

Estudio sobre la aplicabilidad del método volumétrico de determinación rápida de la materia orgánica de los suelos de A. Walkley e I. Armstrong Black a las Investigaciones Agrológicas en nuestro país (1).

Ing. Agr. R. CONSTANCIO LAZARO

Trabajo realizado en la cátedra de Agricultura. Síntesis de la Contribución presentada a las "Sesiones Químicas Rioplatenses" realizadas del 12 al 14 de Diciembre ppdo. en Montevideo.

Antecedentes de la investigación realizada.

En un trabajo del Ing. Agr. Jorge Spangenberg titulado "Método volumétrico de A. Walkley e I. Armstrong Black para la determinación rápida de la materia orgánica de los suelos (Humus)", trabajo publicado en el Archivo Fitotécnico del Uruguay (volumen 2, año 1937), se estudió detalladamente las ventajas y desventajas del método en cuestión, comparativamente al método rápido utilizado en aquel entonces en investigaciones fito-agrológicas para la determinación de la materia orgánica de los suelos (método gravimétrico de oxidación por vía húmeda y en caliente de la materia orgánica de las tierras), llegando su autor a la conclusión de que el método estudiado puede suplantar con grandes ventajas al utilizado hasta esa época, por lo que aconseja la adopción generalizada del mismo, para esa clase de estudios.

Posteriormente analizando tierras de campo bruto, otros técnicos hallaron que para tenores húmicos que se extendían de 30 a más de 100 ‰ (ocho pares de observaciones), la regresión se apartaba algo de la determinada por el Ing. Agr. Jorge Spangenberg, pero las observaciones no tuvieron carácter definitivo y se limitaron sólo a transformar muy contados análisis de altos tenores húmicos a los valores obtenidos por el método de Walkley y Armstrong Black.

Como se vé, en el trabajo efectuado por el Ing. Agr. Jorge Spangenberg la regresión lineal obtenida fué:

(1) Agradezco al Ing. Jorge Spangenberg su colaboración para la realización del presente trabajo.

$$y = 4.8818 + 0.9636 x$$

y de:

(para las 30 tierras analizadas correspondientes a los Semilleros de Multiplicación).

$$y = 6.7317 + 0.9507 x$$

(para las tierras del ensayo parcelario realizado en el Instituto Fitotécnico y Semillero Nacional "La Estanzuela").

mientras en el caso mencionado se obtuvo el siguiente valor para la regresión lineal:

$$y = 12.88 + 1.1318 x$$

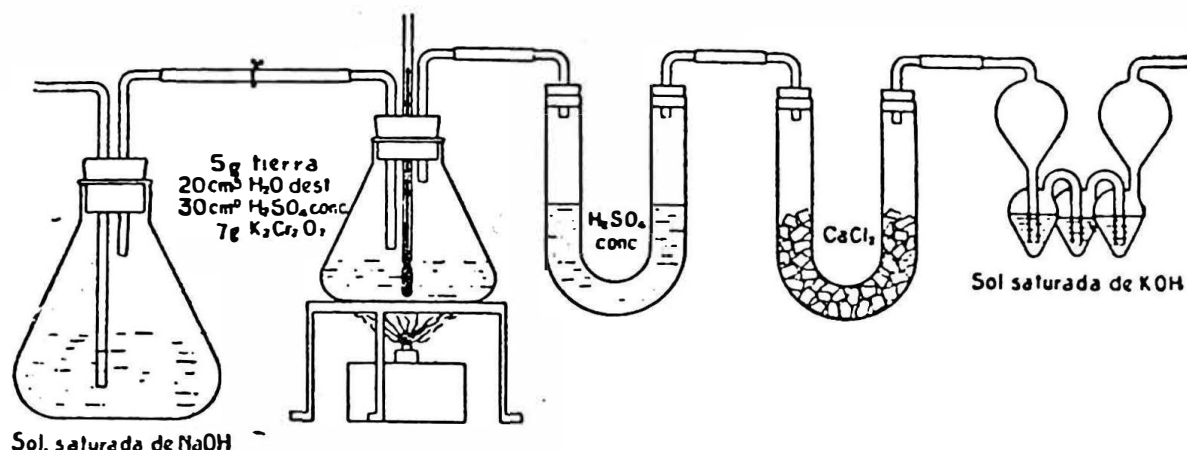
(Muestras de tierras analizadas comparativamente, por los dos métodos, por los Ings. Agrs. Luis A. Montedónico, Carlos A. Fynn y Furio O. Vedani).

