

Comparación de dos métodos analíticos para la determinación de carbonatos en suelos

José Alberto De la Fé-Isaac¹, René Nivardo Barbosa-García¹, Grethel L. Sieiro-Miranda¹
y Ángel Daniel De la Fé-Isaac²

1. Instituto de Investigaciones de la Caña de Azúcar (INICA), Carretera a CUJAE, km 1½, Boyeros. La Habana, Cuba.

* jose.delafe@inicascazucuba.cu

2. Centro Universitario Municipal de Palma Soriano, Universidad de Oriente, Calle Martí, esquina Céspedes, Palma Soriano, Santiago de Cuba.

RESUMEN

Este trabajo se realizó con el objetivo de comparar y evaluar los resultados obtenidos por dos métodos de determinación de carbonatos en suelos (titrimétrico y calcimétrico), para identificar el más adecuado para su uso en suelos cultivados con caña de azúcar. Fueron analizadas 61 muestras de suelo, pertenecientes a unidades cañeras de las provincias de Santiago de Cuba (20), Guantánamo (20), Las Tunas (12) y Granma (8), y el patrón interno del Laboratorio Regional de Análisis Químicos de Suelo, Agua y Tejido Vegetal de la Estación Territorial de Investigaciones de la Caña de Azúcar (ETICA) Oriente-Sur. El análisis estadístico indicó que hay una fuerte correlación entre ambos métodos ($r = 0.9981$); además, no hubo diferencias estadísticamente significativas, entre las medias de ambos procedimientos. El uso del calcímetro presenta ciertas ventajas con respecto a la titulación, como el ahorro de reactivos y la rapidez con que se puede realizar el análisis; no obstante, se puede determinar el porcentaje de carbonatos indistintamente, con el método titrimétrico o el calcimétrico.

Palabras clave: calcímetro, carbonato de calcio, correlación, valoración.

ABSTRACT

This work was carried out with the objective of comparing and evaluating the results obtained by two methods of determining carbonates in soils (titrimetric and calcimetric), to identify the most suitable for use in soils cultivated with sugarcane. Sixty-one soil samples from sugarcane farms of Santiago de Cuba (20), Guantánamo (20), Las Tunas (12) and Granma (8) provinces were analyzed, and the internal standard of the Regional Laboratory for Chemical Analysis of Soil, Water and Plant Tissue of the Oriente – Sur Territorial Station for Sugarcane Research. Statistical analysis indicated that there is a strong correlation between both methods ($r = 0.9981$), besides there are no statistically significant differences between the means of both procedures. The use of the calcimeter has certain advantages with respect to titration, such as saving reagents and speed, however, the percentage of carbonates can be determined indistinctly with the use of the titrimetric method or by the calcimetric method.

Key words: calcimeter, calcium carbonate, correlation, titration.

INTRODUCCIÓN

Los carbonatos son comunes en muchos suelos del mundo, especialmente en suelos áridos, semiáridos y subhúmedos. La calcita de magnesio [$\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y\text{CO}_3$], la dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], y la calcita (CaCO_3) son los minerales de carbonato más comunes; esta última es la forma dominante

en el suelo (1). En Cuba, el 58.86 % del área cañera cultivada se concentra en tres grupos agro-productivos, que presentan carbonatos (ferralitizados cálcicos, fersialitizados cálcicos y sialitizados cálcicos) (2).

El aumento de CaCO_3 en el suelo, generalmente conduce a problemas relacionados con la fertilización y la disponibilidad de nutrientes. La superficie de carbonato activo puede adsorber nutrientes vegetales esenciales, e influir negativamente en su disponibilidad para las plantas; por ejemplo, la clorosis por deficiencia de hierro en plantas ha sido atribuida a la interacción de hierro y HCO_3^- en suelos calcáreos (3). Estos ejercen un efecto importante sobre las propiedades químicas de los suelos calcificados, como la inmovilización de fósforo, debido a la fijación química de entre el 70 % y el 90 % del fertilizante fosfórico aplicado al suelo (4).

En el Laboratorio Regional de Análisis Químicos de Suelo, Agua y Tejido Vegetal, de la Estación Territorial de Investigaciones de la Caña de Azúcar (ETICA) Oriente–Sur, se determinan los carbonatos por disolución con ácido clorhídrico y se valora el ácido remanente con hidróxido de sodio; sin embargo, la identificación de otros métodos de determinación de estos compuestos permitiría realizar mayor cantidad de determinaciones en menor tiempo.

