

Validación del método Walkley y Black para valoración de suelos contaminados con carbono orgánico

Validation of Walkley and Black method for assessment of soils contaminated with organic carbon

COLCIENCIAS TIPO 1. ARTÍCULO ORIGINAL

RECIBIDO: MAYO 1, 2013; ACEPTADO: JUNIO 13, 2013

Oscar Balanta
chany141@hotmail.com

Alejandro Pantoja
aa_ppss@hotmail.com

Jorge Enrique Castillo
jorgejeca@hotmail.com

Universidad Santiago de Cali, Colombia

Resumen

Se realizó la validación del método Walkley y Black en el laboratorio ambiental de la CVC, empleando patrones de glucosa con el fin de verificar el límite de detección, el límite de cuantificación, la exactitud, la precisión, la recuperación y la repetibilidad, obteniendo valores que permitieron demostrar la validez del método y brindar a la autoridad ambiental la posibilidad de contar con un método validado aplicable al monitoreo de suelos contaminados. Igualmente, se realizó un estudio de valoración de carbono orgánico en el relleno sanitario Presidente, ubicado en la vereda Arenales, corregimiento del municipio de San Pedro en el departamento del Valle del Cauca, con el fin de determinar la contaminación de suelos causada por carbono orgánico proveniente de los lixiviados; se obtuvo resultados de 6.79% y 5.71% en concentración de CO para las lagunas 4 y 5 respectivamente, lo que indica contaminación al subsuelo, ya que sobrepasan el valor de referencia 4.29% y el umbral permitido 6% por la norma ambiental del Reino Unido (UK Gov., 2013), aplicando para estos análisis el método previamente validado en el laboratorio ambiental.

Palabras Clave

Carbono orgánico; validación; lixiviado; suelos; CVC.

Abstract

The Walkley and Black method *was validated* in the CVC environmental laboratory, *using* glucose standards in order to verify detection and quantification limits, accuracy, precision, *recovery and* repeatability, *obtaining values* that allowed demonstrating the validity of the method and providing environmental authority the possibility of having a validated method applicable to the monitoring of contaminated soils. Similarly, *a study* of assessment of organic carbon in President, a landfill located in Arenales (San Pedro, Valle del Cauca, Colombia), *in order* to determine soil contamination caused by organic carbon from of leachate, obtaining results 6.79% and 5.71% in concentration of CO to the gaps 4 and 5 respectively, *indicating* contamination subsoil and that exceed the reference value 4.29% *and* 6% threshold permitted by the environmental standard the UK (UK Gov., 2013), applying for these analyzes the method previously validated in the environmental laboratory.

Keywords

Organic carbon; validation; leachate; soil; CVC.

I. INTRODUCCIÓN

Los rellenos sanitarios o plantas integrales son la manera más común de disposición de desechos sólidos en Colombia. De acuerdo con la datos reportados por las empresas prestadoras de servicio de aseo al *Sistema Único de Información* [SUI], en el País se generan aproximadamente 25.079 toneladas diarias de residuos, de las cuales el 90.99% (22.819,2 ton/día) son dispuestas en rellenos sanitarios, y el 9.01% restante (2.269 ton/día) tiene una disposición inadecuada (Tosse, 2003).

Figura 1. Vista área del relleno sanitario *El presidente*



Estos residuos se pueden caracterizar en los rellenos sanitarios de cielo abierto en cuatro grupos: materia orgánica disuelta, componentes macroinorgánicos, metales pesados y compuestos orgánicos xenobóticos; ellos generan lixiviados que se producen como efecto de las lluvias que se percolan a través de ellos y del suelo, ocurriendo una combinación química, física, biológica y microbiológica que da lugar a la generación de procesos de transformación de sustancias.

Estos lixiviados, al estar conformados de materia orgánica, tienen como característica poseer carbono orgánico, un indicador de contaminación de suelos, la misma que es detectada por medio de métodos analíticos como el de Walkley y Black, donde el $K_2Cr_2O_7$ es oxidado por el carbono orgánico reflejándose en un cambio de color de la solución (Carreira, 2010).

