

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DEL ECUADOR

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

**“Determinación multielemental de macro y micronutrientes catiónicos en suelos
por espectroscopía de emisión por acoplamiento de plasma inductivo
y detección óptica ICP-OES”**

**Disertación previa a la obtención del Título de Licenciado
en Ciencias Químicas especialidad Química Analítica**

FAUSTO ENRIQUE CHÁVEZ CARRILLO

Quito, 2011

CERTIFICACIÓN

Certifico que la disertación de Licenciatura en Ciencias Químicas, especialidad Química Analítica, del candidato Sr. Fausto Enrique Chávez Carrillo ha sido concluida de conformidad con las normas establecidas; por lo tanto puede ser presentada para la calificación correspondiente.

Fecha:.....

Firma del Director de la Disertación

DEDICATORIA

A mis padres, que son imagen de grandeza humana mi fortaleza e inspiración, a mis hermanas por su infinito amor y apoyo, y principalmente a Dios por ser fuente en mi vida, por brindarme día a día bendiciones, felicidad, retos y oportunidades.

AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Manejo de Aguas y Suelo del Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias “INIAP”, Estación Experimental Santa Catalina, por brindar los recursos para el desarrollo del presente estudio y al personal docente de la PUCE por el soporte científico brindado.

ÍNDICE

RESUMEN.....	xi
ABSTRACT	xiii
TERMINOLOGÍA.....	xv
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I.....	4
MARCO TEÓRICO.....	4
1.1. DESCRIPCIÓN DE LA MATRIZ SUELO.....	4
1.1.1. PROPIEDADES FÍSICAS DEL SUELO	5
1.1.2. PROPIEDADES QUÍMICAS DEL SUELO	6
1.1.3. PROCESOS FÍSICO-QUÍMICOS EN EL SUELO	7
1.1.4. COMPOSICIÓN DEL SUELO.....	9
1.1.5. SUELOS EN EL ECUADOR	10
1.1.6. UNIDADES DE CONCENTRACIÓN.....	15
1.2. DESCRIPCIÓN DE LOS ANALITOS: NUTRIENTES CATIONICOS.....	17
1.2.1 NUTRIENTES PRIMARIOS.....	18
1.2.2 NUTRIENTES SECUNDARIOS.....	20
1.2.3 MICRONUTRIENTES.....	22
1.3. DETERMINACIÓN QUÍMICA DE NUTRIENTES EN SUELOS	26
1.3.1 EXTRACCIÓN DE NUTRIENTES CATIONICOS	27

1.3.2	CUANTIFICACIÓN DE NUTRIENTES CATIÓNICOS	31
1.4.	ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS ANALÍTICOS.....	36
1.4.1	LINEALIDAD Y RANGO LINEAL	36
1.4.2	LÍMITE DE DETECCIÓN	37
1.4.3	LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN	38
1.4.4	PRECISIÓN	39
1.4.5	EXACTITUD	40
1.5.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO	41
1.5.1	ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA).....	42
1.5.2	HIPÓTESIS NULA	42
1.5.3	SIGNIFICANCIA.....	43
1.5.4	GRADOS DE LIBERTAD	43
CAPÍTULO II.....		44
PARTE EXPERIMENTAL.....		44
2.1.	MUESTREO DE SUELOS	44
2.2.	MUESTRAS PARA EL ESTUDIO	45
2.3.	OPTIMIZACIÓN DE LA METODOLOGÍA.....	46
2.4.	PREPARACIÓN DE LA MUESTRA	48
2.5.	EXTRACCIÓN DE NUTRIENTES.....	48
2.5.1	MATERIALES Y EQUIPOS	48
2.5.2	PREPARACIÓN DE SOLUCIONES EXTRACTANTES	49

2.5.3	PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN	50
2.6.	CUANTIFICACIÓN DE NUTRIENTES.....	51
2.6.1	EQUIPOS.....	51
2.6.2	ESTÁNDARES	53
2.6.3	PREPARACIÓN ESTÁNDARES CURVA DE CALIBRACIÓN.....	54
2.6.4	FORTIFICACIÓN DE MUESTRAS	55
2.6.5	PROCEDIMIENTO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE NUTRIENTES ..	58
CAPÍTULO III		60
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		60
3.1.	RESULTADOS ANÁLISIS QUÍMICO.....	60
3.1.1	PARÁMETROS ANALÍTICOS	60
3.1.2	CUANTIFICACIÓN DE ANALITOS EN LAS MUESTRAS	83
3.1.3	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	85
CAPÍTULO IV		107
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		107
4.1.	CONCLUSIONES.....	107
4.2.	RECOMENDACIONES	109
BIBLIOGRAFÍA		110
ANEXOS.....		115

