

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA



"Cuantificación del azúfre en la capa arable de 66 calicatas de suelos agrícolas de El Salvador"

TESIS PRESENTADA POR :

Ana Deysi Vielman Arévalo

Candelaria Mercedes López Eguizábal

Haydée García



PREVIA OPCION AL TITULO DE

Licenciatura en Química y Farmacia

1987

T
631.41
V659c



UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR

LICENCIADO LUIS ARGUETA ANTILLON

SECRETARIO GENERAL

LICENCIADO RENE MAURICIO MEJIA MENDEZ

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

DECANO

DOCTORA GRACIELA CHACON GOMEZ

SECRETARIO

DOCTORA AMINTA ACEITUNO DE CAFIE

A S E S O R:

M. Sc. RICARDO ANTONIO BARAHONA

JURADO CALIFICADOR:

DRA. ALBA GLORIA CAÑAS

ING. GLADIS HAYDEE AGUIRRE VIGIL

ING. ARISTIDES FUENTES MERLOS

AGRADECIMIENTO

A NUESTRO ASESOR: M. Sc. RICARDO ANTONIO BARAHONA

Por el apoyo y esmero incondicional que en todo momento nos brindó durante la realización del presente trabajo.

A LOS MIEMBROS INTEGRANTES DEL JURADO CALIFICADOR:

Por su colaboración esmerada a la culminación de nuestra tesis.

A TODAS AQUELLAS PERSONAS:

Que contribuyeron durante el proceso a la realización de esta tesis.

D E D I C A T O R I A

A DIOS TODOPODEROSO:

Por haber permitido vencer todos los obstáculos que se presentaron durante la realización de mi carrera.

A MIS PADRES:

JOSE FELIPE VIELMAN

CONCEPCION AREVALO MATA DE VIELMAN

Con gran amor, gratitud infinita y reconocimiento por sus sacrificios expuestos durante su vida.

EN MEMORIA:

A mi abuelita Concepción V. de Arévalo (Mamá Concha), con mucho cariño y agradecimiento por la ayuda y apoyo que siempre encontré en ella.

A MIS TIOS:

Que de una u otra forma contribuyeron en el alcance de la meta propuesta, especialmente a Rosita Arévalo Mata.

A MIS HERMANOS:

MARINES, MEME, WUIL, DARIO, CLARY, FRANCIS Y
CARLOS ALBERTO

Con mucho amor y agradecimiento.

A MIS SOBRINOS:

Con amor.

A MI SUEGRO:

ARMANDO ZARCO

Con cariño y agradecimiento por el apoyo moral
brindado.

A MI ESPOSO:

JOSE BALTAZAR RUIZ ZARCO

Por el amor, comprensión y apoyo ilimitado que
siempre he encontrado en él.

A MIS HIJOS:

WALTER ARMANDO, FELIPE GUILLERMO Y FATIMA LILENA

Con gran amor, por ser la fuente de inspiración
para la culminación de mi carrera.

A MIS COMPAÑERAS Y AMIGAS:

LIC. MEYBEL SIGRITH PARADA, LIC. CANDY LOPEZ
EGUIZABAL Y LIC. HAYDEE GARCIA DE GONZALES

Con mucho cariño y aprecio, por los momentos felices
y difíciles de nuestra vida estudiantil.

A MIS FAMILIARES Y DEMAS AMIGOS:

Con respeto y cariño, ya que de una u otra forma
colaboraron en mi vida profesional.

DEYSI (LILENA)

D E D I C A T O R I A

A DIOS TODOPODEROSO Y MARIA AUXILIADORA:

Por haberme iluminado y brindado fé para alcanzar
la meta deseada.

A MIS PADRES:

ADAN ROBUSTIANO LOPEZ
MAGDALENA EGUIZABAL DE LOPEZ

Con amor y eterna gratitud por haber orientado mi
vida para lograr coronar mi carrera.

A MI HIJO:

RAFAEL ALEXANDER

Con mucho amor, por ser la fuente que motivó para
llegar al fin de la meta propuesta.

A MIS HERMANOS:

Con cariño y agradecimiento, especialmente a
Fernando.

A MIS TIOS:

Con mucho aprecio y gratitud por el apoyo moral que
siempre encontré.

A MIS FAMILIARES Y AMIGOS:

Por la colaboración que siempre me brindaron.

CANDY

D E D I C A T O R I A

A NUESTRO SEÑOR JESUCRISTO:

Con mucha gratitud por ser la luz que me guió
a través de toda mi carrera.

EN MEMORIA: A MI TIA (NANA) ROSARIO QUIJADA MENJIVAR

Que por su abnegación y cariño supo inculcarme
el anhelo de superación.

A MI ESPOSO:

MAURICIO ORLANDO GONZALEZ

Por la fortaleza y comprensión brindada para
ser posible la culminación de mi carrera.

A MIS HIJOS:

ROSARIO TRINIDAD GONZALEZ

HEBER ESAU GONZALEZ

Con mucho amor.

A MIS HERMANOS, COMPAÑEROS Y AMIGOS:

Gracias.

HAYDEE

RESUMEN

Este trabajo consiste en evaluar una serie de modificaciones aplicadas a la metodología de cuantificación del azufre en solución, para determinar aquellos parámetros que es necesario introducir para que funcione eficientemente en el análisis del azufre como sulfato existente en la fase soluble de los suelos de El Salvador, ya que en el país existen suelos con bajo contenido de azufre en los que la cuantificación se dificulta y sus resultados son de muy poca confiabilidad. Se utilizó el método Indirecto de Absorción Atómica en el que a través de la evaluación del bario excedente a la precipitación normal del sulfato de bario; se cuantifica el azufre original contenido en la muestra. La aceptación o rechazo de cualquier modificación ensayada se basó en la verificación del cumplimiento de los resultados obtenidos con el comportamiento de acuerdo a la ley de Beer-Lambert. Los suelos considerados para el presente estudio corresponden al estrato agrícola de 66 calicatas pertenecientes a las distintas series de suelos de importancia agropecuaria. En cinco de esos suelos, que demostraron mayor grado de deficiencia del elemento azufre se les aplicó el análisis de capacidad de fijación de sulfatos, con el propósito de evaluar la asociación de la mineralogía de ellos con la adsorción o inmovilización del anión sulfato.

Finalmente se presenta una metodología para la cuantificación del azufre en solución que por su funcionalidad permite obtener resultados confiables aún en suelos de bajo contenido en este elemento.

I N D I C E

	<u>PAGINA</u>
RESUMEN	ix
I. INTRODUCCION	1
II. REVISION BIBLIOGRAFICA	3
III. ANTECEDENTES	12
A. Nacionales	12
B. Internacionales	13
IV. MATERIALES Y METODOS	16
1) Material y Equipo	16
2) Metodologías	16
A. De Análisis Químico	16
V. DISCUSION DE RESULTADOS	47
VI. CONCLUSIONES	120
VII. RECOMENDACIONES	122
VIII. BIBLIOGRAFIA	124
IX. ANEXOS	127

INDICE DE CUADROS Y GRAFICOS

	<u>PAGINA</u>
CUADRO 1: Resultados obtenidos para la cuantificación de sulfatos por tres variables del Método Turbidimétrico en el estrato agrícola de 66 suelos de El Salvador	96
CUADRO 2: Resultados obtenidos en la evaluación de sulfato para diferentes tratamientos de adición de azufre a la muestra 64 C ₁	108
CUADRO 3: Resultados obtenidos en la evaluación de sulfato adicionándole 4 ppm de azufre, a diferentes tratamientos a la muestra 64 C ₁	109
CUADRO 4: Resultados obtenidos en la evaluación de sulfato adicionando 4 ppm de azufre, utilizando tubos plásticos con el mínimo de rayaduras y suelo fino, en diferentes tratamientos a la muestra 64 C ₁ ...	112
CUADRO 5: Resultados obtenidos en la evaluación de sulfatos adicionándole 4 ppm de azufre, utilizando tubos plásticos con el mínimo de rayaduras y suelo fino en diferentes tratamientos, utilizando cloruro de potasio 0.4 N y matriz cero a la muestra 64 C ₁	113
GRAFICA 1: Comportamiento de las curvas patrón de sulfato, a la interferencia de la luz por el precipitado	117

I. INTRODUCCION

El origen volcánico de los suelos salvadoreños hace suponer que tengan altos contenidos de azufre; ello no es así debido principalmente a la susceptibilidad que este elemento tiene para ser lixiviado y volatilizado, comportamiento que es más pronunciado en suelos arenosos, con bajo contenido de materia orgánica y en zonas de alta precipitación pluvial.

El azufre es un elemento indispensable, en la agricultura, porque sin él no hay síntesis de proteínas ni crecimiento, siendo por lo tanto un nutrimento esencial para las plantas, en las que su deficiencia ocasiona no sólo disminución en el rendimiento sino también baja la calidad de los productos (21).

Las deficiencias de azufre han sido reconocidas en más de 40 países incluyendo entre ellos a El Salvador.

Por la importancia que tiene el conocer el contenido de azufre en los suelos, existe la necesidad de disponer de un método químico analítico confiable en la cuantificación de los sulfatos en la solución de los suelos.

Por lo que el objetivo fundamental de este trabajo consistió en hacerle modificaciones al método turbidimétrico -- para cuantificar azufre en forma de sulfato. Además de -- cuantificar el azufre en 104 muestras de suelo pertenecientes a la capa arable de diferentes series de suelo agrícola-

las de El Salvador y así como desarrollar una metodología -
química confiable que permita determinar la capacidad de fi-
jación de azufre en el suelo.

II. REVISION BIBLIOGRAFICA

Según Tisdale y Platou (23), el azufre es un elemento indispensable en la agricultura, principalmente en aquellos países que tienen suelos deficitarios en los que se han observado síntomas de deficiencia en un amplio rango de cultivos. La deficiencia afecta, además del rendimiento de cultivo, la calidad. Para proveer a las plantas una nutrición adecuada de azufre y evitar el agotamiento de sus reservas en el suelo, lo adecuado es aplicar una libra de azufre por cada 5 libras de nitrógeno.

Hoefl (12), al analizar las respuestas de los cultivos al azufre, lo clasifica entre los 16 elementos esenciales para el crecimiento de las plantas considerándolo además como un nutrimento secundario. Con la aplicación de azufre se ha incrementado el rendimiento por lo menos en diferentes cultivos en América Central y América del Sur; dicha respuesta ha sido positiva en bananas, café, maíz, algodón, piña, arroz, centeno, maicillo y caña de azúcar.

En la mayoría de regiones húmedas, el azufre presente en los suelos es de origen orgánico.

Según Saalbach (18), dependiendo de la especie cultivada y de los niveles de rendimiento, los requisitos de azufre en Alemania varían de 20 a 50 Kg/Ha.

Mediante ensayos de campo encontró que en ciertos lugares la aplicación de fertilizantes conteniendo azufre -- producían rendimientos altos.

En países industrializados es más fácil determinar si es necesaria la aplicación de azufre.

Fraga y Cajuste (10), quienes han analizado la fijación de azufre en suelos de origen volcánico, obtuvieron la capacidad máxima de adsorción de azufre, aplicando la forma lineal de la isoterma de Langmuir.

Kamprath (13), considera al azufre como un nutrimento esencial para el crecimiento de las plantas por su importancia en la fisiología vegetal, ya que es el constituyente básico de 3 aminoácidos esenciales: cistina, cisteína y -- metionina.

Blair, citado por Kamprath (13), concluyó que los suelos de los trópicos húmedos generalmente tienen un contenido total de azufre más bajo que los suelos de las zonas -- templadas. En un experimento realizado en suelos en el -- transcurso de 10 años, encontró que los requerimientos nutricionales del café aumentaron pronunciadamente con la -- adición de fertilizantes sulfurados. También encontró que la concentración de nitrógeno en el follaje aumenta potencialmente cuando se le aplica azufre.

Maldonado (15), menciona que aunque el azufre no es -- requerido por las plantas en la misma cantidad que el nitró-

geno, fósforo y potasio, su importancia no es menor que éstos últimos.

Según Fassbender (8), al igual que el nitrógeno y el fósforo, el azufre se encuentra en formas orgánicas e inorgánicas, así tenemos que el contenido de azufre en suelos inorgánicos varía desde 0.02 a 0.2%. Los suelos orgánicos presentan a veces contenido hasta de 1.0% de azufre.

El azufre orgánico presente en la materia orgánica -- proviene de los residuos vegetales y animales caídos al suelo. En su mayor parte se le encuentra como constituyente de proteínas, aminoácidos (cisteína, cistina y metionina), péptidos (glutamina, tiamina, biotina), tiocianatos (mercaptano, taninos) y otros compuestos azufrados.

La mayor parte del azufre inorgánico ocurre en forma de sulfatos; sólo en casos de anaerobismos como en suelos anegados y pantanosos se presentan sulfuros como la piritita ($Fe S_2$). Por lo general, al restablecerse las condiciones aeróbicas, los sulfuros se transforman rápidamente en sulfatos. En suelos bien aireados sólo hasta el 1% del azufre inorgánico se presenta como sulfuro. Los sulfatos predominan dentro del grupo de azufre inorgánico y se encuentra en diferentes formas de asociación como en la solución del -- suelo, adsorbidos en el complejo de intercambio aniónico y como sulfatos insolubles.

Las cantidades presentes en la solución del suelo son

generalmente pequeñas; en los suelos alcalinos por presencia de sulfatos de sodio, magnesio y calcio, existen concentraciones apreciables de azufre inorgánico. Acumulaciones de sulfatos insolubles de calcio, bario y otros elementos se han encontrado en diferentes suelos. En algunos suelos calcáreos los sulfatos aparecen mezclados con carbonatos.