Para las autoridades ambientales regionales y del Estado, como la Corporación Autónoma Regional del Valle del Cauca [CVC], es importante diseñar y validar métodos que permitan monitorear la posible contaminación de los suelos por carbono orgánico.

Por lo anterior, el objetivo principal de este trabajo es estandarizar la técnica de carbono orgánico en suelos, para lo cual se realiza un análisis de carbono orgánico en siete muestras de suelo tomadas frente a las lagunas y reservorios de los lixiviados, para así evaluar la posible infiltración de carbono.

La respectiva validación del método Walkley y Black se realizó en el laboratorio ambiental de la CVC, lo que le permitirá a esta institución, como autoridad competente, contar con una técnica acreditada para monitorear la contaminación de suelos y, en consecuencia, tomar las acciones pertinentes.

II. METODOLOGÍA

A. Muestreo

Se realizó un muestreo selectivo frente a cada laguna de almacenamiento de lixiviados en sentido del flujo de las aguas subterráneas en un área total de 235m², la cantidad total de muestras recolectadas frente a cada laguna fue de una, debido a la capacidad del laboratorio de análisis, igualmente se recolectaron muestras de referencias o *blancos*, provenientes de una zona libre de contaminación por lixiviados (ver Tabla 1).

Previo a esta recolección se realizó una limpieza del terreno, en el cual se excavo una calicata (ver Figura 2) con 1,5 m de profundidad, 0,4 m de ancho y 0,4 m de largo, del cual se tomaron 10 sub-muestras de aproximadamente 500 y 1000 g; posteriormente, estas sub-muestras se mezclaron y se tomó 1000 g de la muestra compuesta y se le realizó el análisis, no sin antes eliminar las impurezas presentes en ella, tales como lombrices u hojas que puedan interferir en la molienda y el análisis.

Figura 2. Excavación calicata para toma de muestras



Tabla 1. Muestras de análisis

Detalle	Cantidad	Observaciones
Muestras tomadas	5	Una por cada laguna
Muestra blanco	2	Tomadas en lo alto de la montaña
Total	7	

Es importante resaltar que cada muestra fue rotulada y transportada de acuerdo con la norma de cadena de custodia establecida por la CVC para la manipulación de este tipo de muestras.

B. Preparación de la muestra en el laboratorio

Secado de la muestra. Una vez en el laboratorio cada muestra se extendió sobre hojas de plástico en un lugar fresco durante un periodo de una y dos semanas con el fin de secarlas. Para el secado de muestras patrones se empleó un horno de marca Blinder, con la finalidad de determinar la humedad presente en las muestras de suelos.

Molienda y tamizado. Secas las muestras, se pasaron por un molino (cuya malla de tamaño de poro es de 2mm) y se almacenaron en bolsas plásticas, previamente rotuladas, hasta realizar su respectivo análisis. Para evitar la contaminación de las muestras en el proceso de molienda, se purgó el molino con un poco de muestra para realizar el arrastre de partículas de otras muestras de suelo.

C. Método Walkley y Black

Se tomó 0,1–1,0 g de muestra, posteriormente se le adicionó los reactivos $K_2Cr_2O_7$ 1N y H_2SO_4 concentrados; se dejó en reposo por 30 minutos y se adicionó 50–100 ml de agua destilada; una vez adicionada el agua se dejó enfriar a temperatura ambiente, para finalmente titular con sal de Morh 1N.

Para realizar la cuantificación se adicionó 1 ml de ácido fosfórico H_3PO_4 concentrado y 5 gotas de ortofenantrolina y posteriormente se titularon los blancos y las muestras con $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 1N.

Los volúmenes de dicromato de potasio y ácido sulfúrico empleados se presentan en la siguiente tabla 2:

Tabla 2. Cantidad de muestra a utilizar en el análisis

Peso del suelo (g)	Apariencia del suelo	Dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$ (ml)	Ácido sulfúrico H_2SO_4 (ml)
0,1	Orgánico	20	40
0,1 - 0,3	Negros pardos y oscuros	10	20
0,5 - 1,0	Claros y arenosos	5	10

El análisis de carbono orgánico se rigió por los criterios estipulados en la norma ISO/IEC 17025:2005 y los procedimientos analíticos de la calidad establecidos al interior del laboratorio ambiental de la CVC (2012a; 2012b).