Basta comparar estas regresiones lineales representativas de la concordancia obtenida por ambos métodos, para apreciar que existen discrepancias en su valor y en el coeficiente angular.

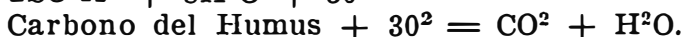
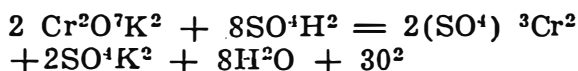
TECNICA ANALITICA DE LOS METODOS UTILIZADOS PARA LA DETERMINACION CUANTITATIVA DE LA MATERIA ORGANICA DE LOS SUELOS EXPRESADA EN HUMUS.

Método gravimétrico por oxidación en caliente por vía húmeda (Ver esquema del aparato utilizado)..

Se pesan 5 gramos de tierra desecada al aire y se echan en un balón Erlenmayer de 200 o 250 cc. de capacidad, agregándose luego 20 cc. de agua destilada y 30 cc. de ácido sulfúrico puro. Se pone a enfriar y se desaloja el CO_2 de los carbonatos por medio de repetidas aspiraciones con una perilla de goma. Luego se agregan 7 gramos de bicromato de potasio puro en polvo y se tapa el balón con su tapón correspondiente. Se parafinan todas las uniones y el tapón cuidadosamente para evitar pérdidas. Se cierra la llave que va al frasco lavador y se calienta hasta 95° en forma tal que se llegue a esta temperatura en más o menos 20 minutos. Los gases producidos por el calentamiento pasan por dos tubos en "U", conteniendo el primero H_2SO_4 concentrado, y el segundo con CaCl_2 , con objeto de eliminar los vapores de agua. La reacción que se produce en el balón es la siguiente:



Aparato empleado para la determinación de humus por el procedimiento gravimétrico corriente.



El anhídrido carbónico desecado se recoge en un tubo Geissler que contiene una solución saturada de KOH. Una vez que se ha alcanzado la temperatura de 95° C. se retira el mechero y se deja enfriar hasta que se observe la formación de un vacío. Se abre luego la llave de comunicación entre el balón Erlenmeyer y el frasco lavador y se procede a hacer pasar una corriente de aire exenta de anhídrido carbónico, conectando una bomba de vacío al extremo libre del tubo Geissler. Se hace pasar esta corriente para arrastrar el anhídrido carbónico que queda en el balón Erlenmeyer. Luego de hacer pasar un volumen de aire igual a más o menos 3 veces el del balón Erlenmeyer, se cierra la llave que va al frasco lavador y se pesa el tubo Geissler. Se anota la pesada y se procede en igual forma a la indicada, hasta obtener constancia de peso. El aumento registrado en el tubo Geissler multiplicado por el factor 94,20 nos da el pormilaje de humus contenido en la muestra de tierra desecada al aire.

METODO WALKLEY Y BLACK

Soluciones que se utilizan.

1. Solución normal de bicromato de potasio en agua destilada. Para preparar ésta se pesan exactamente en una balanza de precisión 49,033 gramos de bicromato de potasio

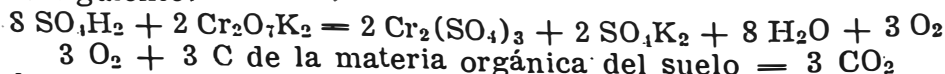
purísimo y se disuelven en agua destilada en un matraz aforado hasta 1 litro exactamente.

2. Solución 0,4 normal de sulfato amónico ferroso. Se pesan 160 gramos de sulfato amónico ferroso purísimo ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) en una balanza común y se disuelven en 800 cc. de agua destilada. Luego se agregan 40 cc. de H_2SO_4 purísimo con el fin de evitar el pasaje del ión ferroso a férrico por oxidación, y se completa con agua destilada hasta el volumen exacto de un litro. El título de esta solución se encuentra por titulación de la misma con la solución normal de bicromato de potasio en presencia de una solución de difenilamina que actúa como indicador.