Una cantidad apreciable de azufre que se encuentra adsorbido, representa en los suelos la "reserva" de azufre -- para las plantas. El azufre de la solución del suelo y el azufre adsorbido guardan un equilibrio químico. Al ser adsorbido por las plantas o lixiviado por las lluvias, el azufre de la solución del suelo es repuesto por el azufre adsorbido. Así mismo al disolverse los fertilizantes sulfatados y pasar a formar parte de la solución del suelo, pasan en parte al complejo de intercambio donde se almacenan.

El ión sulfato es débilmente adsorbido por la mineralogía secundaria de los suelos, adsorción que aumenta al -- disminuir el pH de la solución del suelo, esa misma adsorción se ve favorecida por la presencia de óxidos hidratados de hierro y aluminio. En estos casos se cree en general -- que el ión sulfato sustituye los iones hidroxilos de los minerales de la arcilla, en un proceso conocido como isomorfismo.

Devlin (6), menciona que fisiológicamente el azufre en

las plantas forma parte de las vitaminas sulfuradas como la biotina y la tiamina, así como el coenzimo A. De este modo, la función del azufre va ligada en parte a las actividades metabólicas de estas vitaminas.

Otra función del azufre se encuentra en los grupos -- sulfhidrilo que se encuentran en muchas enzimas y que, en -- muchos casos son necesarias para la actividad del enzimo. También el azufre establece puente que, en la molécula proteica, ayudan a los enlaces peptídicos y a los puentes hidrógenos a estabilizar la estructura de la proteína.

El azufre es fácilmente movilizable en las plantas, -- pero, debido a su pronta y permanente incorporación en los compuestos metabólicos, no llega a circular por la planta como en el caso del fósforo. Así pues el azufre será completamente móvil en la planta, pero es rápidamente inmovilizado debido a las reacciones metabólicas.

Hesse (11), menciona que: una vez en solución el sulfato en suelo puede ser determinado: Gravimétricamente, -- Volumétricamente, Colorimétricamente, Conductométricamente, Turbidimétricamente, Nefelométricamente.

Existen otros métodos como son: el Método de Oxidación Alcalina (20), el Método de Inducción (22), la aplicación de la forma lineal de la isoterma de Langmuir, usando diferentes concentraciones de azufre y una λ 320 nm (10). De ellos sólo se describe el Método Turbidimétrico.

Método Turbidimétrico.

El sulfato puede ser determinado por la turbidez producida en una solución de sulfato de bario suspendido. El grado de formación y suspensión de ese precipitado debe ser cuidadosamente controlado, utilizando como reactivo cloruro de bario en cristales, de tamaño definido, ya que la dimensión de éstos determina el grado de reacción con el sulfato.

El pH óptimo debe ser mantenido para reducir el efecto de otros iones y un estabilizador como la goma acacia es -- utilizada para conservar el precipitado en suspensión.

El sulfato es extraído del suelo con una solución de acetato de sodio y ácido acético a pH 4.5. Después se agita con cristales de cloruro de bario, adicionando la goma acacia conforme al contenido aproximado de sulfatos. La -- turbiedad es luego medida por el colorímetro. Este método es rápido y conveniente y está sujeto a dar resultados erróneos si el suelo contiene mucha materia orgánica. La extracción de la solución también extrae materia orgánica coloidal que afecta a los resultados en dos formas: cuando - las concentraciones de sulfato son bajas (0-10 Ug de S), la materia orgánica actúa como un protector coloidal y causa - resultados bajos. Si son altos, la materia orgánica es coprecipitada con el sulfato de bario, haciendo el precipitado más voluminoso y produciendo resultados altos, por lo -- tanto esa materia orgánica coloidal debe ser removida antes

de la precipitación del sulfato de bario.

Hesse (1) menciona que en la modificación hecha al método por Chesnin y Yien, la materia orgánica coloidal es co-precipitada con hidróxido de hierro III y removida por filtración o centrifugación antes de adicionar cloruro de bario. Los mismos autores, más tarde demostraron que ocurre pérdida de sulfato por absorción en el hidróxido de -- hierro, el cual fue omitido. La turbiedad fue finalmente medida con un espectrofotómetro a 460 nm.

Después de haber analizado los métodos antes descritos, se consideró que las condiciones no son adecuadas al país - para éstos.

Por lo que se hizo necesario mejorar en todo lo posible al método turbidimétrico por ser éste más aplicable a los recursos materiales disponibles de nuestro medio.

La sintomatología de deficiencia de azufre presentada para los cultivos señalados a continuación ha sido descrita por Malavolta y Haag (16):

Café

Las hojas más jóvenes muestran un color verde amarillento. La clorosis comienza como una banda que comprende el nervio principal y se extiende hacia la mitad de la hoja. La superficie inferior de la hoja es más brillante que la superior.

Cerca de los márgenes surge un moteado.

Caña de Azúcar

Las hojas pierden su color normal volviéndose amarillo verdosas; después de las más jóvenes así como las mayores muestran un tinte purpúreo.

Arroz

Hojas nuevas pequeñas de color verde amarillento; nuevos brotes muy finos.

Piña

Avejigamiento en las hojas más viejas; las hojas se van haciendo gradualmente más claras en su verde; moteado amarillo con manchas necróticas; la planta tiende a adquirir un tinte rojizo.

Algodón

Marcada clorosis en las hojas apicales, progresando -- rápidamente a las más viejas de abajo; color verde limón; la hoja es lustrosa al principio, sin embargo, en la fase avanzada pierde su aspecto pulido, aspecto enano de la -- planta, número reducido de la cápsula, brotes vegetativos en la parte inferior de la planta que empiezan a crecer.

Eucalipto

Las hojas más jóvenes mostraron primeramente una clorosis uniforme y más tarde un color parecido al bronce. -- Las ramas mostraron un tinte purpúreo.

III. ANTECEDENTES

A. Antecedentes Nacionales.

Calderón y Salazar (4) evaluaron diferentes metodologías de extracción de sulfatos en los suelos. Para la metodología de extracción, indican que la solución extractora de fosfato de calcio 500 ppm de fósforo, fue la adecuada para un mayor número de suelos, porque en ellos respondieron satisfactoriamente.

Respecto a la cuantificación concluyeron que el mejor método para cuantificar el azufre en solución es el gravimétrico cuando existen de 500 ppm o más de azufre y el de turbidimetría usando cristales de cloruro de bario para concentraciones de 0 - 10 ppm en la solución final.

Espinoza (7) evaluó la fertilidad de varios suelos de El Salvador en relación al azufre en áreas cafetaleras.

El azufre soluble del suelo fue extraído con una solución 0.01 M de cloruro de calcio. El azufre adsorbido fue extraído con una solución de fosfato monocálcico 500 ppm de fósforo. El azufre orgánico del suelo fue extraído con una solución 0.01 M de cloruro de calcio después de destruir completamente la materia orgánica por digestión con peróxido de hidrógeno.

B. Antecedentes Internacionales.

Fraga y Cajuste (10), para determinar la fijación de azufre en suelos de origen volcánico, la capacidad máxima de adsorción de este elemento se realizó a través de la aplicación de la forma lineal de la Isoterma de Langmuir mediante la solución de cloruro de calcio 0.01 M y una solución de sulfato de potasio con concentraciones de 0, 10, 20, 40, 50, 100, 200 ppm de azufre llevándose a un pH de 5 ± 0.2 y leyéndose en un espectrofotómetro a una λ 320 nm.

Hesse (11), en 1957 modificó el método analítico de cuantificación turbidimétrica que previamente había sido modificado por Chesnin y Yien, el cual puede ser usado en forma rutinaria para la evaluación de cantidades pequeñas de azufre en los suelos. Este método cuantifica la turbidez producida por el sulfato de bario en suspensión, la cual se mide por medio de un colorímetro a una λ 460 nm.

Generalmente el sulfato es extraído del suelo con una solución de acetato de sodio amortiguado con ácido acético concentrado a un pH de 4.5.

Aunque este método es rápido está sujeto como toda determinación turbidimétrica a dar resultados erróneos si el suelo contiene materia orgánica.

Kamprath (13) menciona que los aniones de acetato y fosfato han sido usados para extraer el sulfato adsorbido de los suelos.

El nivel crítico de azufre para suelos brasileños se encontró que es de 6 - 7 ppm de azufre como sulfato - usando acetato de amonio como solución extractante.

Estudios en suelos de Costa Rica mostraron que el nivel crítico fue de 8 ppm de azufre como sulfato cuando el fosfato ácido de calcio fue la solución extractante.

Kamprath y Fitts (14), en estudios realizados sobre las exigencias de azufre en los cultivos de tabaco, algodón, maíz y soya son: 4.54, 29.28, 13.62 y 30.65 Kg/Ha respectivamente, cantidades que fácilmente pueden ser suplidas con la aplicación mínima de 2 qq de sulfato de -- amonio por manzana, con lo que se suplen 31.48 Kg/Ha de azufre, cantidad que supera aún a la más alta demanda -- efectuada por la soya.

Murphy y Brogan (17), evaluaron suelos con sulfatos solubles y adsorbidos en Irlanda y demostraron que los - sulfatos solubles pueden ser extraídos sólo con agua o cloruro de calcio, mientras que las soluciones extrac- tantes como el fosfato de calcio y potasio, bicarbonato de sodio, acetato ácido, acetato de amonio son usados -- para medir tanto las formas solubles como las adsorbidas.

La mayoría de estos métodos son desarrollados con el propósito de predecir deficiencia de azufre. Todos ellos resultaron aptos para distinguir dentro de los -- suelos analizados, a los que recibieron fertilizaciones azufradas de los que no se les aplicó pero posiblemente debido al contenido alto de carbono orgánico en los suelos Irlandeses, tales métodos fueron incapaces de predecir las respuestas en términos de producción que podrían desarrollarse en el transcurso de la estación de crecimiento.

IV. MATERIALES Y METODOS

El presente trabajo se efectuó en el Laboratorio para la Clasificación Taxonómica de los Suelos del Centro de Recursos Naturales, ubicado en el Centro Nacional de Tecnología Agraria, Valle San Andrés, durante el período enero-diciembre 1985.

Materiales y Equipo:

Muestras de suelo, provenientes de diferentes lugares de El Salvador. Estas muestras usadas en la presente investigación ya habían sido recolectadas, secadas, molidas, tamizadas y almacenadas por el personal del Centro de Recursos Naturales (se describen en anexos).

Metodologías.

Los métodos de análisis químico evaluados en esta parte son:

- A. Turbidimetría.
- B. Absorción Atómica.

Metodologías de Análisis Comparado con Soluciones Patrón.

A. Método Turbidimétrico.

A.1. Método Turbidimétrico, según Hesse (11).

Preparación de soluciones patrones con curvas de calibración de 0, 6, 12, 18, 24 y 30 ppm de azufre en

- Adicionar 2.0 ml de solución acuosa de goma acacia 25%, agitando inmediatamente por 20 segundos.

- Aforar a 25.0 con agua destilada.

- Agitar y transferir a tubos del colorímetro en orden ascendente.

- Calibrar el colorímetro, usando el patrón de 0 ppm de sulfato.

- Leer en cada patrón el porcentaje de transmitancia a 490 nm.

- Hacer lecturas repetitivas a intervalos de 8 minutos, para determinar aquel período de tiempo donde ocurra estabilización en la formación de precipitado de sulfato de bario, mayor permanencia de éste en suspensión.

La anterior metodología fue sometida a diferentes evaluaciones en las que se modificaron parámetros tales como:

A.1.1 Modificación en la curva patrón a intervalos diferenciados de tiempo y longitud de onda.

a. Haciendo lecturas a intervalos diferenciados de tiempo.

b. Variando concentraciones de la curva patrón a 0, 3, 6, 9, 12, 15 y 18 ppm de azufre en forma de sul-

forma de sulfato, utilizando como patrón de referencia sulfato de magnesio heptahidratado 300 ppm preparados en volumétricos de 25.0 ml de capacidad.

En 6 beakers de 50.0 ml de capacidad colocar 5.0 ml de acetato de sodio como solución extractora.

- Adicionar solución patrón de sulfato de magnesio heptahidratado 300 ppm, alícuotas de 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5 ml respectivamente.

- Agregar 1.0 ml de cloruro férrico al 1% y 1.0 ml de hidróxido de sodio 10 N gota a gota con agitación continua, filtrar en papel Whatman N° 5, usando embudo cónico, hacer lavados con poca agua destilada y agregárselos al mismo filtrado.

- Recoger el filtrado en volumétricos de 25.0 ml.

- Agregar 1.0 ml de ácido acético concentrado.

- Adicionar agua destilada hasta volumen de 20.0 ml.

- Estabilizar colorímetro por 20 minutos.

Formación de Precipitado.

En lo sucesivo el tiempo que transcurre en cada patrón debe ser uniforme y contabilizado.

- Agregar 1.0 g de cloruro de bario a intervalos de 2 minutos.

fato. Leer a intervalos de 12 minutos.

c. Comprobación de repetitividad de resultados -- usando la metodología b.

d. Segregación de la curva patrón en el juego de patrones pares e impares.

e. Variando la concentración del patrón de referencia a 75 ppm de azufre, en forma de sulfato con una curva patrón de 0, 1.5, 3, 4.5, 6 y 7.5 ppm. Adicionando 10 ml de solución extractora y leyendo los patrones en ciclos de 5 minutos.

f. Variando la longitud de onda a 460 nm.

g. Obtención de lecturas a diferentes longitud de onda.

A.1.2 Eliminando: El hidróxido de sodio 10 N y el cloruro férrico 1%, con otra curva patrón:

a. Preparación de soluciones patrones con curvas de calibración de 0, 3, 6, 9, 12, 15 y 18 ppm de azufre, como sulfato, usando sulfato de magnesio heptahidratado a 300 ppm, como patrón de referencia.