Para el proceso de validación de la técnica se tomó como guía lo establecido en los procedimientos (CVC, 2012a; CVC, 2012b; Gomez & Cárdenas, 2012; IGAC, 2004):

- PTL-009, Estandarización de métodos analítico; y
- PTA 032-01, Método para determinación de materia orgánica en suelos.

Para el proceso de validación, se determinó el LID usando muestras de glucosa-caolín cuyo objetivo fue determinar el %CO de una muestra ausente de compuestos orgánicos empleando la Ecuación 1, donde se representa la desviación estándar de las mediciones .

$$LID = 3,29 * s \quad \text{Ecuación 1}$$

El límite de detección del método se determinó mediante la desviación estándar residual $S_{y/x}$, (Miller & Miller, 2002) para lo cual se midieron seis muestras con mezcla de glucosa/caolín asumiendo muestras de suelo de diferente concentración, utilizando una solución madre que contenía 2,2083g de glucosa en 1 L de agua destilada.

D. Equipos

Algunos equipos empleados fueron: una cabina extractora de aire 28644, usada en la preparación de soluciones, maceración y tamizado, digestión de muestras para el análisis de nitrógeno y materia orgánica de Walkley y Black; y un analizador de carbono orgánico total [COT], en el cual se analizó el COT y el carbono orgánico disuelto COD.

III. RESULTADOS

A. Resultados de validación

La Tabla 2, muestra los resultados del límite inferior de detección [LID], los cuales al aplicar la Ecuación 2 demuestran satisfactoriamente el bajo contenido de carbono orgánico en la muestra.

$$LID = 3,29 * 0,00168 = 0,00552 \%CO \quad \text{Ecuación 2}$$

Tabla 2. Determinación del LID

Descripción	Resultado	Unidades
Carbono orgánico promedio	0,0094	%CO
Peso promedio medido	1,0023	G
N (Datos)	12	--
S	0,00168	%
CV	26,0	%
Humedad de la muestra	1,06	%

B. Límite de detección del método

El laboratorio ambiental estipuló que los datos son aceptables para un error absoluto y un coeficiente de variación menor al 10% con un R² por encima de 0,990. Por tanto se aceptan los valores obtenidos en esta prueba (los cuales se observan en la Tabla 3).

El coeficiente de variación solo muestra qué tan dispersos se encuentran los datos respecto a la concentración de carbono orgánico, sin embargo, los datos por encima de 0,255 muestran un coeficiente menor al 5%.

Tabla 3. Promedios obtenidos en la determinación de %CO en las muestras de suelo de referencia

Concentración teórica %CO	Cálculos estadísticos			
	Resultado promedio %CO	Error (%)	s	CV (%)
0,000	0,010	--	0,003	29
0,255	0,306	8,0	0,007	2,2
0,575	0,657	7,4	0,008	1,3
0,830	0,933	7,1	0,003	0,3
1,153	1,213	5,2	0,012	1,0
1,409	1,549	9,5	0,010	0,6

La desviación estándar residual $S_{y/x}$, es el valor medido de una muestra analizada en la desviación estándar residual y el promedio de los datos del eje X⁴ (ver Tabla 4 y Ecuaciones 2 y 3).

$$LDM = S_{Y/X} = [(Y - \hat{Y})^2 / (n - 2)]^{1/2} * 3 \quad \text{Ecuación 3}$$

$$LDM = S_{Y/X} = 0,0196 * 3 = 0,0588 \%CO \quad \text{Ecuación 4}$$

Tabla 4. Determinación desviación estándar residual

X	X ²	(X-)	(X- ²)	Y	Ŷ	(Y-)	(Y- ²)
0,000	0	-1	0,5	0,01	0,03	0,02	0,0
0,255	0	0	0,2	0,31	0,30	0,01	0,0
0,575	0	0	0,0	0,66	0,64	0,02	0,0
0,830	1	0	0,0	0,93	0,91	0,02	0,0
1,153	1	0	0,2	1,21	1,26	0,04	0,0

1,409	2	1	0,5	1,55	1,53	0,02	0,0
-------	---	---	-----	------	------	------	-----

La Tabla 5 muestra los resultados obtenidos durante el proceso de validación de la técnica para el análisis de carbono orgánico. En ella se observa que los datos finales dan cumplimiento a los criterios estipulados en la norma ISO/IEC 17025:2005, por cual el método puede ser aplicado en el laboratorio ambiental de la CVC.