El objetivo de este estudio fue comparar y evaluar dos métodos de medición de carbonato del suelo (calcimétrico y titrimétrico), para identificar el más adecuado en suelos cultivados con caña de azúcar.

MATERIALES Y MÉTODOS

El trabajo se desarrolló en el Laboratorio Regional de Análisis Químicos de Suelo, Agua y Tejido Vegetal de la ETICA Oriente–Sur, en el mes de julio de 2020. Se analizaron 61 muestras de suelo que se encontraban custodiadas en el almacén de muestras del laboratorio: 60 pertenecientes al Servicio de Recomendaciones de Fertilizantes y Enmiendas (tabla 1), y el patrón interno del laboratorio. Se replicó el 10 % de estas.

Tabla 1. Tipo de suelo y origen de las muestras analizadas

Provincia	No. de muestras	Tipo de suelo*
Santiago de Cuba	4	Aluvial poco diferenciado
Santiago de Cuba	2	Oscuro plástico no gleyzado gris amarillento
Santiago de Cuba	7	Oscuro plástico gleyzado gris amarillento
Santiago de Cuba	7	Pardo con carbonatos típico
Guantánamo	20	Pardo con carbonatos
Las Tunas	1	Fersialítico pardo rojizo
Las Tunas	11	Pardo con carbonatos
Granma	8	Oscuro plástico gleyzoso

*Clasificación según Hernández et al. (5).

Método titrimétrico (valoración por retroceso)

Se realizó de acuerdo con el Manual de Procedimientos Metodológicos de los Laboratorios de Análisis de Suelo, Agua y Tejido Vegetal de la Estación Territorial del Instituto de Investigaciones de la Caña de Azúcar (INICA) (6). Se pesó 1.00 g de suelo en un vaso de precipitado de 150 mL, se añadieron 50 mL de HCl 0.5 mol L^{-1} y se dejó en reposo hasta el día siguiente. Se filtró y se tomó una alícuota de 10 mL, se adicionaron dos gotas de Fenolftaleína 1 % y realizó la valoración con NaOH 0.5 mol L^{-1} hasta lograr un color rosado. El resultado se expresó como porcentaje CaCO_3 , para establecer comparaciones entre los métodos, según la ecuación 1.

$$\% \text{CaCO}_3 = \% \text{CO}_3^{2-} \times 1.7$$

Ec.1

Método calcimétrico (método de Scheibler)

Se realizó de acuerdo con el Manual de Operaciones del Calcímetro (Eijkelkamp, Países Bajos) (7). Antes de efectuar el análisis se hizo una prueba cualitativa de carbonatos a una porción de muestra con HCl 10 %. El contenido de carbonatos se estimó por el tiempo que duró el burbujeo. En correspondencia con estos estimados, se determinó la cantidad de muestra necesaria para cada análisis (tabla 2).

Tabla 2. Estimación de carbonatos en suelos tras reaccionar con HCl 10 %

Intensidad de la efervescencia	Contenido de carbonato (g kg ⁻¹)	Masa de la porción de ensayo (g)
Ninguno o solo limitado	< 20	10
Claro, pero por poco tiempo	20 - 80	5
Fuerte, durante mucho tiempo	80 - 160	2.5
Muy fuerte, durante mucho tiempo	> 160	≤ 1

Se transfirió la cantidad adecuada de cada muestra a un Erlenmeyer de 250 mL y se le adicionaron 20 mL de agua destilada. Se colocó el Erlenmeyer con la muestra en el calcímetro y se ubicó dentro de este un tubo de ensayo pequeño, con 7 mL de HCl 4 mol L⁻¹, con la ayuda de unas pinzas. Se colocó el tapón de cada recipiente de reacción con cuidado de no derramar ácido sobre la muestra, y se llevó la llave a la posición de medición. Al inclinar el recipiente de reacción, el ácido clorhídrico fluyó desde el tubo de ensayo sobre el material para analizar y se inició la reacción. El gas producido redujo el nivel del líquido en la bureta y, cuando el volumen se mantuvo estable, se anotó este como el volumen de CO₂ producido. El resultado se expresó como porcentaje de CaCO₃, para establecer comparaciones entre los métodos, según la ecuación 2.

$$\% \text{CaCO}_3 = W \text{CaCO}_3 (\text{g kg}^{-1}) / 10$$

Ec.2

Se realizó un análisis de regresión lineal simple y prueba t de Student, para comparar las medias con ayuda del programa estadístico STATISTICA v.8, para estudiar la relación entre ambos métodos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvieron los estadígrafos básicos, a partir del análisis exploratorio de las mediciones obtenidas por ambos métodos (tabla 3). Los suelos estudiados presentaron una concentración variable de carbonatos.