En 7 volumétricos de 25.0 ml de capacidad, agregar 5.0 ml de solución extractora.

- Agregar 1.0 ml de ácido acético concentrado, -- llevar a volumen de 20.0 ml con agua destilada.

- Adicionar 1.0 g de cloruro de bario, agitar por 20 segundos.

- Agregar 2.0 ml de solución acuosa de goma acacia 0.25%.

- Completar a volumen de 25.0 ml con agua destilada.

- Agitar y transferir a tubos del colorímetro, -- leer a 488 nm en ciclos de 15 minutos.

b. Variando las concentraciones para los patrones: 0, 6, 12, 18, 24, 30 y 36 ppm de azufre como sulfato, obtener lecturas a diferentes longitudes de onda: 460, 488, 560, 562, 564, 566, 568 y 570 nm.

c. Eliminando el ácido acético concentrado y leer a 560, 562, 564, 566, 568 y 570 nm.

d. Variando el patrón de referencia por sulfato de sodio a 100 ppm, elaborando una curva patrón de: 0, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 ppm de azufre como sulfato. Tomando 10.0 ml de solución extractora (acetato de sodio), obteniendo lecturas a diferentes longitudes de onda.

e. Modificando la curva patrón: 0.0, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 ppm azufre, usando sulfato de sodio a 10 ppm y 100 ppm. Eliminando: el acetato de sodio, goma acacia. Variando el cloruro de bario en cristales por solución de bario a 250 ppm. Agregándole: clo-

ruro de potasio y ácido clorhídrico.

En 6 volumétricos de 25.0 ml de capacidad se colocan: 0.0, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5 y 10.0 de sulfato de sodio 10 ppm.

- Agregar 6.0 ml de sulfato de sodio 100 ppm.
- Adicionar 4.0 ml de bario a 250 ppm.
- Adicionar 2.0 ml de cloruro de potasio.
- Agregar 2 gotas de ácido clorhídrico concentrado.
- Aforar con agua destilada.
- Agitar y transferir la solución a tubos de colorímetro para leer a 490 nm.

A.1.3 Modificación de la solución extractora.

a. Usando como solución extractora fosfato ácido de calcio monohidratado a 500 ppm de fósforo, con una curva patrón de 0, 2, 4, 6, 8 y 10 ppm de azufre como sulfato, usando sulfato de magnesio heptahidratado a 100 ppm y realizando lecturas a longitudes de onda -- desde 450 a 470 nm a intervalos de 2 nm y a 560, 660 y 860 nm.

b. Variando: Curva patrón: 0, 3, 6, 9 y 12 ppm de sulfato, lecturas a 460 y 462 nm.

c. Variando: Curva patrón: 0, 2, 4, 6, 8 y 10 ppm.

d. Cambiando la solución extractora por acetato de sodio con adición de 25 ml de fosfato ácido de calcio monohidratado para favorecer la estabilización del precipitado de sulfato. Con curva patrón de: 0, 3, 6 y 9 ppm de sulfato obteniendo lecturas en ciclos de 5 minutos a 462 nm.

e. Variando la curva patrón: 0, 3 y 9 ppm de azufre como sulfato, utilizando 10.0 ml de solución extractora el fosfato ácido de calcio monohidratado.

f. Variando la curva patrón: 0, 9, 18 y 27 ppm de azufre en forma de sulfato, como sulfato de magnesio heptahidratado a 300 ppm.

g. Variando la curva patrón: 0, 3, 6 y 9 ppm de azufre como sulfato, usando sulfato de magnesio heptahidratado a 100 ppm.

h. Variando la solución extractora por cloruro de calcio dihidratado 0.04 M, agregándole 2.5 ml de fosfato ácido de calcio monohidratado a 2000 ppm de fósforo.

A.1.4 Modificación: tomando alícuotas del tratamiento cero de fijación de azufre.

a. Preparar curva patrón: 0, 3, 6 y 9 ppm de azufre como sulfato usando sulfato de magnesio heptahidratado a 100 ppm.

- Agregar 2.5 ml de cloruro de calcio dihidratado a 0.04 M.

- Adicionar 10.0 ml acetato de sodio.

- Agregar 1.0 ml de cloruro férrico 1% y continuar con procedimiento de metodología original. Leer a 462 nm.

A.1.5 Variando la solución extractora por cloruro de potasio 0.4 N y modificando la cantidad de fosfato ácido de calcio monohidratado. Con una curva patrón: 0, 3, 6 y 9 ppm, leer a 462 y 686 nm.

a. Poner 4.0 ml de cloruro de potasio 0.4 N.

- Agregar 5.0 ml de acetato de sodio.

- Agregar 2.5 ml fosfato ácido de calcio monohidratado.

- Adicionar sulfato de magnesio heptahidratado necesario para cada patrón.

- Adicionar 1.0 ml de cloruro férrico al 1% y - continuar con procedimiento original. Leer a 462 y 686 nm.

b. Utilizando 1.25 ml de fosfato ácido de calcio monohidratado.

c. Utilizando 0.60 ml de fosfato ácido de calcio monohidratado.

d. Eliminando: El cloruro férrico 1% e hidróxido de sodio 10 N, utilizando 2.5 ml de fosfato ácido de calcio monohidratado.

A.1.6 Modificación en la curva patrón variando pH de la solución y tiempo de lectura.

a. Preparar 5 patrones de 9.0 ppm de azufre como sulfato usando sulfato de magnesio heptahidratado a 100 ppm. Ajustando el pH de la solución a 4.3 con -- hidróxido de sodio (10 N), leer a 686 nm a intervalos diferenciados de tiempo y continuar metodología --

A.1.4.a.

b. Preparar patrones de 0, 3, 6 y 9 ppm de azufre, ajustando el pH de la solución a 4.35 y obtener lecturas a 686 nm en ciclo de 2 minutos.

c. Manipulación de pH hasta alcanzar valores de 5.0 a 6.8, adicionando hidróxido de potasio.

Preparación de curva patrón de 0, 3, 6 y 9 ppm.

- Colocar 4.0 ml de cloruro de potasio 0.4 N.

- Agregar 1.0 ml de ácido clorhídrico.

- Adicionar sulfato de magnesio 0.0, 0.75, 1.50 y 2.25 ml respectivamente.
 - Agregar 1.0 g de cloruro de bario, agitar.
 - Agregar 2.0 ml de solución de goma acacia 0.25%.
 - Completar volumen con agua destilada hasta 20.0 ml.
 - Ajustarlo a pH de 5.0 a 6.8 con hidróxido de potasio 0.05 N.
 - Leer a 686 nm.
- d. Eliminando el ácido clorhídrico 1.0 N, ajustándolo a pH aproximado a 11.0 con la adición de hidróxido de potasio 0.05 N. Leer a 862 nm.
- e. Reducir a la mitad la cantidad de ácido clorhídrico 1.0 N, usado en A.1.6.c ajustando el pH aproximado a 5.5 con la adición de trietanolamina, luego a pH 6.8, con hidróxido de potasio 0.05 N, con el objeto de mantener estable el precipitado.
- f. Ajustando pH aproximado a 5.0, mediante la -- adición de hidróxido de sodio 10 N. Leer a 686 nm, - en ciclos de 5 minutos.
- g. Ajustar pH a un rango de 5.0 - 6.0 con hidróxido de sodio 10 N. Leer a 683 nm, a intervalos diferenciados de tiempo.

h. Preparando patrones de 0.0 y 9.0 ppm dobles, controlando el pH con hidróxido de potasio 0.05 N -- hasta aproximadamente a 12, siguiendo la metodología que a continuación se da:

- Colocar 8.0 ml de cloruro de potasio 0.4 N.
- Agregar 2.0 ml de ácido clorhídrico 0.1 N.
- Adicionar 0.0 y 4.5 ml de sulfato de magnesio heptahidratado 100 ppm respectivamente.
- Agregar 2.0 g de cloruro de bario.
- Agregar 4.0 ml de goma acacia 0.25%.
- Completar a 40.0 ml con agua destilada. Agitar, aforar a 50 ml con agua destilada. Transferir a tubos y leer a 683 nm.

i. Ajustar pH a aproximadamente 10, con hidróxido de potasio 0.05 N. Preparar curva patrón de 0, 3, 6 y 9 ppm de azufre, verificando el pH inicial y leer a 695 nm.

j. Preparar curva patrón de 0, 1, 2 y 3 ppm de azufre, usando sulfato de potasio a 50 ppm. Eliminar el ácido clorhídrico 0.1 N y leer a 892 nm.

k. Ajustar pH hasta aproximadamente 10.3 con la adición de trietanolamina. Leer a 692 y 892 nm.

l. Repetir el procedimiento por 3 veces, dejando



el último en reposo para leer el día siguiente.

A.1.7 Sin controlar pH, variando la longitud de onda.

a. Leer a 683 nm a intervalos de 15 minutos. Hacer por triplicado.

b. Leer a 686 nm a intervalos de 5 minutos.

c. Leer a 683, 686, 696, 699, 724, 800, 810, 835, 896, 900, 904, 946 y 958 nm, de las cuales se reportan algunas de ellas.

d. Verificación de resultados a 683 nm, a intervalos de 10 minutos.

e. Variar la curva patrón 0.0, 6.0, 12.0, 18.0 y 24.0 ppm de azufre. Leer a 683 nm, a intervalos de 15 minutos.

f. Verificar resultados de e.

g. Preparar curva patrón de 0, 4, 8 y 12 ppm de azufre. Leer a 683 nm.

h. Verificación de resultados obtenidos en g.

B. Metodología para Absorción Atómica.

B.1 Preparando una curva patrón: 0, 25 y 50 ppm de azufre, en forma de sulfato, usando como patrón de referencia sulfato de magnesio heptahidratado a 100 ppm.

- En 3 volumétricos de 25.0 ml de capacidad, agregar 0.00, 6.25 y 12.50 ml de sulfato de magnesio.

- Adicionar 1 gota de ácido clorhídrico concentrado.

- Agregar 1.0 ml de solución de cloruro de potasio al 5%.

- Adicionar 8.0 ml de bario a 250 ppm.

- Aforar con agua destilada.

- Reposar hasta el día siguiente, con objetivo de precipitar el sulfato de bario. Con muestras y curva patrón preparadas según se describe previamente, efectuar la cuantificación del bario por los módulos de -- absorción atómica y emisión en Espectrofotómetro de -- absorción atómica y emisión de llama, utilizando la -- mezcla óxido nitroso - acetileno para quemar la muestra, mediante la longitud de onda específica para bario de 552.8 nm.

Esta metodología se sometió a las modificaciones siguientes:

B.1.1 Elaborar curva patrón de bario, utilizando 3 patrones de 0, 25 y 50 ppm de bario. A continuación preparar 2 volumétricos adicionándoles 80 ppm de sulfato y 25 ppm de bario, al primero; y 50 ppm al segundo. Agre-

gar 1 gota de ácido clorhídrico, 1.0 ml de cloruro de potasio; aforar hasta 25 ml con agua destilada y dejarlo reposar hasta el día siguiente para cuantificar el bario residual en el sobrenadante.

C. Metodologías de Extracción y Cuantificación del Sulfato del Suelo.

C.1 Metodología basada en el método original de Hesse (11) trabajando con patrón de referencia a 300 ppm.

Preparación de patrones en volumétricos de 25.0 ml. --

Curva patrón a preparar: 0, 9, 18 y 27 ppm de azufre.

- Colocar en vaso de 50.0 ml de capacidad, 10.0 ml de solución de acetato de sodio con pipeta volumétrica.

- Adicionar alícuotas de 0.0, 0.75, 1.5 y 2.25 de sulfato de magnesio heptahidratado a 300 ppm respectivamente.

- Agregar al mismo vaso la cantidad de 2.5 ml de fosfato ácido de calcio monohidratado a 2000 ppm.

Preparación de Muestras:

- Pesar 5.0 g de suelo en balanza analítica.

- Colocarlos en tubos plásticos de centrífuga.

- Adicionar 25.0 ml de solución de acetato de sodio preparada según se describe en la parte de reacti-

vos.

- Agitar por 30 minutos.
- Centrifugar por 10 minutos a 1600 rpm.
- Filtrar en papel Whatman N° 5 en embudo cónico.
- Colocar en vaso de 5.0 ml, 10 ml de filtrado -- con pipeta volumétrica.
- Agregar 2.5 ml de solución fosfato ácido de -- calcio 2000 ppm.

Unificar procedimiento para Muestra y Patrones:

- Agregar a muestras y patrones 1.0 ml de solución de cloruro férrico al 1%.
- Agregarles 1.0 ml de hidróxido de sodio 10 N, gota a gota, agitando constantemente.
- Filtrar en papel Whatman N° 5, usando embudo -- cónico.
- Hacer lavados con poca agua destilada al vaso de 50 ml y agregárselos al mismo filtrado.
- Recoger filtrado en volumétricos de 25 ml.
- Encender colorímetro y dejarlo estabilizar por 20 minutos.

Formación de Precipitado.

En lo sucesivo, el tiempo que transcurra en la --

preparación de cada patrón y muestra debe ser uniforme y contabilizado. Cada uno de los pasos se desarrolló primero en la curva patrón para continuar inmediatamente en las muestras.

- Adicionar 1.0 g de cloruro de bario.
- Agregar 1.0 ml de ácido acético glacial.
- Agitar por 20 segundos para disolver los cristales.
- Agregar 2.0 ml de goma acacia al 0.25%.
- Llevar a volumen con agua destilada.
- Agitar y transferir a los tubos para lectura en colorímetro.
- Calibrar el colorímetro usando el patrón de 0.0 ppm de azufre.
- Leer en la serie de patrones y luego cada muestra, el porcentaje de transmitancia a 462 nm, inmediatamente después de preparada la curva patrón y muestras.
- Calcular en términos de ppm la concentración de azufre, en forma de sulfato presente en cada muestra.