3. Solución de difenilamina. Se pesan 0,5 gramos de difenilamina purísima y se disuelven en 100 cc. de ácido sulfúrico concentrado purísimo, luego se agregan 20 cc. de agua destilada. Se agita y se deja enfriar, quedando ya pronta la solución para su uso.

Técnica

Se pesa 1 gramo de tierra desecada al aire y pasada por un tamiz de 1 m/m. de malla en una balanza de semi-precisión (2 gramos para suelos de menos de 5 % de materia orgánica expresada en humus y $\frac{1}{2}$ gramo para suelos de más de 60 % de humus). Se vierte la tierra en un matraz Erlenmayer de 350 cc. de capacidad, agregándosele 10 cc. exactamente de la solución normal de bicromato de potasio y luego con una pipeta de seguridad, 20 cc. de H_2SO_4 concentrado purísimo, teniendo cuidado de hacerlo resbalar por las paredes del matraz de modo de arrastrar algún resto de la solución de bicromato de potasio que hubiere quedado adherida a las paredes del mismo. Se agita fuertemente durante un minuto aproximadamente. La reacción que se produce es la siguiente:



luego se enfría y una vez bien fría, se agregan 150 cc. de agua destilada, enfriando nuevamente. Después se agrega 1 cc. de la solución de difenilamina y 5 grs. de fluoruro de sodio purísimo en polvo y se titula con la solución 0,4 normal de sulfato amónico ferroso, dándose por terminada la titulación cuando se produce el virado del azul intenso al verde sucio. Los centímetros cúbicos gastados por 0,4 nos da la cantidad de la solución de bicromato de potasio en exceso. La diferencia entre los 10 cc. de la solución normal de bicromato de potasio empleado y esta cantidad multiplicado por el fac-

tor 6,896 nos da la materia orgánica del suelo expresada en humus en 1000 gramos de tierra desecada al aire.

El contenido en carbono de la materia orgánica de un suelo determinado, se calcula, tomando por base las experiencias realizadas por los distinguidos investigadores creadores del método, donde la recuperación del carbono que se obtiene oscila entre 60 y 86 %, siendo en promedio 76 %, lo que exige que el valor teórico correspondiente a cada cc. de la solución N de bicromato de potasio gastada en la oxidación que es de 3 mg. de carbono haya que multiplicarlo por un factor deducido de esta experimentación, para que la recuperación del carbono sea en promedio en vez del 76 % encontrado, 100 %. Dicho factor es 1,32, por lo tanto 1 cc. de la solución N. de bicromato de potasio gastado, equivale a $1,32 \times 3 = 3.96$ o sea en números redondos 4 mg. de carbono.

EXPERIMENTACION REALIZADA

Como ya dijimos ésta tuvo por objeto aclarar la relación existente entre los valores absolutos registrados por los dos métodos. Como de los resultados de las experiencias ya realizados se desprendía que las mayores divergencias entre estos valores absolutos se registraban para tierras con tenores en materia orgánica expresada en humus, relativamente elevados para los suelos de nuestro país, es que efectuamos el presente estudio sobre 30 muestras de suelos que reunieran esas características. Estas muestras nos fueron cedidas gentilmente por la Comisión Nacional de Estudio del Problema Forrajero y la Cátedra de Agricultura de la Facultad de Agronomía.

Los suelos elegidos se indican en cuadro inserto a continuación.

La distribución de estas tierras de acuerdo a su tenor en humus, tomando por base para esta clasificación las cifras arrojadas por el método gravimétrico de oxidación en caliente por vía húmeda, arroja los siguientes resultados:

Entre 50 % y 60 % de materia orgánica expresada en humus = 7 tierras.

Entre 60 % y 70 % de materia orgánica expresada en humus = 9 tierras.

Entre 70 % y 80 % de materia orgánica expresada en humus = 8 tierras.

Entre 80 % y 90 % de materia orgánica expresada en humus = 3 tierras.

