bouyoucos con destrucción de la materia orgánica se obtuvieron similares contenidos de arcilla y limo, en cambio el contenido hallado con el hidrómetro de Bouyoucos sin destrucción de la MO fue menor.

En la determinación conjunta de los contenidos de A+L no se registraron diferencias entre las técnicas cuando los suelos presentaron contenidos de materia orgánica inferiores a 2,8 %. Sin embargo en Ustoles francos a franco-arenosos con contenidos de materia orgánica superior a 2,8% no sería aconsejable utilizar Bouyoucos sin destrucción de materia orgánica.

## BIBLIOGRAFÍA

- Beretta, A; A Silbermann; L Paladino; D Torres; D Bassahun; R Musselli & A García-Lamohte. 2014. Soil texture analyses using a hydrometer: modification of the Bouyoucos method. Cien. Inv. Agr. 41(2): 263-271.
- Bouyoucos, GJ. 1936. Directions for making mechanical analysis of soils by the hydrometer method. Soil Sci. 42:225-229.
- Day, P. 1965. Particle fractionation and particle size analysis. Part 1. In: Black, C. A. (ed.). Methods of soil analysis. ASA. Madison, Wisconsin. pp 565-566.
- Di Rienzo, J; F Casanoves; M Balzarini, L Gonzalez, M Tablada & C Robledo. 2013. Infostat - Software estadístico. Universidad Nacional de Córdoba, Argentina
- Fernández, R; A Quiroga; C Álvarez; C Lobartini & E Noellemeyer. 2016. Valores umbrales de algunos indicadores de calidad de suelos en molisoles de la región semiárida pampeana. Ciencia del Suelo. 34: 279-292.
- Funaro, D. 2007. Efecto del régimen hídrico y calidad de los suelos sobre el rendimiento y respuesta a la fertilización

nitrogenada de girasol en la Región Semiárida Pampeana. Tesis Magíster en Ciencias Agrarias. UNSur.

- Gabriels, D & D Lobo. 2006. Métodos para determinar granulometría y densidad aparente del suelo. *Venesuelos*. 14:37-48.
- Gee, G & J Bauder. 1986. Particle size analysis. Part 1. In: Klute, A. (ed.). *Methods of soil analysis*. ASA. Madison, Wisconsin, pp 383-409.
- Manna, L; C Rostagno; C Buduba; J Irisarri & A Navas. 2016. Determinaciones de granulometría en suelos volcánicos: comparación entre distintos métodos analíticos. *Ciencia del Suelo*. 32: 355-364.
- Mikutta, R; M Kleber; K Kaiser & R Jahn R. 2005. Organic matter removal from soil using hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, and disodium peroxodisulfate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69:120-135.
- Norambuena, P; W Luzio & W Vera. 2002. Comparación entre los métodos de la pipeta y bouyoucos y su relación con la retención de agua en ocho suelos de la zona altiplánica de la provincia de Parinacota, Chile. *Agricultura Técnica*. 62(1). <http://dx.doi.org/10.4067/S0365-28072002000100015>.
- Quiroga, A; D Buschiazzo & N Peinemann. 1996. Soil organic matter particle size fraction in soils of the semiarid argentinian pampas. *Soil Science*. 161.
- Quiroga, A; D Funaro; E Noellemeyer & N Peinemann. 2006. Barley yield response to soil organic matter and texture in the Pampas of Argentina. *Soil Till. Res.* 90: 63-68.
- Quiroga, A; A Oderiz; M Uhaldegaray; C Alvarez; E Scherger; R Fernández & I Frasier. 2016. Influencia del manejo sobre indicadores físico-hídricos de compactación de suelos. XXV Congreso de suelos de la AACCS. Río Cuarto, Córdoba.
- Steinhardt, G; D Franzmeier & S Valentine. 1980. Effects of hydrogen peroxide pretreatment on particle-size analysis (soil samples). *Proc. Indiana Acad. Sci.* 90: 428-434.
- USDA-NRCS. 2014. Soil Survey Field and Laboratory Methods Manual. Soil Survey Investigations Report Nº 51, Version 2.