C.2 Variando la concentración del patrón de referencia a 100 ppm de azufre (repetitividad de datos).

C.2.1 Evaluación de muestras problemas:

i. Muestras en formación de precipitado:

Haciendo diluciones necesarias, dependiendo de la cantidad de precipitado formado ($2C_1$, $5C_2$, $11C_1$, $32C_1$, $49C_1$, $49C_2$, $52C_1$, $53C_1$ y $53C_2$).

ii. Muestras coloreadas: ($2C_1$, $41C_2$, $49C_1$ y $49C_2$).

NOTA: De los extractos se toma una alícuota de 10.0 ml para la determinación de azufre. Si estos extractos son transparentes se elabora sólo una curva patrón. Si hay muestras coloreadas, preparar un cero adicional sin cloruro de bario y ajustar el pH aproximado a 6.7 con hidróxido de sodio 10 N.

Tratamiento para: $2C_1$ y $41C_2$ tomar 10 ml de extracto.
 $49C_1$ y $49C_2$ tomar 4 ml de extracto.

Tratados con acetato de sodio y cloruro de potasio.

. Metodología de extracción de sulfato con acetato de sodio.

- Pesar 5.0 g de muestra.

- Adicionar 25.0 ml de acetato de sodio.
- Agitar por 30 minutos.
- Centrifugar por 10 minutos a 1600 rpm.
- Filtrar en papel Whatman N° 5.

Tratamiento para muestras con acetato de sodio.

- Tomar 10 ml de filtrado de las muestras $2C_1$ y $41C_2$ y 4.0 ml de las muestras $49C_1$ y $49C_2$.
- Agregar a todas las muestras 2.0 ml de sulfato de potasio a 4 ppm.
- Adicionar 4.0 ml de agua a $2C_1$ y $41C_1$, y 14.0 ml a muestras $49C_1$ y $49C_2$.
- Agregar 1.0 g de cloruro de bario, cristales.
- Agregar 2.0 ml de solución de goma acacia -- 0.25%.
- Agitar, aforar a 25.0 ml con agua destilada y agregar 4 gotas de hidróxido de sodio 10 N.
- Leer a 683 nm.

Preparación de Patrones para $2C_1$ y $41C_2$.

Curva patrón a preparar: 0.0, 4.0, 8.0 y 12.0 ppm.

- En volumétricos de 25.0 ml, colocar 10 ml de acetato de sodio.

- Adicionar 0.0, 2.0, 4.0 y 6.0 ml de sulfato de potasio a 50 ppm, respectivamente.

- Agregar agua necesaria para completar 20.0 ml.

- Agregar 1.0 g de cloruro de bario.

- Adicionar 2.0 ml de solución de goma acacia 0.25%.

- Aforar a 25.0 ml con agua destilada y 4 gotas de hidróxido de sodio 10 N.

- Leer a 683 nm.

Preparación de Patrones para Muestras 49C₁ y 49C₂.

Curva patrón: 0.0, 4.0, 8.0 y 12.0 ppm.

De igual forma que patrones para 2C₁ y 41C₂ variando la cantidad de acetato de sodio a 4.0 ml.

Preparación de Cero adicional: Para 49C₁ y 49C₂.

- Tomar 4.0 ml de muestra.

- Adicionar 14.0 ml de agua.

- Agregar 2.0 ml de goma acacia 0.25%.

- Aforar a 25.0 ml con agua destilada.

- Leer a 683 nm.

.. Metodología de extracción de sulfato, con cloruro de potasio 0.4 N.

- Pesar 5.0 g de muestra y adicionar 25.0 ml de

cloruro de potasio.

- Agitar por 30 minutos y centrifugar por 10 minutos a 1600 rpm.

- Filtrar en papel Whatman N° 5.

En volumétricos de 25.0 ml, previamente rotulados.

- Tomar 10.0 ml de filtrado de cada muestra.

- Agregar 2.0 ml de sulfato de potasio a 4 ppm.

- Adicionar 8.0 ml de agua destilada.

- Agregar 1.0 g de cloruro de bario.

- Adicionar 2.0 ml de goma acacia 0.25%.

- Aforar con agua destilada y agregar 4.0 gotas de hidróxido de sodio 10 N.

- Leer a 683 nm.

Preparación de Patrones: De igual forma que patrones de acetato de sodio, para $2C_1$ y $41C_2$, usando 10.0 ml de cloruro de potasio 0.4 N.

Preparar cero adicional para $49C_1$ y $49C_2$ de igual forma, utilizando 10.0 ml de muestra.

- Leer a 683 nm.

C.3 Metodología para Muestras $C_1 - C_{66}$, eliminando hidróxido de sodio y tricloruro de hierro.

. Preparación de Patrones.

Curva patrón a preparar: 0.0, 4.0, 8.0 y 12.0 ppm.

- En volumétricos de 25.0 ml colocar 10.0 ml de cloruro de potasio 0.4 N.

- Adicionar 0.0, 2.0, 4.0 y 6.0 ml de sulfato de potasio a 50 ppm respectivamente.

- Agregar agua destilada necesaria para completar un volumen de 20.0 ml.

- Adicionar 1.0 g de cloruro de bario.

- Adicionar 2.0 ml de solución de goma acacia -- 0.25%.

- Aforar a 25.0 ml con agua destilada.

- Leer a 683 nm.

.. Extracción del Sulfato del Suelo.

- Pesar 5.0 g de muestra y adicionarle 25.0 ml de cloruro de potasio 0.4 N, agitar por 30 minutos y centrifugar por 10 minutos a 1600 rpm.

- Filtrar en papel Whatman N° 5.

... Cuantificación del Sulfato en el extracto:

- Tomar 10.0 ml del filtrado.

- Adicionar 2.0 ml de sulfato de potasio 50 ppm.

- Agregarle 8.0 ml de agua destilada.

- Adicionar 1.0 g de cloruro de bario.
- Agitar por 20 segundos.
- Agregarle 2.0 ml de goma acacia 0.25%.
- Aforar a 25.0 ml con agua destilada.
- Leer a 683 nm a intervalos de 15 minutos por 3 veces.

La adición de 2.0 ml de solución patrón de sulfato de potasio 50 ppm de azufre, debe hacerse a las -- muestras para evitar que en aquéllas cuyo contenido de azufre sea muy bajo, los porcentajes de transmitancia obtenidos queden en una región de incertidumbre.

D. Metodologías para Fijación de Azufre.

D.1 Metodología original.

. Preparación de Muestras.

Utilizando tubos plásticos de centrífuga de 50 ml de capacidad, pesar en balanza analítica 5 sub-muestras de 3 g cada una.

- Adicionar 7.5 ml de cloruro de calcio 0.04 m.
- Agregarle a cada submuestra la alícuota necesaria de sulfato de magnesio heptahidratado a 150 ppm -- para obtener tratamientos de 0, 25, 50, 75 y 100 ppm de sulfato.

- Con agua destilada completar en cada submuestra el volumen líquido de 30 ml.

- Agregar 3 gotas de tolueno a cada tubo.

- Agitar por 30', dos veces diarias, por 5 días.

- Centrifugar a 2000 rpm por 10 minutos.

- Filtrar en papel Whatman, usando embudo cónico.

- Colocar en vaso de 50.0 ml, 10 ml de filtrado - provenientes de los tratamientos 1, 2 y 3 y 5.0 ml de los tratamientos 4 y 5.

- Adicionar 10.0 ml de acetato de sodio, pH 4.5 y 2.5 ml de fosfato ácido de calcio monohidratado a todos los tratamientos y a los tratamientos 4 y 5 adicionarles 1.25 ml de cloruro de calcio 0.04 m.

.. Preparación de Patrones:

- En vaso de 50 ml, preparar la curva patrón con las siguientes concentraciones: 0, 3, 6 y 9 ppm de - sulfato, adicionando 0.00, 0.75, 1.50 y 2.25 ml de -- sulfato de magnesio heptahidratado a 100 ppm, respectivamente.

- Agregar 2.5 ml de fosfato ácido de calcio monohidratado y 2.5 ml de cloruro de calcio 0.04 m y 10.0 ml de acetato de sodio.

... Tratamientos para Muestras y Patrones:

- Inmediatamente de completar el procedimiento anterior descrito para cada fase, adicionar 1.0 ml de cloruro férrico al 1%, más 1.0 ml de hidróxido de sodio 10 N gota a gota y agitando constantemente.

- Filtrar en papel Whatman N° 5, usando embudo cónico. Hacer lavados con poca agua destilada al vaso de 50 ml y agregárselos al mismo filtrado.

- Recolectar el filtrado en volumétricos de 25 ml antes de la formación de precipitado.

- Encender el colorímetro para dejarlo estabilizar por 20'.

- Añadir 1.0 g de cloruro de bario, más 1.0 ml de ácido acético (concentrado). Agitar por 20 segundos, para disolver los cristales.

- Agregar 2 ml de goma acacia 0.25%, llevarlo a volumen de 25 ml con agua destilada.

- Agitar y transferir a tubos para lectura en el colorímetro a longitud de onda de 462 nm.

D.2 Metodología 2.

- Utilizando tubos plásticos de centrífuga de 50 ml de capacidad, pesar en balanza analítica 5 sub-muestras de 3 g cada una.



- Adicionar 7.5 ml de cloruro de calcio 0.04 m.
- Agregarle a cada sub-muestra la alícuota necesaria de sulfato de magnesio heptahidratado a 150 ppm, para obtener tratamientos de 0, 25, 50, 75 y 100 ppm de sulfato.
- Con agua destilada completar en cada sub-muestra el volumen líquido de 30 ml.
- Agregar 3 gotas de tolueno a cada tubo.
- Agitar por 30 minutos, dos veces diarias, por 5 días.
- Centrifugar a 2000 rpm por 10 minutos.
- Filtrar en papel Whatman, usando embudo cónico.
- Colocar en vaso de 50 ml, 2.5 ml de filtrado provenientes de los tratamientos.
- Adicionar 5.0 ml de acetato de sodio a pH 4.5 más 2.5 ml de fosfato ácido de calcio monohidratado.

Preparación de Patrones:

- En vaso de 50 ml, preparar la curva patrón con las siguientes concentraciones: 0, 3, 6 y 9 ppm de sulfato, adicionando 0.00, 0.75, 1.50 y 2.25 ml de -- sulfato de magnesio heptahidratado a 100 ppm respectivamente.
- Agregar 2.5 ml del extracto de la sub-muestra 1

o tratamiento cero, más 7.5 ml de cloruro de calcio 0.4 N, adicionar 10 ml de acetato de sodio.

Tratamiento para Muestras y Patrones:

- Inmediatamente de completar el tratamiento anterior descrito para cada fase, adicionar 1.0 ml de cloruro férrico al 1%, más 1.0 ml de hidróxido de sodio - 10 N gota a gota y agitando constantemente.

- Filtrar en papel Whatman N° 5, usando embudo cónico.

- Hacer lavados con poca agua destilada al vaso de 50 ml y agregárselos al mismo filtrado.

- Recolectar el filtrado en volumétricos de 25 ml antes de la formación de precipitado.

- Encender el colorímetro para estabilizar por 20 minutos.

- Añadir 1.0 g de cloruro de bario, más 1.0 ml de ácido acético (concentrado), agitar por 20 segundos -- para disolución de cristales.

- Agregar 2.0 ml de goma acacia 0.25%, llevarlo a volumen de 25 ml con agua destilada.

- Agitar y transferir a tubos para la lectura en colorímetro a λ de 462 nm.

La anterior metodología fue sometida a las si-

güentes modificaciones:

D.2.1 Patrón de referencia: Sulfato de magnesio heptahidratado a 150 ppm.

Usando para la muestra 37C₁: 0, 40, 80, 120, 160 ppm SO₄⁼.

Para la 38C₁: 0.0, 50, 100, 150 y 200 ppm SO₄⁼.

64C₁: 0.0, 75, 150, 225 y 300 ppm SO₄⁼.

D.3 Metodología 3.

Preparación de Muestras:

- Pesar 5 sub-muestras de 3.0 g de suelo (64C₁).
- Adicionar 7.5 ml de cloruro de potasio 0.4 N.
- Agregarle a cada sub-muestra la alícuota necesaria de sulfato de potasio 150 ppm para obtener tratamientos de 0.0, 25.0, 50.0, 75.0 y 100.0 para el tratamiento 1; 0.0, 50.0, 100.0, 150.0 y 200.0 para el tratamiento 2; 0.0, 75.0, 150.0, 225.0 y 300.0 para el tratamiento 3.
- Completar volumen de 30.0 ml, con agua destilada, cada réplica.
- Agregar 3 gotas de tolueno.
- Agitar por 30 minutos, 2 veces diarias por 5

días.

- Centrifugar a 2000 rpm.
- Filtrar en papel Whatman N° 5.
- Tomar 4.0 ml de filtrado y colocarlo en volumétricos de 25.0 ml.

Preparación de Patrones:

- En volumétricos de 25.0 ml de capacidad, colocar 0.0, 2.0, 4.0 y 6.0 ml de sulfato de potasio 50 ppm respectivamente.
- Agregar 4.0 ml de cloruro de potasio 0.4 N.

Tratamientos para Muestras y Patrones:

- Inmediatamente completar el procedimiento anterior descrito para cada fase, adicionando agua necesaria para llevar a volumen de 20.0 ml.
- Adicionar 1.0 g de cloruro de bario, agitar por 20 segundos.
- Agregar 2.0 ml de goma acacia 0.25%.
- Aforar a 25.0 ml con agua destilada y leer a -- 683 nm. Esta metodología fue sometida a las siguientes modificaciones.

D.3.1 Adicionar a cada muestra 4.0 ppm de azufre, en forma de sulfato, usando el sulfato de potasio. Elaborar -

otra curva: 0, 4 y 8 ppm.