Tabla 5. Resultados finales del proceso de validación de la técnica

Datos obtenidos	Resultado	Observaciones
Límite - detección %CO (LD)	0,0111	Blanco con caolín
Límite - cuantificación %CO (LC)	0,074	Evaluado con muestra baja
Rango de trabajo (%CO)	0,074-40,0	Evaluado con patrones de glucosa
Precisión (%CV)	1,12	Evaluado 1,001 g de glucosa
Exactitud (%CV)	9,74	Evaluado muestras
Recuperación (%CV)	97,2-86,7	Evaluado muestras adicionadas con glucosa
Repetibilidad (%CV)	7,19-9,74	Datos experimentales con muestras sin adición de rangos alto y bajo.

Es importante mencionar que los anteriores análisis se realizaron empleando patrones de glucosa, con un contenido teórico de carbono orgánico del 40%.

C. Resultados del análisis de las muestras

Con base en los resultados obtenidos durante la validación del método, se realizaron los análisis respectivos para las muestras recolectadas en las calicatas del relleno sanitario (ver Tabla 6).

Las muestras tomadas como blancos provenientes de calicatas, referenciadas como 2A y 2B presentan un %CO máximo de 4,29, lo cual evidencia que la muestra fue tomada en un horizonte con contenido de carbono orgánico natural al encontrarse cerca del cono aluvial, lo que permite justificar el alto contenido respecto a las muestras 1A y 1B, que fueron tomadas en zona más descubierta y quizá más expuesta a las inclemencias del clima tropical.

Unos de los resultados más relevantes en este estudio, proviene de las lagunas 4 y 5, las cuales arrojaron valores por encima del 6% CO y de la muestra de referencia N°2, lo que indica una posible infiltración de lixiviados de las lagunas al subsuelo, por lo cual se recomienda a la autoridad ambiental vigilar dicho acontecimiento. Entre

tanto las demás muestras arrojaron valores por debajo del rango estipulado.

Tabla 6. Resultados finales del proceso de análisis de muestras

Muestra N°	Peso (g)	V (ml) K ₂ Cr ₂ O ₇	V (ml) SAF Muestra	V (ml) SAF Blanco	%CO
1A	0,2374	10	18,2	20,35	1,39
1B	0,2185	10	17,9	20,35	1,71
Humedad	3,34			CV%	0,144
2A	0,2522	10	14,2	20,35	3,72
2B	0,2123	10	14,4	20,35	4,29
Humedad	3,85			CV%	0,101
3A	0,2271	10	15,49	20,35	3,28
3B	0,2113	10	15,37	20,35	3,61
Humedad	3,85			CV%	0,0682
4A	0,3463	10	5,18	20,35	6,79
4B	0,3398	10	5,89	20,35	6,59
Humedad	5,11			CV%	0,0205
5A	0,4560	10	4,22	20,35	5,53
5B	0,4246	10	4,28	20,35	5,91
Humedad	5,97			CV%	0,0478
6A	0,3271	10	12,26	20,35	3,79
6B	0,2111	10	15,30	20,35	3,66
Humedad	3,85			CV%	0,0243
7A	0,3440	10	15,45	20,35	2,18
7B	0,3210	10	15,55	20,35	2,29
Humedad	3,85			CV%	0,0343

Respecto a las observaciones de campo, se evidenció que había una geomembrana levantada o con embombamiento, hecho causado posiblemente por los gases producto de la reacción del subsuelo, indicando el deterioro de las mismas en la laguna 5, lo cual se evidencio en los altos valores de carbono orgánico obtenidos, el cual para el sitio 5 fue 3,7 veces más que el valor de referencia 1 y 1,4 veces que el valor de referencia 2.