Tabla 3. Estadísticos básicos para los métodos de determinación de carbonato evaluados

Método	N	Media	SD	Min	Max	Mediana	CV	SE
Calcimétrico	67	19.67	20.77	0.00	61.00	11.00	105.61	2.54
Titrimétrico	67	19.58	17.86	1.14	55.29	13.11	91.25	2.18

SD = desviación estándar. CV = coeficiente de variación. SE = error estándar.

El análisis estadístico indicó que hay una fuerte correlación entre los dos métodos ($r = 0.9981$) para un nivel de confianza del 99 % (figura 1).

La ecuación de regresión entre ambos métodos (Titrimétrico = $0.8582 \times \text{Calcimétrico} + 2.6925$) indica que el método titrimétrico muestra un ligero aumento en los valores obtenidos, con respecto al método calcimétrico. Esta tendencia fue observada anteriormente por otros autores, al comparar

dichos procedimientos (8, 9). Por otra parte, se realizó una prueba de comparación de medias para comprobar la significación de este incremento (tabla 4).

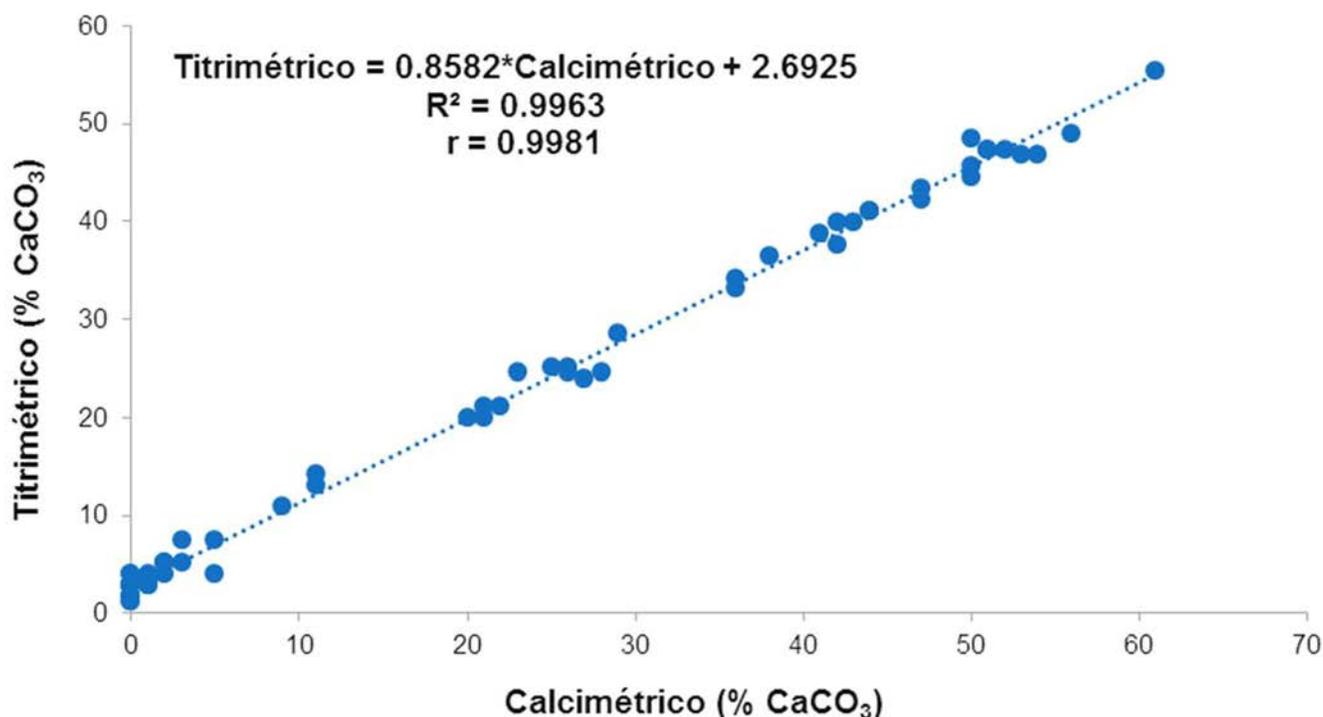


Figura 1. Relación entre los contenidos de carbonatos, determinados por los métodos calcimétrico y titrimétrico.