Entre 90 ‰ y 100 ‰ de materia orgánica expresada en humus = 2 tierras.

Entre 100 ‰ y 110‰ de materia orgánica expresada en humus = 1 tierra.

Total: 30 tierras.

La correlación obtenida para estos tenores en materia orgánica expresada en humus por mil partes de tierra seca fué la siguiente: $r^{xy} = 0,8696$ (mucho más del 99 % de seguridad, ya que la requerida para expresar ésta, para ese número de pares de observaciones, es de 0,466). La regresión lineal correspondiente a estos resultados es:

$$y = 5,6294 + 1.1316 x$$

De la observación de las regresiones citadas y teniendo en cuenta que las regresiones calculadas fueron establecidas en las siguientes condiciones:

$y = 12,88 + 1,1318 x$ sobre 8 muestras hasta 100 ‰ de humus.

$y = 6,7317 + 0,9507 x$ con valores de humus hasta 40 ‰ aprox.

$y = 4,8818 + 0,9636 x$ con valores de humus hasta 50 ‰ aprox.

$y = 5,6294 + 1,1316 x$ con valores de humus entre 50 y 110 ‰ (30 muestras).

se deduce que mientras una de ellas fué calculada sobre un número de observaciones insuficiente, las otras lo fueron sobre tenores húmicos bajos y altos respectivamente, por tanto en el deseo de obtener una función que se pudiera generalizar, unificando tales divergencias, se procedió al cálculo de una regresión en la que se incluyeron los datos correspondientes a 113 observaciones, utilizando también los análisis efectuados por el Ing. Jorge Spangenberg. Se obtuvo un valor de:

$$y = -0.41 + 1.1701 x$$

Material numérico correspondiente a las dos series de 113 observaciones referentes a determinaciones de humus realizadas por los métodos Walkley & Black y por oxidación en caliente y por vía húmeda.

Muestras de tierras de diversos Semilleros de Multiplicación

Muestra N.º	Oxidación en caliente y por vía húmeda	Método Walkley & Black
1	53.43	49.65
2	59.10	58.48
3	41.26	51.50
4	44.97	43.18
5	23.86	40.80
6	40.11	45.43
7	36.82	44.57

Muestra N.º	Oxidación en caliente y por vía húmeda	Método Walkley & Black
8	42.78	47.01
9	35.89	42.71
10	35.85	45.13
11	11.91	11.80
12	22.71	26.95
13	34.96	33.61
14	41.52	50.70
15	44.41	54.18
16	49.85	50.69
17	59.11	56.97
18	45.61	54.18
19	49.95	52.53
20	54.68	55.12
21	55.09	53.30
22	54.08	53.97
23	28.40	37.02
24	82.20	82.83
25	3.84	4.09
26	29.80	36.96
27	34.27	42.66
28	88.25	90.54
29	17.43	18.52
30	15.55	15.95
31	22.55	23.30

Muestras de tierras procedentes de un ensayo instalado en La Estanzuela.

Muestra N.º	Oxidación en caliente y por vía húmeda	Método Walkley & Black
1	43.49	43.48
2	42.78	50.53
3	42.38	48.96
4	46.39	51.91
5	38.85	44.12
6	40.05	45.83
7	41.98	45.52
8	44.61	48.91
9	36.03	41.74
10	37.01	41.21
11	40.43	46.59
12	43.45	47.74
13	34.85	40.57
14	35.38	40.39
15	38.18	44.28
16	40.84	45.21
17	34.34	40.05
18	34.82	40.46
19	37.39	41.85
20	36.51	40.33
21	34.29	38.98
22	33.96	36.12
23	34.41	40.81
24	34.60	38.61
25	26.47	39.98
26	33.36	40.27
27	35.19	40.48
28	34.18	39.38
29	37.26	40.11
30	36.17	40.59
31	36.83	29.21
32	34.37	41.40