D.3.2 Utilizando tubos plásticos con el mínimo de rayaduras y suelo más triturado.

D.3.3 Utilizando patrones de cloruro de potasio 0.4 N y tratamiento cero de la muestra.

E. Metodología utilizada para la extracción y cuantificación final de azufre (S) en forma de sulfato ($\text{SO}_4^{=}$) en muestra de suelo.

a. Preparación de Patrones en volumétricos de 25 ml.

Curva patrón a preparar: 0, 4, 8 y 12 ppm de azufre (S) en forma de sulfato ($\text{SO}_4^{=}$).

- Agregar 4.0 ml de solución de cloruro de potasio (KCl) 0.4 N.

- Adicionar solución patrón de sulfato de potasio (K_2SO_4) 50 ppm alícuotas de 0.0, 2.0, 4.0 y 6.0 ml respectivamente.

b. Preparación de Muestras:

1. Utilizando tubos plásticos de 50 ml de capacidad, nuevos o con muy poca rayadura, pesar en balanza analítica 5 g de muestra de suelo previamente triturado en mortero de porcelana hasta pasar completamente por tamiz #35.

2. Adicionar con pipeta 25 ml de cloruro de potasio



(KCl) 0.4 N.

3. Agitar por 30 minutos.
4. Centrifugar por 10 minutos a 1600 rpm.
5. Filtrar en papel Whatman N° 5, usando embudo cónico.
6. Con pipeta volumétrica, colocar en volumétricos de 25 ml, 4.0 ml de filtrado.
7. Agregar con pipeta volumétrica 2.0 ml de sulfato de potasio (K_2SO_4) 50 ppm a cada volumétrico.
8. Agregar a muestras y patrones el agua destilada necesaria para alcanzar inicialmente 20.0 ml de volumen.
9. En este caso unificar el procedimiento a todas las muestras y patrones, antes de continuar con el desarrollo del precipitado; encender el colorímetro y dejarlo estabilizar por 20 minutos antes de iniciar la formación del precipitado.

c. Formación del Precipitado:

En lo sucesivo el tiempo que transcurra en cada patrón y muestra debe ser uniforme y contabilizado. Cada uno de los pasos se desarrolló primero en la curva -- patrón para continuar inmediatamente en las muestras.

1. Añadir 1 g de cloruro de bario ($BaCl_2$) crista-

les, previamente tamizados (usar aquella fracción que pasa por tamiz N° 35 y se retiene en el N° 60). Agitar por 20 segundos para disolver los cristales.

2. Colocar 2.0 ml de goma acacia 0.25% y aforar con agua destilada, agitar y transferir a tubos para lectura con colorímetro.

3. Calibrar el colorímetro usando el patrón de 0.0 ppm de azufre (S).

4. Leer en cada patrón adicional y muestras el porcentaje de transmitancia a longitud de onda de 683 nm inmediatamente después de preparada la curva patrón y -- muestras.

5. Calcular en términos de ppm la concentración de azufre (S) en forma de sulfato ($\text{SO}_4^{=}$) presente en cada - muestra.

V. DISCUSION DE RESULTADOS

A. Resultados Metodológicos e Interpretaciones para Estandarización del Método Turbidimétrico.

A.1 Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas a intervalos de 8 minutos a una longitud de onda de 490 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	4'	12'	20'	28'
0	50.0	50.0	50.0	50.0
6	0.0	52.4	52.5	52.3
12	0.0	48.9	49.0	48.8
18	46.9	46.2	46.2	46.1
24	43.2	42.6	42.8	42.6
30	38.9	39.6	39.4	39.2

La disparidad de resultados observada entre cada patrón demuestra que el método no es funcional. Primero porque la concentración cero debería absorber menos luz que la de 6, 12 ppm, sucediendo lo contrario; segundo, porque en las lecturas iniciales tanto para el patrón de 6 como 12 ppm no se tienen respuestas sino hasta 12 minutos después de haberlos preparado. -- Adicionalmente puede observarse que los diferenciales entre los distintos patrones con el cero para un mismo período de tiempo, no están en relación directa con --

[REPRODUCTORA CENTRAL
L. J. G. S. S. S. S.]

los incrementos en concentración.

Además el comportamiento señalado por la misma columna es totalmente discordante con la Ley de Beer-Lambert.*

ppm SO_4^-	% T		ppm
0	50.0	0.0	0.00
2	52.4	+ 2.4	0.00
4	48.9	- 1.1	0.28
6	46.2	- 3.8	0.63
8	42.6	- 7.4	0.92
10	39.6	-10.4	1.04

Considerando lo anterior, se procedió a modificar el método original en la fase de tiempos de intervalos en las lecturas.

Con el propósito de obtener resultados acordes a dicha ley, se estimó que en esta fase ocurre interfe-

*La ley fundamental de la espectrofotometría se obtiene por la combinación de la Ley de Beer con la de Lambert, la cual indica que la representación gráfica de la Absorbancia (A) en función de la concentración es una línea recta de pendiente a, y la representación del logaritmo de transmitancia contra concentración es una línea recta con pendiente -a, en la cual a es la absortibidad de la sustancia con dimensiones de unidades de concentración y camino óptico (2 y 9).

rencia en la metodología porque ocurre una reacción de precipitación al reaccionar la solución de hidróxido de sodio 10 N y cloruro férrico al 1%, lo cual provoca pérdidas de sulfato.

Se les agrega a todos los volumétricos cristales de cloruro de bario sin agitarlos con el propósito de mantener las dos fases líquida-sólida hasta haber completado la solución de cloruro de bario en todos los matraces.

Tan pronto se completó la adición de cristales de cloruro de bario a todo el juego de patrones, se inició el proceso de agitación dándole a cada volumétrico 20 segundos de agitación con el propósito de que para cada patrón hubiera un período similar de contacto entre las moléculas de cloruro de bario y sulfato para uniformizar la reacción química que da origen a los -- cristales de sulfato de bario.

A.1.1.a Lecturas de Transmitancia en intervalos diferenciados de tiempo a una longitud de onda de 490 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	5'	20'	35'	50'	55'	65'	75'
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
6	92.3	93.1	92.3	92.4	96.0	96.6	97.0
12	78.9	79.3	79.0	78.9	91.0	91.3	92.1
18	78.1	78.3	78.3	78.0	89.9	89.6	91.1
24	71.7	71.6	71.3	71.7	85.7	85.7	86.8
30	71.7	72.0	72.1	72.2	89.0	82.0	83.3

En estos resultados al medir la transmitancia se pudo obtener que en la curva patrón de 0 ppm de sulfato se obtuvo una lectura de 100% de transmitancia y en la diferencia de lectura entre las distintas concentraciones no se observó comportamiento acorde a la Ley de Beer-Lambert.

Después de transcurrido un tiempo de 55 minutos los valores de transmitancia incrementaron y - ésto se debe a que para ese tiempo ha ocurrido una precipitación considerable de los cristales en suspensión, concluyéndose que no es adecuado medir o - cuantificar el azufre en suspensión por mucho tiempo después de haber sido preparada la solución.

Considerando lo anterior, se procedió a elabo-

rar otra curva patrón reduciendo hasta 18 ppm la concentración máxima de sulfatos por estimar que la viscosidad del medio no es suficiente para mantener en suspensión el exceso de cristales de sulfato de bario formados a concentraciones superiores a los 18 ppm.

- b. Lecturas de Transmitancia (% T) en intervalos de 12 minutos a una longitud de onda de 490 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	3'	15'	27'	39'	51'	63'	75'	87'
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
3	93.7	93.4	93.7	94.0	93.0	93.2	93.3	93.5
6	90.8	90.4	90.4	91.1	90.1	89.8	90.4	90.2
9	84.9	85.0	84.6	85.5	84.5	84.2	85.6	81.1
12	86.2	86.1	85.9	86.3	85.4	85.1	86.9	86.7
15	83.9	83.8	84.5	85.2	84.3	84.1	85.0	84.9
18	78.0	79.1	78.2	79.2	77.9	69.7	80.3	85.0

Los resultados de las modificaciones indican - que no hay un comportamiento definido en las suspensiones de los patrones respecto a la Ley de Beer-Lambert, repitiéndose el método en el procedimiento siguiente para verificar el comportamiento repetitivo.

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

c. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas para cada patrón a una longitud de onda de 490 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	% T
0	100.0
3	95.7
6	93.1
9	89.4
12	85.4
15	84.2
18	80.2

De nuevo se observan datos discordantes por lo que no se consideró adecuado continuar leyendo % de transmitancia a esa longitud de onda, ya que estos datos no dan semejanza a la linealidad de la Ley -- Beer-Lambert.

En el procedimiento A.1.1.d se repetirá el -- mismo procedimiento A.1.1.b pero segregando la curva patrón en el juego de patrones pares y otro juego de patrones impares, observándose en los resultados de las transmitancias comportamiento discordante con la Ley de Beer-Lambert.

d. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas para cada patrón a una longitud de onda de 490 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	% T	ppm $\text{SO}_4^{=}$	% T
0	100.0	0	100.0
6	93.1	3	95.7
12	85.4	9	89.4
18	80.2	15	84.2

Se obtuvieron de nuevo datos discordantes no cumpliéndose la Ley de Beer-Lambert, ya que se obtienen diferenciales variables.

En el procedimiento d se consideró que la viscosidad del medio no es satisfactoria para mantener en suspensión a los cristales de sulfato de bario - formados con una concentración alta de sulfatos, decidiéndose reducir la curva patrón hasta 7.5 ppm $\text{SO}_4^{=}$, utilizando para ello 75 ppm de sulfato de magnesio heptahidratado y 10 ml de la solución extractante con el objeto de extraer al máximo posible la cantidad de sulfato aplicado.

e. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas a intervalos de 5 minutos a una longitud de onda de 490 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	5'	10'	15'	20'	25'
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
1.5	98.1	98.1	98.3	97.8	98.2
3.0	96.9	95.1	94.8	94.5	94.6
4.5	94.7	93.3	93.1	93.2	93.0
6.0	93.2	91.9	92.2	91.6	91.8
7.5	90.2	89.3	89.3	88.8	89.0

Estos resultados demuestran una vez más no --
ajustarse a la Ley de Beer-Lambert.

En el procedimiento f se repitió el procedi-
miento e únicamente cambiando la longitud de onda --
de 490 a 460 nm para ver el comportamiento de la --
Ley de Beer a esa longitud de onda.

f. Lecturas de Transmitancia (% T) a intervalos de 5 minutos a 460 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	5'	10'	15'	20'
0	100.0	100.0	100.0	100.0
1.5	97.5	97.8	98.0	98.5
3	93.3	93.3	93.7	93.7
4.5	92.0	92.4	92.7	92.3
6.0	90.6	90.8	90.9	91.0
7.5	87.6	87.7	88.1	87.9

Estos datos obtenidos a 460 nm no fueron los apropiados ya que no son representativos para que la Ley de Beer y Lambert se cumpla.

Se buscó a otras longitudes de onda comenzando desde la más baja hasta poder así encontrar la longitud de onda apropiada para que la Ley se cumpla.

g. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas a diferente longitud de onda.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	510	520	530	540	550	560
0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
1.5	94.0	94.1	98.0	96.8	98.5	96.4
3.0	94.5	98.2	95.7	95.1	95.0	93.9
4.5	93.2	96.8	94.1	93.9	93.7	93.3
6.0	92.2	95.8	93.1	93.2	93.0	92.6
7.5	89.5	93.1	90.7	90.5	90.3	90.1

ppm $\text{SO}_4^{=}$	570	580	660	860	870	880
0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
1.5	94.1	99.0	99.9	99.6	99.8	98.5
3.0	95.2	94.9	97.0	97.9	97.9	97.4
4.5	94.2	94.6	96.1	97.4	97.7	97.6
6.0	93.4	93.5	95.6	97.2	97.6	97.5
7.5	90.6	90.9	93.5	95.9	96.3	96.3

Se repitió lo efectuado en el procedimiento e, excepto en lo relacionado a la alícuota de la solución extractora agregada que fue de 10 ml, pero los resultados obtenidos a 460 nm fueron similarmente discordantes a la Ley de Beer-Lambert. Se consideró

conveniente efectuar lecturas en la misma curva patrón utilizando diferente longitud de onda, para -- observar si por las modificaciones realizadas la región de absorción de la luz es alterada por lo que se obtienen resultados discordantes con cualquier - longitud de onda utilizada. Debido a estos resultados. se procedió a elaborar otra curva patrón, utilizando de nuevo el patrón de referencia 300 ppm, eliminando hidróxido de sodio 10 N y cloruro férrico 1%, leyendo a 488 nm.

A.1.2.a Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas a intervalos de 15 minutos a 488 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	5'	20'	35'	50'
0	100.0	100.0	100.0	100.0
3	96.7	96.6	96.9	96.5
6	91.5	91.0	91.6	91.2
9	76.3	0.0	0.0	0.0
12	80.3	80.1	80.0	79.9
15	89.3	88.8	89.0	88.7
18	83.9	83.4	83.4	83.2

Debido a que todas las modificaciones realizadas hasta el procedimiento A.1.1.b todos los resul-

tados fueron discordantes con la Ley de Beer-Lambert, se procedió a modificar el método en lo que concierne a no hacer la adición de cloruro férrico 1% e hidróxido de sodio 10 N por considerarse la probable presencia de un efecto negativo de la precipitación de hidróxido férrico y del papel del filtro sobre el sulfato presente en la solución.

Efecto que producen los resultados discordantes con la Ley de Beer-Lambert.

Esta modificación se hizo considerando además que aún cuando el método original no señala la función del cloruro férrico 1% en esta determinación, ella consiste en eliminar la interferencia de coloración desarrollada por compuestos orgánicos liberados por la solución de acetato de sodio a partir de la materia orgánica del suelo; que en el caso de -- casi todos los suelos utilizados para el presente estudio es insignificante.