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1.1.: Taxonomía de suelos ecuatorianos analizados.....	10
Tabla N° 1.2.: Muestras utilizadas en el estudio.....	12
Tabla N° 1.3.: Concentraciones aproximadas de nutrientes en los suelos analizados.....	14
Tabla N° 1.4.: Comparación entre equipos (AA vs. ICP)	34
Tabla N° 1.5.: Esquema para el estudio de linealidad y rango lineal.....	37
Tabla N° 1.6. Esquema para el estudio de precisión.....	40
Tabla N° 2.1.: Condiciones Optimizadas.....	47
Tabla N° 2.2.: Condiciones de operación AA-680.....	52
Tabla N° 2.3.: Condiciones de operación ICP-OES Optima 5300DV.....	53
Tabla N° 2.4.: Preparación curvas de calibración.....	55
Tabla N° 2.5.: Preparación Solución Fortificante.....	56
Tabla N° 2.6.: Niveles de Fortificación.....	56
Tabla N° 2.7.: Concentración de Analitos en Muestras a Nivel 0.....	57
Tabla N° 3.1. Resultados de Linealidad.....	61
Tabla N° 3.2. Resultados de Rango Linear.....	66
Tabla N° 3.3. Resultados de Límite de Detección y Límite de Cuantificación.....	73
Tabla N° 3.4. Resultados de Exactitud y Precisión	75
Tabla N° 3.5. Resultados de Cuantificación de Analitos.....	84
Tabla N° 3.6. Análisis de Varianza – Variable Límite de Detección.....	85
Tabla N° 3.7. Análisis de Varianza – Variable Límite de Cuantificación.....	87
Tabla N° 3.8. Análisis de Varianza – Variable Porcentaje de Recuperación.....	89
Tabla N° 3.9. Comparación de Datos Históricos vs. Metodología AA-Olsen.....	92

Tabla N° 3.10. Análisis de Varianza – Variable Magnitud.....	94
--	----

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico N° 3.1.: Linealidad AA vs. ICP-OES.....	61
Gráfico N° 3.2.: Concentración de Potasio en las muestras analizadas.....	97
Gráfico N° 3.3.: Concentración de Calcio en las muestras analizadas.....	98
Gráfico N° 3.4.: Concentración de Magnesio en las muestras analizadas.....	99
Gráfico N° 3.5.: Concentración de Zinc en las muestras analizadas.....	100
Gráfico N° 3.6.: Concentración de Cobre en las muestras analizadas.....	101
Gráfico N° 3.7.: Concentración de Hierro en las muestras analizadas.....	102
Gráfico N° 3.8.: Concentración de Manganeso en las muestras analizadas.....	103

ÍNDICE FIGURAS

Figura N° 1.1.: Localización de las muestras de suelos analizadas.....	12
Figura N° 1.2.: Suelos control utilizados para el estudio.....	13
Figura N° 1.3.: Agente Quelante EDTA.....	30
Figura N° 1.4.: Diagrama de la transición de energía.....	33
Figura N° 1.5.: Esquema del estudio de linealidad y rango lineal.....	36
Figura N° 1.6.: Esquema del estudio de límite de detección y cuantificación.....	38
Figura N° 1.7.: Esquema del estudio de precisión y exactitud.....	41
Figura N° 2.1.: Esquema del análisis de nutrientes catiónicos.....	44
Figura N° 2.2.: Componentes del AA.....	51
Figura N° 2.3.: Componentes del ICP-OES.....	52
Figura N° 3.1.: Diagrama Causa-Efecto: Variabilidad en el análisis de nutrientes catiónicos asimilables.....	104

RESUMEN

En este estudio se determinó la concentración de nutrientes catiónicos disponibles (K, Ca, Mg, Zn, Cu, Fe y Mn), en cuatro tipos de suelos característicos de las provincias de Chimborazo, Imbabura, Napo, Pichincha y Manabí.

El estudio se originó ante la necesidad de desarrollar metodologías de análisis más eficientes para el análisis químico de nutrientes catiónicos disponibles en suelos agrícolas, mediante el uso de técnicas de análisis y soluciones extractantes que brinden ventajas analíticas frente a la metodología tradicional de análisis (AA – Olsen).

Las muestras utilizadas fueron materiales de control para determinación de nutrientes en suelos del INIAP. Se seleccionaron dos andisoles, un molisol, un entisol y un inceptisol. Se analizaron 45 muestras que fueron previamente secadas al ambiente, trituradas y tamizadas; para luego someterlas a extracción ácida Mehlich III y alcalina Olsen, finalmente fueron cuantificadas las concentraciones de nutrientes por las técnicas de espectroscopía de emisión por acoplamiento de plasma inductivo (ICP-OES) y absorción atómica (AA Llama).

Se optimizó la metodología de análisis, se realizó ensayos de precisión, exactitud y fortificaciones, con el propósito de asegurar la calidad de los resultados obtenidos.

Se concluye que en el análisis de suelo bajo la metodología de análisis Mehlich III-ICP presenta mejores condiciones de operación y se enmarca en $\pm 25\%$ de recuperación en

fortificaciones [35], aceptado para análisis de metales y se obtuvo concentraciones de analitos en las muestras en los siguientes rangos: Potasio [0,09 – 1,22 meq/100 ml suelo], Calcio [1,64 – 18,31 meq/100 ml suelo], Magnesio [0,38 – 9,03 meq/100 ml suelo], Zinc [0,82 – 4,30 ppm], Cobre [0,60 – 3,37 ppm], Hierro [71,87 – 204,16 ppm] y Manganeso [7,25 – 100,52 ppm].