Entre tanto, las lagunas 3, 6 y 7 mostraron concentraciones de carbono por debajo del medido en la muestra de referencia 2, por lo cual se asume que no están lixiviando o al menos que no supera el umbral de 6, estipulado por la norma del Reino Unido (UK Gov. 2013).

IV. CONCLUSIONES

Se logró la validación del método analítico Walkley y Black en el laboratorio ambiental de la CVC para la determinación de carbono orgánico en suelos. Se obtuvo resultados confiables y afines a las normas de referencia.

El método Walkley y Black mostró ser apropiado para determinar carbono orgánico en matriz suelos en el laboratorio ambiental de la CVC. Cumple con las metas

analíticas. De tal forma que puede ser autorizada su aplicación. Se pueda solicitar su evaluación para ser acreditada al Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM).

Por otra parte, la validación ha demostrado que los resultados son idóneos y confiables para tomar alguna decisión en contra de la compañía que administra el relleno sanitario, ya que los análisis mostraron contaminación en dos de sus lagunas, si se tienen como referencia el valor del blanco 2A Y 2B con valores de CO de 3,72% y 4,29% respectivamente.

La CVC a través de este trabajo puede tomar medidas reglamentarias direccionadas a mitigar el impacto que se evidencia en las lagunas de almacenamiento 4 y 5 hacia el subsuelo adyacente.

V. REFERENCIAS

- Carreira, D. (2010). Carbono orgánico (método Walkley y Black). Recuperado de [http://64.76.123.202/site/agricultura/proinsa/04_Ronda%202010/_archivos/00003_Ing.%20Agr.%20Daniel%20Carreira%20\(Carbono%20oxidable%20y%20Nitr%C3%B3geno\)/000008_Carbono%20oxidable%20-M%C3%A9todo%20de%20Walkley&Black-%20%20y%20en%20Nitr%C3%B3geno%20Kjeldah](http://64.76.123.202/site/agricultura/proinsa/04_Ronda%202010/_archivos/00003_Ing.%20Agr.%20Daniel%20Carreira%20(Carbono%20oxidable%20y%20Nitr%C3%B3geno)/000008_Carbono%20oxidable%20-M%C3%A9todo%20de%20Walkley&Black-%20%20y%20en%20Nitr%C3%B3geno%20Kjeldah)
- CVC (2012a). Procedimiento del laboratorio ambiental CVC: estandarización de métodos analíticos [PTL – 009]. Cali, Valle: CVC
- CVC (2012b). Método para la determinación de materia orgánica en suelos [PTA-032-01]. Cali, Valle: CVC
- Gómez, G. & Cárdenas, M. (2012). *Métodos analíticos del laboratorio de suelo* [v.06]. Bogotá, Colombia: Instituto Geográfico Agustín Codazzi
- Instituto Geográfico Agustín Codazzi [IGAC]. (2004). *Levantamiento de suelos y zonificación de tierras del Valle del Cauca*. Bogotá, Colombia.
- International Organization for Standardization [ISO] / International Electrotechnical Commission [IEC]. (2005). *ISO/IEC 17025. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*. Ginebra, Suiza: ISO/IEC
- Miller, J. & Miller J. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica* [4 ed.]. Madrid, España: Prentice Hall
- Tosse, O. (2003, abril). *Legislación ambiental relacionada con contaminación del recurso del suelo en Colombia* [portal Virtual Pro]. Recuperado de http://www.minambiente.gov.co/documentos/suelo_normas_y_contaminacion.pdf
- UK Department for environment, food & rural affairs [UK Gov.] (2013, abril 9). *Policy: Reducing and managing waste* [portal]. Londres, UK: Government Digital Services. Recuperado de <https://www.gov.uk/government/policies/reducing-and-managing-waste>

VI. CURRÍCULOS

Oscar Balanta y Alejandro Pantoja. Químicos de la Universidad Santiago de Cali [USC].

Jorge Enrique Castillo. Licenciado en Química de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas (1994), Químico Farmaceuta de la Universidad Nacional (1997), Especialista en Química (2003) y Máster en Química (2007) de la de la Universidad del Valle. Actualmente es docente de la USC y la Universidad del Valle.