Los resultados obtenidos en la curva de patrones preparada fueron completamente inadecuados para concentraciones superiores a 9 ppm de azufre y en las concentraciones de 9 ppm o menos de azufre aún cuando observaban un comportamiento de continuidad a la concentración no observan concordancia con la Ley de Beer-Lambert.

Se elaboró de nuevo otro procedimiento de 0, 6, 12, 18, 24, 30, 36, ppm $\text{SO}_4^{=}$, leyéndose a diferentes longitudes de onda, con el objeto de comprobar si en altas concentraciones de azufre es confiable la Ley de Beer.

b. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas a diferentes longitudes de onda.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	460	488	560	562	564	566	568	570
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
6	98.7	99.2	99.5	99.4	99.6	99.5	99.5	99.5
12	94.3	96.2	96.8	96.7	96.7	96.7	96.8	96.8
18	94.3	95.5	96.3	96.2	96.3	96.6	96.7	96.6
24	91.3	92.8	94.3	94.0	94.5	94.5	94.5	94.4
30	89.7	91.5	93.6	93.9	93.5	93.9	93.9	93.8
36	86.2	88.3	90.8	90.5	90.3	90.8	91.4	90.9

En este caso se observó en general una respuesta continua en la transmitancia a la concentración del elemento aunque tampoco se observó concordancia con la Ley de Beer-Lambert. Se procedió a elaborar otra curva patrón, siguiendo el mismo procedimiento, eliminando ácido acético y cuantificar la turbidez a diferente longitud de onda.

c. Lecturas de Transmitancia (% T) a diferente longitud de onda.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	560	562	564	566	568	570
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
6	99.6	99.3	99.4	99.2	99.5	99.6
12	97.4	96.8	96.8	96.7	97.2	97.2
18	96.8	95.8	96.2	96.1	96.5	96.5
24	95.3	94.6	94.7	94.6	95.0	95.1
30	92.9	92.4	92.6	92.5	93.0	93.1
36	90.2	89.8	90.2	90.1	90.6	90.6

Tampoco proporcionó resultados con la Ley de Beer-Lambert en ninguna de las longitudes de onda que se leyó desde 560 hasta 570 nm.

El intervalo de 560 570 nm se utilizó considerando los resultados obtenidos en el procedimiento b en donde los resultados más satisfactorios se localizarían en esos dos extremos de longitud de -- onda.

Debido a que todas las modificaciones anteriores no proporcionaron los resultados positivos esperados, se procedió a cambiar el patrón de referencia por sulfato de sodio 100 ppm elaborando otra curva patrón de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 ppm $\text{SO}_4^{=}$.

De aquí en adelante no se consideró prudente adicionar ácido acético concentrado como en el procedimiento A.1.2.c que se eliminó porque su objetivo principal es acidificar el medio que quedó básico posterior a la adición de hidróxido de sodio -- 10 N para precipitar el hierro como hidróxido férrico.

d. Lecturas de Transmitancia (% T) a diferentes longitudes de onda.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	460	490	560	562	564	566	568	570
0	100.0	0.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
1	98.3	0.0	98.7	98.8	98.7	98.9	98.2	98.5
2	97.6	0.0	94.7	98.6	98.4	98.4	97.9	98.3
3	94.5	0.0	97.2	95.9	95.9	95.7	95.4	95.5
4	96.0	0.0	97.2	97.3	97.3	97.3	96.9	97.2
5	93.5	0.0	95.9	96.1	96.0	96.1	95.6	96.0
6	92.8	0.0	94.9	95.2	95.1	95.3	94.9	95.3

En este método no se pudo leer a 490 nm pero sí se obtuvieron resultados en otras longitudes de ondas aunque no fueron satisfactorios por no comportarse adecuadamente a la Ley de Beer-Lambert.

Se incluyó además el cambio de la adición del

cloruro de bario como cristales a una alícuota de patrón de 250 ppm y la adición de una cantidad fija de sulfatos a toda la curva y una cantidad diferenciada del mismo sulfato a cada patrón en el rango de concentraciones bajas, para evaluar colorimétricamente las respuestas a la diferenciación de cantidades pequeñas del precipitado del sulfato de bario en un medio donde ya ese precipitado existe en altas concentraciones uniformes, eliminando acetato de sodio, goma acacia, y utilizando solución de bario -- 250 ppm.

e. Lectura de Transmitancia (% T) para cada patrón a 490 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	% T
0.0	18.31
0.2	18.20
0.5	16.62
1.0	16.99
1.5	15.30
2.0	15.42

Igual que el Método de Absorción Atómica, el método Colorimétrico también es funcional por las

dificultades inherentes a la adición exacta de alícuotas y su correspondiente formación de precipitado. En vista después de la eliminación del cloruro férrico e hidróxido de sodio más todas las demás -- variables alteradas, el método aún continuó presentando dificultades en la cuantificación del azufre. Se acudió nuevamente al método original utilizando en esta ocasión una solución de fosfato ácido de -- calcio a una concentración de 500 ppm en fósforo.

A.1.3.a Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas a diferente longitud de onda.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	450	452	454	456	458	460	462
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
2	80.1	80.3	80.6	80.5	80.4	80.7	80.6
4	71.2	70.7	71.8	72.4	71.9	72.5	72.6
6	63.9	63.9	64.0	64.9	64.7	64.9	64.8
8	55.3	57.1	57.6	57.1	58.0	58.2	58.5
10	54.2	54.0	54.3	54.3	54.2	54.6	54.7

ppm $\text{SO}_4^{=}$	464	466	468	470	560	660	860
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
2	80.7	80.9	80.7	81.6	86.0	89.8	93.7
4	73.2	73.4	72.9	73.8	78.9	83.5	89.4
6	65.2	65.2	65.5	65.9	73.2	79.7	87.4
8	58.6	58.7	58.8	59.3	65.6	73.1	81.6
10	55.4	55.2	55.5	56.1	62.4	69.5	79.4

LIBRARY
 UNIVERSITY OF CALIFORNIA
 LIBRARY

De todas estas longitudes de onda se observó que la lectura más adecuada a la Ley de Beer-Lambert era 460 nm pero en las condiciones de esta metodología.

Debido a estos resultados satisfactorios se -- procedió a verificar utilizando otra curva patrón hasta el rango de 12 ppm leyendo en las dos longitudes de onda de 460 y 462 que mejor respuesta han dado en este procedimiento.

b. Lecturas de Transmitancia (% T) a diferente longitud de onda.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	460 nm	462 nm
0	100.0	100.0
3	94.3	94.0
6	88.1	87.8
9	84.3	84.4
12	75.8	75.9

Nota: El orden de los reactivos cambió agregando primero ácido acético seguidamente el cloruro de bario.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	460 nm	462 nm
0	100.0	100.0
3	81.1	85.4
6	83.3	84.6
9	84.2	84.1
12	76.8	76.9

Los resultados obtenidos en este procedimiento demuestran que su grado de exactitud no es repetitivo ya que no se comportó de acuerdo a la Ley de Beer y Lambert y además no se observó % de transmitancia más bajos para mayores concentraciones que en el -- procedimiento A.1.3.a.

Para verificar los resultados del procedimiento A.1.3.a se procedió a repetir la misma curva patrón del procedimiento anterior y leer a las longitudes de onda detectadas como las más adecuadas a ese procedimiento.

c. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas a diferente longitud de onda.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	460 nm	462 nm
0	100.0	100.0
2	97.3	97.5
4	92.5	92.9
6	90.2	90.9
8	88.6	89.1
10	84.3	84.9

Los resultados obtenidos en este método indican un procedimiento similar al procedimiento b y por consiguiente completamente distinto al del -- A.1.3.a que es deseable, lo que confirma la ausencia de repetitividad en la exactitud buscada.

En búsqueda de esa exactitud se decidió recurrir nuevamente a la solución extractora de acetato de sodio más la adición de fosfato ácido de calcio para favorecer la estabilización de la precipitación del sulfato.

Adicionalmente se decidió restringir la curva patrón hasta 9 ppm $\text{SO}_4^{=}$.

RECEIVED
MAY 10 1967
FEDERAL BUREAU OF INVESTIGATION
WASHINGTON, D. C.

d. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas en intervalos de 5 minutos a 462 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	5'	10'	15'	20'	25'	30'
0	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8
3	90.7	90.8	91.3	91.3	90.6	90.7
6	85.2	84.6	85.2	84.6	84.8	84.8
9	77.6	77.7	78.6	77.8	78.3	78.6

Aquí se puede observar que la lectura a los 20 minutos es la más adecuada respecto a la teóricamente esperada. Sin embargo se observa que en la región de 3 - 6 ppm no obedece a la Ley de Beer-Lambert contradiciéndose en el rango de 6 - 9 ppm de sulfato.

Considerando que éste podría ser un comportamiento particular a esta determinación, generalizando para todas las evoluciones de la curva patrón, se decidió modificar el método preparando una curva patrón compuesta por las concentraciones de 0-3 ppm de sulfato para asignar un comportamiento similar a cualquier diferencial conteniendo entre 3 - 9 ppm de sulfato.

e. Lecturas de Transmitancia (% T) en intervalos de 10 minutos, 462 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	10'	20'	30'
0	99.8	99.8	99.8
3	92.2	93.2	91.7
9	82.2	83.3	82.2

Las respuestas a este procedimiento siguieron la misma tendencia que en el anterior aunque reduciéndose considerablemente su magnitud, lo que indica que no hay repetitividad en la exactitud del método. Se procedió a modificar el método adicionando una solución de fosfato ácido de calcio hasta una concentración de 2000 ppm de fósforo tratando de encontrar una mayor estabilización en la formación del precipitado del sulfato.

f. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas para cada patrón, a 462 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	% T
0	100.0
9	86.0
18	71.4
27	68.5

En los resultados de transmitancia obtenidos, la diferencia de lecturas entre las distintas concentraciones, no se observa comportamiento acorde a la Ley de Beer-Lambert.

Para verificar el comportamiento anterior se procedió a elaborar otra curva patrón utilizando el mismo patrón de referencia a 100 ppm de azufre (S).

g. Lecturas de Transmitancia (% T) para cada patrón, a 462 nm.

ppm SO_4^-	% T
0	100.0
3	93.5
6	86.7
9	83.4

Con estos resultados se pudo corroborar la discordancia con respecto a la Ley de Beer-Lambert, -- aunque dicha discordancia se redujo considerablemente en el rango de 3 a 6 ppm de azufre, por lo tanto se consideró necesario cambiar la solución extractora por cloruro de calcio dihidratado 0.04 M por ser ésta la solución de equilibrio a utilizar en las -- evaluaciones de capacidad de fijación de sulfato.

LABORATORIO
ANÁLISIS QUÍMICO

h. Lectura de Transmitancia (% T) obtenida para cada patrón a una longitud de onda de 462 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	% T
0.0	94.5
3.0	93.6
6.0	86.4
9.0	81.4

En los resultados se observa que el patrón 0 da un porcentaje de transmitancia menor que 100 a esta longitud de onda. Todos los porcentajes de transmitancia de la curva patrón no concuerdan con la Ley de Beer-Lambert.

Estimando que en su contacto con el suelo durante el proceso de fijación la solución de cloruro de calcio sufre transformaciones considerables, se procedió a modificar el método evaluando la sustitución de acetato de sodio por el extracto de cloruro de calcio procedente del tratamiento cero de la fijación de sulfato, desarrollando una curva patrón distinta para cada muestra utilizada, con el propósito de determinar posible segregación en los resultados producidos por la naturaleza físico-química distinta en cada suelo.

A.1.4.a Lecturas de Transmitancia (% T) en curvas patrones preparadas con adiciones constantes del extracto 0, a una longitud de onda de 462 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	Curva Patrón 1	Curva Patrón 2	Curva Patrón 3
0	100.0	100.0	81.2
3	92.7	101.8	88.1
6	91.7	84.7	87.6
9	76.3	72.0	80.4

Las lecturas obtenidas en cada curva patrón, tomando alícuotas del tratamiento de cero adición de sulfato, fue diferente en las tres. Se observa que en la tercera con el patrón cero no se obtuvo el 100% de transmitancia y que sus otros resultados son discordantes a la Ley de Beer-Lambert, debido a resultados impredecibles a la aportación adicional de precipitados y a la cantidad normal que se forma por la presencia de sulfatos ya que aumenta y disminuye. Por lo que se consideró conveniente modificar nuevamente la curva patrón, sustituyendo el cloruro de calcio 0.04 M por cloruro de potasio 0.4 N como solución extractora, considerando que ésta puede ser una solución de equilibrio en la fijación de sulfato y modificando la cantidad de fosfato ácido de calcio y leer a diferentes longitudes de onda: 462 y 686 nm.

A.1.5.a Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas para la curva patrón a diferentes longitudes de onda.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	462 nm	686 nm
0	100.0	100.0
3	93.1	96.6
6	86.4	93.0
9	85.6	92.0

b. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas para la curva patrón a diferentes longitudes de onda.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	462 nm	686 nm
0	100.0	100.0
3	94.9	97.2
6	91.5	95.9
9	85.3	91.8

c. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas para la curva patrón a diferentes longitudes de onda.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	462 nm	686 nm
0	100.0	100.0
3	96.0	98.9
6	95.7	97.5
9	93.4	95.7

En estos resultados se comprobó que el más adecuado es A.1.5.a con respecto a la Ley de Beer-Lambert, aunque la discordancia del rango 0 - 6 ppm $\text{SO}_4^{=}$ fue mínima y de 6 - 9 es mayor.

d. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenida para cada patrón.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	462 nm	686 nm
0	0.0	100.0
3	0.0	96.2
6	0.0	95.3
9	0.0	94.5

Los resultados obtenidos a 686 nm no son satisfactorios, observando que los diferenciales entre patrones no son los esperados para la Ley de Beer-Lambert. A 462 nm no se obtuvieron valores de transmitancia, debido a que para este tipo de solución dicha longitud de onda no es adecuada. Debido a que los resultados de transmitancia obtenidos para cada patrón en la curva no concuerda con la Ley de Beer-Lambert, se considera conveniente evaluar -- exclusivamente el patrón de 9.0 ppm de sulfato, la variabilidad del pH de la solución, mediante la -- adición de hidróxido de sodio y a la vez evaluar la

estabilidad del precipitado de sulfato de bario, mediante lecturas de transmitancia a intervalos diferentes de tiempo para comprobar su estabilidad en la suspensión.