Muestras cedidas al Ing. Jorge Spangenberg
por el Ing. Carlos Basso Stajano

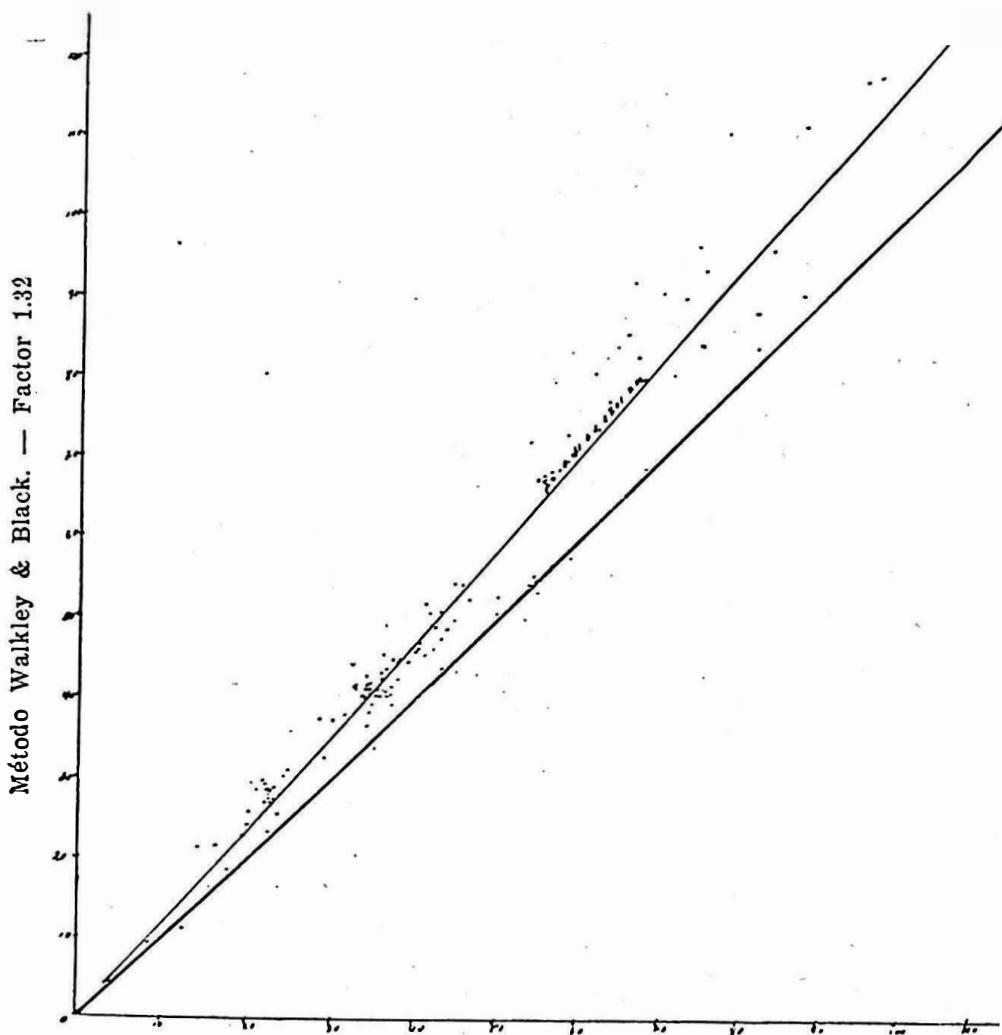
Muestra N.º	Oxidación en caliente y por vía húmeda	Método Walkley & Black
1	28.98	32.63
2	31.41	37.52
3	25.20	30.38
4	8.35	9.09
8	14.33	21.18
9	16.42	20.82
10	19.77	22.32
11	20.17	25.44
12	20.13	24.21
13	21.27	28.15
14	22.59	27.57
15	22.98	28.50
16	22.40	28.08
17	24.29	30.27
18	22.70	27.99
19	22.26	26.63
20	22.75	26.80
21	21.95	28.92
22	20.71	29.05
23	22.52	26.44

Muestras cedidas por la "Comisión Nacional de Estudio del Problema Forrajero" y por la Cátedra de Agricultura que analizamos en dicha cátedra.