Tabla 4. Comparación entre los métodos calcimétrico y titrimétrico (Prueba t para muestras independientes, n = 67)

Variable	Valor
Media (Calcimétrico)	19.67
Media (Titrimétrico)	19.58
t-valor	0.0287
grados de libertad	132
p	≥ 0.05
SD (Calcimétrico)	20.77
SD (Titrimétrico)	17.86
F-ratio	1.3497
p	≥ 0.05

SD = desviación estándar

El p – valor, tanto de la prueba t para la comparación de medias, y la prueba – F, para comparar la varianza de los dos métodos, fue superior a 0.05, lo cual indica que no existen diferencias estadísticamente significativas, entre las medias ni las desviaciones estándar de ambos procedimientos, para un nivel de confianza del 95 %. Estos resultados demuestran que se puede determinar el porcentaje de carbonatos en muestras de suelo indistintamente, con el método titrimétrico, utilizado en el laboratorio; o, por el método calcimétrico evaluado.

El uso del calcímetro implica un consumo de HCl ligeramente superior al utilizado en la valoración, la tabla 5 muestra una comparación entre los reactivos utilizados por ambos métodos. A excepción del carbonato de calcio, utilizado en la calibración del calcímetro, no es necesario ningún reactivo adicional por esta vía. El método titrimétrico utiliza una solución de NaOH y un indicador ácido – base para determinar el HCl remanente; además, usa papel de filtro para separar el suelo de la solución a analizar.

El método calcimétrico presenta la ventaja de ser más rápido, se necesita un solo día para realizar la determinación, mientras que el método titrimétrico necesita un día para completar la reacción y otro para realizar la determinación. El uso del calcímetro genera residuales con un nivel alto de acidez, que necesitan ser neutralizados antes de desecharse. No sucede igual con la valoración, pues la titulación del ácido remanente genera residuales que pueden ser desechados sin problemas.

Tabla 5. Reactivos utilizados por ambos métodos
(calculado para 100 determinaciones)

Reactivo	Calcimétrico	Titrimétrico
HCl concentrado (mL)	238	213
Hidróxido de sodio (g)	-	100
Carbonato de calcio (g)	0.6	-
Biftalato de potasio (g)	-	10
Fenolftaleína (g)	-	0.25
Carbonato de sodio (g)	2	2
Anaranjado de metilo (g)	0.1	0.1

CONCLUSIONES

1. No existen diferencias significativas entre los dos métodos de evaluación comparados. Existe una alta correlación lineal entre ambos.
2. El método calcimétrico presenta ventajas con respecto al titrimétrico, ya que permite realizar mayor cantidad de determinaciones en menor tiempo, con ahorro de reactivos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lal, R. Encyclopedia of soil science. 3rd Edition. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press. 2016.
2. Ascanio, O. y Sulroca, F. Nuevo agrupamiento Agroproductivo de los suelos cañeros de Cuba. En: Archivo del Grupo Suelos y Agroquímica. Instituto de Investigaciones de la Caña de Azúcar. 35 pp. 1986.
3. Inskeep, W.P. and Bloom, P.R. Soil chemical factors associated with soybean chlorosis in Calciaquolls of western Minnesota. *Agronomy Journal*. 79: 779-786. 1987.
4. Havlin, J. L., Beaton, J. D., Tisdale, S. I. and Nelson, W. L. *Soil Fertility and Fertilizers*. 7th Edition. Singapore City: Pearson Education Inc. 2007.
5. Hernández, A.; Pérez, J.M.; Bosch, D.; Rivero, L. Nueva Versión de Clasificación Genética de los Suelos de Cuba. La Habana, Cuba: AGRINFOR. 64 pp. 1999.
6. INICA. Manual de procedimientos para los laboratorios de suelo y agua. La Habana. 176 pp. 1990.
7. Eijkelkamp. Eijkelkamp Soil & Water Calcimeter Manual. 2018. < Disponible en: www.eijkelkamp.com> [junio de 2020].
8. Maulood, P. M., Esmail, A. O., Dohuki, M. S. S., Darwesh, D. A. Comparison between Calcimetric and Titrimetric Methods for Calcium Carbonate Determination. *Open Journal of Soil Science*. 2: 263-268. 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.4236/ojss.2012.23031>.
9. Jabbar, K.K. Method for Estimation of Calcium Carbonate in Soils from Iraq. *International Journal of Environment*. 1: 9-19. 2013.