A.1.6.a Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas a intervalos diferenciales de tiempo a una longitud de onda de 686 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	0'	5'	16'	18'	23'	28'
9	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
9	93.2	93.9	93.7	93.7	94.1	94.3
9	86.3	84.8	81.8	80.8	79.4	77.0
9	92.7	92.2	89.8	89.1	87.4	86.0
9	90.0	91.5	92.6	92.1	92.0	92.0

ppm $\text{SO}_4^{=}$	33'	38'	43'	53'	63'	83'
9	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
9	94.0	93.9	93.5	93.5	92.8	92.0
9	75.4	74.1	73.6	72.5	71.6	70.9
9	84.6	83.2	82.0	78.9	78.3	77.5

ppm $\text{SO}_4^{=}$	93'	103'	113'	123'	143'	193'
9	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
9	91.8	90.9	90.9	90.4	89.8	89.6
9	70.7	70.0	69.8	69.6	70.1	73.1
9	75.2	73.6	72.7	71.8	77.6	78.7
9	88.4	87.3	86.2	85.0	85.5	85.0

En los resultados obtenidos se observó estabilidad de transmitancia en tres patrones a determinados tiempos.

El patrón segundo mantuvo dicha estabilidad -- desde los 103 hasta 193 minutos.

El patrón tercero la estabilidad se mantiene - durante 40 minutos (desde 103 - 143 minutos).

En el patrón cuarto a los 113 minutos mantuvo estabilidad por 10 minutos.

El patrón quinto mantuvo estabilidad desde 123 hasta 193 minutos.

Se comprobó que la mayor estabilidad fue en el patrón segundo, de pH 4.28, por ello se consideró - conveniente continuar evaluando este efecto del pH sobre la estabilidad del precipitado, en una curva patrón y no una sola concentración, en la cual se - ajustara el pH aproximado a 4.35 mediante la adición de hidróxido de sodio.

b. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas en intervalo de 2 minutos a 686 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	2'	4'	6'
0	100.0	100.0	100.0
3	98.6	100.6	107.6
6	96.2	97.9	105.4
9'	94.8	96.7	103.0

Los porcentajes de transmitancia obtenidos no son los esperados, debido a que solamente a los 2 minutos ocurre absorbancia por el precipitado para 3, 6 y 9 ppm. Dejando de observarse para el patrón de 3 ppm a los 4 minutos y para todos de los 6 minutos en adelante.

No hay comportamiento similar en el de 9 ppm a un pH de 4.25 con el anterior que fue de 4.28, indica que la formación o estabilidad del precipitado, no solamente está en función del pH, sino de otro factor que controlar. Por lo que se consideró adecuado uniformizar nuevamente el método, ajustando el pH a 5.0 - 6.8 mediante la adición de hidróxido de potasio 0.05 N.

c. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas en diferente curva patrón, a una longitud de onda de 686 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	pH Inicial		pH final con		%	
	Curva Patrón		adición de KOH		Curva Patrón	
	1	2	1	2	1	2
0	4.22	3.20	6.12	9.27	100.0	100.0
3	2.80	3.28	5.75	6.48	100.0	60.5
6	4.36	2.68	5.74	6.75	97.5	61.0
9	3.05	3.20	5.75	6.55	93.3	55.8

Con una gota de hidróxido de potasio 0.05 N la respuesta al agregarle ácido clorhídrico a 3 ppm manifiesta el efecto de interferencia sobre la formación de precipitado de sulfato por la alta ionización de ácido clorhídrico que se refleja inclusive en las concentraciones de 6 y 9 ppm donde los porcentajes de transmitancia son considerablemente bajos en relación de metodologías aquí ensayadas.

Con 2 gotas de hidróxido de potasio 0.05 N -- puede observarse el efecto considerablemente alto -- del pH sobre la formación del precipitado. Ya que con un incremento de 0.73 unidades de pH en la concentración de 3 ppm ocurrió bastante formación, en este caso respecto al anterior. Así mismo se puede observar el diferencial registrado entre los pH fi-

nales de cada patrón y su influencia sobre % T, demostrándose con ello que sí existe una alta dependencia entre el pH y la formación de precipitado. - Por lo tanto se consideró conveniente evaluar el método mediante el ajuste del pH aproximado a 11 con solución de hidróxido de potasio 0.05 N, eliminando el ácido clorhídrico 1 N.

- d. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas para cada patrón, a 862 nm.

ppm SO_4^-	pH inicial	pH final	% T
0	5.20	11.02	100.0
3	5.52	11.02	98.9
6	5.30	11.01	95.5
9	5.18	11.00	84.7

A 686 nm no se obtuvo % T de 100.0 por lo que se leyó a 862 nm obteniéndose una lectura discordante con respecto a la Ley de Beer-Lambert, por lo tanto se estimó necesario elaborar otra curva patrón utilizando trietanolamina para ajustar el pH a 5.5, luego con hidróxido de potasio 0.05 N ajustarlo a pH de 6.8, con el objeto de mantener estable el precipitado, adicionando 0.5 ml de ácido clorhídrico.

e. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas para cada patrón, a 686 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	pH final	% T
0	6.85	100.0
3	6.66	101.8
6	6.50	102.0
9	6.73	99.0

Las lecturas obtenidas con esta longitud de onda son erróneas ya que los diferenciales son mínimos en el rango de 0 a 9 ppm, no son acordes a la Ley de Beer-Lambert, por lo que se procede a otra curva patrón, utilizando hidróxido de sodio 10 N -- para alcanzar un pH aproximado de 5.0.

f. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas a intervalos de 5 minutos.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	pH inicial	5'	10'	15'
0	5.165	100.0	100.0	100.0
3	5.185	98.7	98.5	98.6
6	5.225	96.8	96.8	97.2
9	5.163	90.5	91.0	91.2

Estos fueron leídos al día siguiente y sus resultados fueron más erróneos debido a que para ese tiempo el sulfato de magnesio había precipitado en su totalidad y se obtuvo una solución final muy turbia, con pH de 5.34, 5.46, 5.49, 5.465 para 0, 3, 6 y 9 respectivamente.

Debido a estas lecturas se procedió a otra -- curva patrón llevando a pH aproximado 5 a 6 con hidróxido de sodio 10 N, leyendo a 683 nm a intervalos de tiempo.

- g. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas en intervalos diferentes de tiempo, a una longitud de onda 683 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	pH	10'	15'	30'	50'
0	5.340	100.0	100.0	100.0	100.0
3	5.465	98.6	99.0	97.6	94.9
6	5.490	79.0	77.7	75.3	77.7
9	5.465	101.6	101.6	99.0	97.0

Según estos resultados se observa que los valores de la curva patrón no concuerdan con la Ley de Beer-Lambert, ya que las lecturas del patrón de 9 ppm son discordantes por la presencia de un efecto negativo que inhibe la formación inicial del --

precipitado, permitiendo su expresión hasta las -- lecturas de 30 y 50 minutos. Por lo que se procede a preparar patrones de 0 y 9 ppm dobles, ajustando el pH aproximadamente a 12.

- h. Requerimientos de KOH 0.05 N para alcanzar un pH similar en los patrones de 0 - 9 ppm de sulfato.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	pH Original	pH Final
0	1.425	12.065 (84 gotas de KOH)
9	1.415	12.02 (94 gotas de KOH)

El trabajo se realizó con el objetivo de determinar la cantidad de hidróxido de potasio necesario adicional para neutralizar el ácido clorhídrico presente en la solución y permitir la formación de precipitado de sulfato de bario responsable de la turbidez que permite la determinación -- del azufre. Se considera necesario introducir el ácido clorhídrico en la solución a evaluar, porque la base utilizada es fuerte, con lo cual se pretende estabilizar la actividad química del medio, por lo que se procede a ajustar pH aproximadamente a 10 con hidróxido de potasio 0.05 N.

i. Lecturas de Transmitancia (% T) para cada patrón, a 695 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	pH inicial	Gotas KOH	pH Final	% T
0	1.44	22	10.15	85.0
3	1.42	20	10.30	61.9
6	1.43	16	10.55	55.6
9	1.42	17	10.50	50.5

Es necesario agregar a todos los patrones 23 gotas de hidróxido de potasio para iniciar la medición de pH y continuar agregando hasta tener pH -- aproximado de 10.4 con el cual se desarrolla la turbidez necesaria para cuantificar el azufre. Esto fue para indagar en la curva patrón completa, la -- interacción existente entre un ácido y una base -- fuerte, respecto a la formación de turbidez para la evaluación de azufre en suspensión.

Los resultados obtenidos muestran cierta concordancia con la Ley de Beer-Lambert, pero el grado de turbidez desarrollada con esta metodología es -- muy alta, registrándose una absorbancia bastante -- considerable para 0 ppm, por lo que se procede a -- otra curva patrón, usando sulfato de potasio 50 ppm

eliminando el ácido clorhídrico.

j. Lectura de Transmitancia (% T) para cada patrón, a 892 nm.

ppm SO_4^-	% T
0	100.0
1	93.8
2	81.8
3	84.5

Los resultados obtenidos se interpretan en -- forma inversa a la Ley de Beer-Lambert, donde se observa que una concentración mayor no reduce, sino que incrementa el % de transmitancia con esta metodología.

Por lo que se ensaya nuevamente la curva patrón, utilizando una base orgánica (trietanolamina) y no una base mineral fuerte, para ajustar el pH - hasta aproximadamente 10.3.

k. Lecturas de Transmitancia (% T) a diferente longitud de onda.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	pH Final	Gotas con Trietanolamina	692 nm	892 nm
0	10.21	51	100.0	100.0
1	10.22	59	109.3	93.8
2	10.23	56	87.3	81.8
3	10.19	118	96.9	84.5

Bajo las condiciones en las cuales se desarrolla el procedimiento, hubo disparidad en la curva patrón ensayada debido a las dispersiones impredecibles entre los resultados respecto a lo normalmente esperado conforme a la Ley de Beer-Lambert. En vista de los resultados obtenidos se procedió a corroborar el comportamiento, repitiendo la curva patrón por triplicado, para determinar si el pH logrado se mantiene constante.

1. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas para diferente curva patrón.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	Curva	Curva	Curva	Curva	Curva	Curva
	Patrón 1	Patrón 2	Patrón 3	Patrón 1	Patrón 2	Patrón 3
	693 nm			696 nm		
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
1	102.7	101.4	101.0	105.2	101.8	109.0
2	92.8	96.0	96.0	90.7	95.6	99.0
3	93.8	90.2	90.8	91.3	90.0	90.8

Los resultados obtenidos demuestran que los pH alcanzados en todas las repeticiones, aunque fueron diferentes, su variación fue pequeña, no obstante - los resultados respecto al % T, variaron considerablemente los patrones de 1 y 2 ppm, ya que el de -- 3.0 ppm fue bastante similar. Los resultados de la repetición que se dejó en reposo, demuestran que se -- según pasa el tiempo ocurre una mayor formación de -- turbidez, pero que en general fue debida a una reac- ción ajena a la del sulfato de bario porque los pa- trones de 1 y 3 ppm se observa menor turbidez que - el de 0 ppm que no contiene azufre.

Tanto los resultados del procedimiento k como en aquéllos donde se ha utilizado otra base demues- tran que no se puede ajustar el procedimiento de la formación y turbidez a la Ley de Beer-Lambert me-

diante la manipulación del pH de la solución. Por ello se consideró conveniente iniciar el estudio utilizando una curva patrón de baja concentración con la adición de cloruro de potasio 0.4 N, eliminando la adición de cloruro férrico, hidróxido de sodio y paso de filtración, haciendo lecturas cada 15 minutos para tratar de encontrar un período determinado en el cual se puede leer con mayor confiabilidad.

A.1.7.a Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas a intervalos de 15 minutos en diferente curva patrón a 683 nm.

Curva Patrón 1 ppm SO_4	15'	30'	45'
0.0	100.0	100.0	100.0
1.0	97.4	97.5	96.8
2.0	96.5	96.4	96.3
3.0	94.9	94.9	94.8

Curva Patrón 2 ppm SO_4	15'	30'	45'
0.0	100.0	100.0	100.0
1.0	98.0	98.5	99.1
2.0	97.4	96.7	97.3
3.0	96.4	95.8	96.4

...Continuación.

Curva Patrón 3 ppm $\text{SO}_4^{=}$	15'	30'	45'
0.0	100.0	100.0	100.0
1.0	99.5	99.4	99.2
2.0	97.3	97.3	97.4
3.0	96.3	96.3	96.1

Los resultados de este procedimiento indican - que la mejor lectura fue la obtenida a 30 minutos donde se observan las mayores separaciones entre - las distintas concentraciones de azufre, pero se observa que no existe repetitividad en las distintas réplicas, correspondiendo los mejores resultados -- aparentemente a la primera réplica por mostrar mayor absorbancia con 3 ppm de azufre.