Muestra N.º	Oxidación en caliente y por vía húmeda	Método Walkley & Black
40	71.49	80.34
59	65.45	77.27
78	70.21	90.69
98	63.49	77.09
109	59.07	83.66
148	65.80	84.89
154	78.02	110.47
155	55.47	67.28
156	82.17	82.82
157	73.21	89.96
158	54.83	67.25
167	66.47	91.71
171	84.35	96.32
172	66.84	82.50
174	71.91	71.46
175	67.85	68.65
176	64.04	55.05
177	103.16	120.53
178	96.65	118.56
179	67.11	78.31
181	95.20	117.44
182	75.07	84.00
259	75.67	93.75
268	58.61	73.01
270	74.63	96.57
288	54.81	73.65
289	61.74	80.18
293	54.26	71.72
298	56.56	67.88
300	87.58	111.51

La regresión calculada sobre 113 muestras tiene un término aditivo reducidísimo y, en consecuencia, nos indica que ambos métodos dan valores prácticamente iguales para te-

REGRESION DE 113 DETERMINACIONES DE HUMUS REALIZADAS
POR LOS METODOS WALKLEY & BLACK Y POR OXIDACION EN
CALIENTE Y POR VIA HUMEDA



Método gravimétrico por oxidación en caliente y por vía húmeda

nores húmicos muy bajos, apartándose a medida que éstos van en aumento pero manteniendo una proporcionalidad perfectamente determinada.

De esto fácilmente se deduce, que el propósito de sustituir el método gravimétrico por el volumétrico, en virtud de su mayor rapidez y practicidad, impondría la conveniencia de modificar para nuestro medio el factor 1.32 utilizado por Walkley y Black. En efecto, los valores del método volumétri-

co se obtienen multiplicando por 1.32 pero de acuerdo a la regresión (y despreciando el término aditivo — 0.41, también se obtienen multiplicando los datos del análisis gravimétrico por 1.1701, por tanto si planteamos la ecuación,

$$1.1701 x = 1$$

$$x = 0.854628;$$

de donde $1.32 \times 0.854628 = 1.128$, valor que tiene la virtud de mantener invariable la interpretación que acostumbramos a dar a los análisis de humus en nuestras tareas, sin que implique, desde luego, el considerarlo como de mayor exactitud en la recuperación total del carbono, pues para tal fin habría que estudiarlo comparativamente con el método de combustión seca de Liebig, cuya exactitud es indudable.

Conclusiones:

1. Siempre que se requiera en el país, donde existen muy pocas tierras con tenores de materia orgánica expresados en humus superiores a 100 ‰, que el método Walkley y Black arroje guarismos muy similares a los del método de oxidación en caliente por vía húmeda, conviene adoptar para el método Walkley y Black el factor 1,128 en vez del 1,32. O sea que basta multiplicar los cc. de la solución N. de bicromato de potasio gastados por el factor 5.834 en vez de 6.896 (siempre claro está que se haya utilizado para el análisis un gramo de tierra); en caso de emplear $\frac{1}{2}$ o 2 gramos hay que efectuar las correcciones pertinentes para tener el por milaje de materia orgánica expresada en humus contenido en la tierra desecada al aire.
2. En caso que se trate de obtener valores por el método Walkley y Black que condigan con los obtenidos por el método de combustión seca o de Liebig, usado universalmente como método standard comparativo, conviene hasta tanto se realicen mayores experiencias, seguir utilizando el factor 1.32.

BIBLIOGRAFIA

1. Método volumétrico de A. Walkley e I. Armstrong Black, para la determinación rápida de la materia orgánica de los suelos (humus). — Ing. Agr. Jorge Spangenberg, Archivo Fitotécnico del Uruguay, Volumen 2, año 1937.
2. Resultados de los ensayos de suministro de Fosfosal en campos afectados por Osteomalacia. — Ings. Agrs.

Luis A. Montedónico, Carlos A. Fynn y Furio O. Vedani. Revista de la Facultad de Agronomía N.º 18, Montevideo, año 1939.

3. Sobre la determinación cuantitativa de la materia orgánica en suelos. — Ings. Agrs. Emilio F. Paulsen, Edgardo J. Pécora y José Abitbol. Revista de la Facultad de Agronomía y Veterinaria de Buenos Aires, año 1938.
 4. Soil Analysis. — C. Harold Wright. — Second edition. London, 1939.
-