Bajo el supuesto de que los períodos de tiempo utilizados para realizar las lecturas fueron muy -- largos, por lo que se procede a elaborar otra curva patrón similar y leer a intervalos de 5 minutos y a distinta longitud de onda con el objeto de encontrar la longitud de onda más adecuada.

b. Lecturas de Transmitancia (% T) a intervalos de 5 minutos, a una longitud de onda de 686 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	5'	10'	15'	20'	25'
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
1	98.7	98.7	98.9	99.0	98.4
2	97.7	98.4	98.2	98.6	98.0
3	96.8	96.9	97.0	97.2	97.3

ppm $\text{SO}_4^{=}$	30'	35'	40'	45'	50'
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
1	98.9	98.6	98.5	98.6	97.6
2	98.4	97.8	97.6	97.7	96.2
3	97.5	96.9	97.0	97.6	95.5

c. Lecturas de Transmitancia (% T) a diferente longitud de onda.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	683	724	835	900	958
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
1	96.8	97.4	99.2	99.4	98.8
2	95.5	96.4	97.4	98.9	98.3
3	94.3	95.9	97.8	98.1	98.1

De estas lecturas se consideró que la longitud de onda a 683 nm es la más adecuada a la Ley de Beer-Lambert. Por lo que se procedió a obtener nuevas lecturas en ciclos de 10 minutos utilizando esa longitud.

d. Lecturas de Transmitancia (% T) a intervalos de 10 minutos a 683 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	10'	20'	30'	40'	50'	60'
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
1	98.3	98.1	97.9	97.9	97.5	97.4
2	97.0	96.8	96.4	97.2	96.4	96.5
3	96.0	95.9	95.9	96.2	95.5	95.6

Los resultados indican que se puede obtener un comportamiento más adecuado para las condiciones ensayadas al efectuar lecturas a los 50 minutos con una longitud de onda de 896 nm, o a los 25 minutos y 30 minutos a 683 nm. Esta última longitud de onda fue determinada de la evaluación realizada a diferentes incrementos de longitud de onda según se observa en los resultados registrados al respecto. Considerando los resultados adecuados obtenidos con este procedimiento se decidió ensayar la misma metodología con otra curva patrón en duplicado de con-

centraciones más altas.

e. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas a intervalos de 15 minutos, a 683 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	Curva Patrón 1			Curva Patrón 2		
	15'	30'	45'	15'	30'	45'
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
6	89.3	88.7	89.1	88.5	88.9	89.4
12	79.2	79.1	79.9	80.5	81.0	82.1
18	68.3	68.5	69.5	68.6	68.8	69.3
24	60.9	60.8	61.7	60.0	60.4	60.7

Los resultados obtenidos demostraron que existe un comportamiento más o menos adecuado a la Ley de Beer-Lambert en los patrones desde 0 hasta 12 ppm en el intervalo de 15 y 30 minutos, mostrando segregaciones de esa misma ley con las concentraciones más altas. Para verificar el comportamiento observado se decidió repetir en otro duplicado similar la misma experiencia.

f. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas a intervalos de 15 minutos a 683 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	Curva Patrón 1			Curva Patrón 2		
	15'	30'	45'	15'	30'	45'
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
6	89.5	89.2	89.4	89.3	89.9	90.0
12	77.2	77.1	77.3	80.1	80.9	81.3
18	70.2	70.2	70.7	72.3	73.8	74.0
24	61.2	60.8	60.7	60.3	61.4	63.0

Los resultados obtenidos en este procedimiento indican que de las réplicas, la 2 observó un comportamiento adecuado respecto a la Ley de Beer-Lambert continuamente hasta la concentración de 18 ppm, -- mientras que en la 1 hubo segregación completa desde 6.0 ppm en adelante sugiriendo este comportamiento la existencia de un factor de alteración todavía no considerable. Los resultados de la réplica 2 permiten esperar alguna repetitividad de la -- metodología, por lo que se decidió verificar ese -- comportamiento hasta la concentración de azufre más segura que es de 0 a 12 ppm replicando la curva 5 veces.

g. Lecturas de Transmitancia (% T) obtenidas de 5 curvas patrones, a 683 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$	Curva Patrón 1	Curva Patrón 2	Curva Patrón 3	Curva Patrón 4	Curva Patrón 5
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
4	93.3	93.5	93.3	93.2	93.5
8	83.7	85.5	84.7	86.0	85.3
12	77.8	77.0	76.5	76.4	74.3

Los resultados obtenidos según la desviación standar de los promedios de los diferenciales de -- las lecturas entre los distintos patrones demuestran que según incrementa la concentración de azufre la dispersión de resultados respecto al promedio es más alta indicando con ello una segregación más alta respecto a la Ley de Beer-Lambert.

En general las lecturas de transmitancia obtenidas para cada patrón dentro de la curva no obedece a la Ley de Beer-Lambert respecto a la evaluación de complejos porque según incrementa la concentración del material a evaluar debe reducirse el diferencial en transmitancia entre cada dos concentraciones distintas respecto al par anterior, o sea, -- que en el presente caso se registró un comportamiento similar al de la curva 1 del procedimiento ante-

rior. Debido a que no se obtuvo repetitividad en las lecturas realizadas para cada réplica se consideró que el factor que ha venido influyendo en la -disparidad de resultados posiblemente esté asociado a problemas de absorción o liberación de azufre provocado por las rayaduras existentes en los tubos --plásticos utilizados indistintamente para cada evaluación. Por ello se procede a continuación a trabajar con la misma curva patrón y las mismas condiciones, seleccionando tubos muy poco rayados o utilizando nuevos.

h. Lecturas de Transmitancia (% T) a intervalos de 15 minutos, a 683 nm.

ppm $\text{SO}_4^{=}$		% T
0	100.0	100.0
4	92.6	92.6
8	84.2	83.9
12	75.4	75.8

Los resultados obtenidos en esta evaluación demuestran que hay un comportamiento bastante similar al observado en el procedimiento anterior respecto -a los promedios de las lecturas para cada patrón. --De igual manera se observa que a los 15 minutos --

ocurre un incremento en los diferenciales de transmitancia entre cada 2 concentraciones indicando con ello un comportamiento de la turbidez inverso respecto a las de los complejos para la Ley de Beer-Lambert. Habiéndose obtenido resultados confiables y repetitivos se decidió utilizar este procedimiento para hacer las lecturas de las muestras donde se determina la capacidad de fijación de azufre trabajando la curva patrón hasta 8 ppm de azufre y adicionándole a las muestras a evaluar 4 ppm de azufre para que todas caigan dentro del rango de concentración abajo del cual no existe incertidumbre para la lectura.

B. Absorción Atómica.

B.1 En este procedimiento se observó una sensibilidad muy baja y se necesitarían concentraciones altísimas del elemento para poderse detectar y en base a esto se consideró ajustar la curva patrón.

B.1.1 Resultados obtenidos en la cuantificación indirecta de $\text{SO}_4^{=}$ por espectrofotometría.

Absorción Atómica		
Adicionado	ppm Ba Cuantificado	Teórico
25	49.23	55
50	20.64	30

Emisión de Llama
ppm Ba

Adicionado	Cuantificado en Diferentes Lecturas			Teórico
25	47.80	7.20	28.80	55
50	17.57	12.43	24.26	30

Las lecturas de las soluciones respecto a lo que se esperaba no fueron adecuadas; para que respondiera se tendría que preparar curva de patrones enormes para cantidades pequeñas de sulfato que hay en los suelos y ésto no nos serviría.

Los resultados obtenidos en las lecturas de absorción atómica entre la curva patrón preparada, y las -- muestras simuladas para la precipitación como sulfato de bario, demuestran que la metodología no es aplicable a la determinación de azufre en los suelos porque generalmente en éstos existen cantidades bien pequeñas de azufre. Mientras que para la determinación confiable del elemento en absorción atómica se necesitan cantidades bien altas que se alejan completamente de la realidad.

C. Interpretación y Resultados de Cuantificación de Sulfatos.

CUADRO 1. RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA CUANTIFICACION DE SULFATO POR TRES VARIABLES DEL METODO TURBIDIMETRICO EN EL ESTRATO AGRICOLA DE 66 SUELOS DE EL SALVADOR

Muestra	Ppm $\text{SO}_4^{=}$ Método C.1	Ppm $\text{SO}_4^{=}$ Método C.2	Ppm $\text{SO}_4^{=}$ Método C.3
1 C ₁	56.2	46.9	65.0
1 C ₂	75.6	28.0	25.4
2 C ₁	208.8	44.8	70.0
2 C ₂	107.1	4.8	15.1
3 C ₁	62.5	5.4	20.0
4 C ₁	10.6	0.0	4.6
5 C ₁	158.1	69.2	92.5
5 C ₂	+ 337.5	37.2	92.8
6 C ₁	15.6	41.9	22.7
6 C ₂	86.5	31.8	20.7
7 C ₁	97.2	65.6	36.5
8 C ₁	18.2	9.4	22.0
8 C ₂	20.0	3.6	33.7
9 C ₁	0.00	0.5	6.7
9 C ₂	1.00	0.0	0.0
10 C ₁	173.8	70.3	3.3
10 C ₂	60.0	42.8	49.1

(Cont.)

Muestra	Ppm SO_4^- Método C.1	Ppm SO_4^- Método C.2	Ppm SO_4^- Método C.3
11 C ₁	192.2	127.5	58.3
11 C ₂	120.0	55.6	59.6
12 C ₁	16.0	23.8	37.5
13 C ₁	3.2	30.6	55.0
13 C ₂	0.0	6.2	23.8
14 C ₁	0.0	0.0	12.1
14 C ₂	23.1	4.8	8.2
15 C ₁	40.0	37.5	27.5
16 C ₁	0.0	15.6	10.0
17 C ₁	0.0	0.0	4.6
18 C ₁	75.6	9.2	15.8
19 C ₁	4.8	0.0	50.3
19 C ₂	0.0	0.0	37.5
20 C ₁	0.0	0.0	10.4
20 C ₂	0.0	0.0	7.5
21 C ₁	0.0	4.5	5.1
22 C ₁	70.0	53.1	65.4
23 C ₁	0.0	0.0	8.2
24 C ₁	1.0	4.8	77.9
24 C ₂	0.0	0.0	23.3
25 C ₁	0.0	0.0	47.9
26 C ₁	0.0	0.0	16.6

(Cont.)

Muestra	Ppm $\text{SO}_4^{=}$ Método C.1	Ppm $\text{SO}_4^{=}$ Método C.2	Ppm $\text{SO}_4^{=}$ Método C.3
26 C ₂	0.0	0.0	8.2
27 C ₁	0.0	0.0	37.5
28 C ₁	0.0	13.4	75.4
29 C ₁	0.0	0.0	33.6
30 C ₁	0.0	0.0	23.3
30 C ₂	0.0	0.6	16.2
31 C ₁	0.0	0.0	4.6
31 C ₂	0.0	24.4	26.2
32 C ₁	10.0	133.7	22.1
32 C ₂	7.50	61.9	39.6
33 C ₁	0.0	9.2	23.3
33 C ₂	0.0	41.9	32.1
34 C ₁	0.0	0.0	20.0
34 C ₂	0.0	0.0	6.6
35 C ₁	0.0	19.0	25.4
36 C ₁	0.0	10.0	22.7
37 C ₁	0.0	0.0	9.1
38 C ₁	0.0	0.0	17.9
39 C ₁	0.0	54.7	8.2
39 C ₂	0.0	0.0	10.0
40 C ₁	0.0	14.8	54.1
41 C ₁	0.0	43.7	60.8

(Cont.)

Muestra	Ppm $\text{SO}_4^{=}$ Método C.1	Ppm $\text{SO}_4^{=}$ Método C.2	Ppm SO_4^{-} Método C.3
41 C ₂	146.2	61.2	64.1
42 C ₁	57.8	28.6	34.5
43 C ₁	63.8	28.6	30.8
44 C ₁	35.0	3.6	22.6
44 C ₂	107.5	4.9	30.0
45 C ₁	50.0	41.9	34.5
45 C ₂	107.1	35.6	38.8
46 C ₁	9.8	26.9	50.8
47 C ₁	83.8	33.1	45.6
48 C ₁	1.0	0.0	8.2
48 C ₂	1.0	0.0	20.8
49 C ₁	106.9	240.0	7.2
49 C ₂	47.5	132.0	2.1
50 C ₁	16.9	20.5	12.1
50 C ₂	25.0	49.4	20.9
51 C ₁	13.5	37.4	46.2
51 C ₂	70.0	60.0	49.5
52 C ₁	55.0	127.5	32.0
53 C ₁	25.0	186.2	14.1
53 C ₂	202.5	66.2	41.6
54 C ₁	2.2	11.8	12.8
54 C ₂	38.5	32.5	4.6

(Cont.)

Muestra	Ppm $\text{SO}_4^{=}$ Método C.1	Ppm $\text{SO}_4^{=}$ Método C.2	Ppm $\text{SO}_4^{=}$ Método C.3
55 C ₁	9.8	23.0	25.8
55 C ₂	20.0	20.5	16.6
56 C ₁	11.2	6.2	70.0
57 C ₁	0.0	7.5	41.6
57 C ₂	0.0	0.5	10.4
58 C ₁	0.0	3.6	32.8
58 C ₂	0.0	1.8	15.1
59 C ₁	0.0	0.0	0.0
59 C ₂	0.0	0.0	25.8
60 C ₁	0.0	0.5	0.0
60 C ₂	0.0	7.5	27.0
61 C ₁	31.2	50.0	27.0
62 C ₁	0.0	68.6	19.1
63 C ₁	0.0	4.8	27.0
63 C ₂	9.8	23.0	15.8
64 C ₁	0.0	0.0	0.0
64 C ₂	0.0	3.7	18.8
65 C ₁	0.0	8.0	20.0
65 C ₂	0.0	9.4	15.1
66 C ₁	0.0	18.6	20.0
66 C ₂	22.5	12.2	14.1