ABSTRACT

This study determined the concentration of available cationic nutrients (K, Ca, Mg, Zn, Cu, Fe and Mn), in four characteristic soil types of the provinces of Chimborazo, Imbabura, Napo, Pichincha and Manabi.

The study began with neediness for more efficient methodologies for chemical analysis of available cationic nutrients in agricultural soils, using analytical techniques and extractants that offer analytical advantages compared to the traditional analysis method (AA-Olsen).

The samples used for determination of nutrients in soils were INIAP's control soils. We selected two Andisols, one Mollisol, one Entisol and one Inceptisol. We analyzed 45 samples were previously dried to environmental temperature, crushed and sieved, then were extracted with an alkaline solution "Olsen" and an acidic solution "Mehlich III". Finally the nutrients concentrations were quantified by the techniques of inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP) and atomic absorption spectroscopy (AA).

The methodology of analysis was optimized and was applied precision and accuracy tests, in order to ensure quality results.

We conclude that the soil analysis with the methodology of Mehlich III-ICP provides the best operation conditions and the values are inside of $\pm 25\%$ recovery in the fortification test [35], accepted for metals analysis and the concentrations obtained in the samples

analysis were in the following ranges: Potassium [0,09 to 1,22 meq/100 ml soil], Calcium [1,64 to 18,31 meq/100 ml soil], Magnesium [0,38- 9,03 meq/100 ml soil], Zinc [0,82 to 4,30 ppm], Copper [0,60 to 3,37 ppm], Iron [71, 87 – 204,16 ppm] and Manganese [7,25 to 100,52 ppm].

TERMINOLOGÍA

Matriz: Material con características físicas y químicas definidas, que contiene uno o más sujetos de análisis.

Analito: Especie química que se analiza.

Muestra: Es una parte representativa de la matriz analizada.

Nutriente catiónico disponible: Especie iónica con carga positiva disuelta en el suelo o adsorbido a fracciones del suelo, que puede ser asimilado por la planta

Extractante: Solución formada por especies químicas que al interactuar con el suelo permite que se produzca intercambio de cationes.

Blanco: Material de semejante composición que la matriz analítica con ausencia del analito.

AA: Técnica analítica elemental de cuantificación, fundamentada en Absorción Atómica (absorción de radiación emitida por una fuente de energía por partículas ionizadas).

ICP-OES: Técnica analítica multielemental de cuantificación fundamentada en Emisión Atómica (emisión de radiación por partículas ionizadas, excitadas por una fuente de radiofrecuencia).

meq/100 mL de suelo: Unidad química-agronómica que expresa la cantidad de macronutrientes en función de volumen.

ppm: Unidad química-agronómica que expresa la concentración de micronutrientes en suelos en partes por millón o miligramos por litro.

INTRODUCCIÓN

El Ecuador es un país eminentemente agrícola y la dinámica de crecimiento de esta actividad cada año es mayor. Por su importancia el sector agropecuario debería ser el verdadero motor productivo de la economía ecuatoriana con la consecuente connotación social. Sin embargo, la productividad de este sector tiene limitantes relacionados con diversos factores, entre los cuales la fertilidad de los suelos ocupa un lugar preponderante.

Una de las herramientas utilizadas para el diagnóstico y la consecuente implementación de un plan de recomendaciones de fertilización es el análisis químico del suelo. El diagnóstico de la fertilidad de los suelos es fundamental para determinar la disponibilidad de nutrientes esenciales para el desarrollo de las plantas.

El análisis de suelo cumple con dos funciones básicas:

- a) Indica los niveles nutricionales en el suelo; por lo tanto, es el punto de partida para desarrollar un programa de fertilización. Además, se puede diseñar un programa exitoso combinando la información del análisis de suelo con información sobre el historial del campo o del sistema de cultivo, el potencial global de productividad del suelo y la capacidad de manejo del agricultor.
- b) El análisis de suelo puede también utilizarse en forma regular para monitorear los cambios nutricionales del suelo para mantener así la fertilidad en busca de rendimientos altos sostenidos y alta rentabilidad.

Actualmente, la mayoría de laboratorios pertenecientes a la Red de Laboratorios de Análisis Químico de Suelos del Ecuador (RELASE) utilizan la solución extractante Olsen Modificado. Dado que las investigaciones realizadas con otras soluciones extractantes han sido limitadas y se plantea la necesidad de estudiar la extracción con otras soluciones.

En cuanto a las técnicas de análisis para macronutrientes y micronutrientes catiónicos la Absorción Atómica (AA) constituye la base de los análisis. Sin embargo, el desarrollo continuo de técnicas instrumentales presenta alternativas con mejores prestaciones como es el caso de Espectroscopía de Emisión de Plasma por Acoplamiento Inductivo (ICP).

De tal manera, el estudio de la determinación de nutrientes catiónicos en suelos involucra la investigación de mejores condiciones para la preparación de muestras, alternativas en soluciones extractantes y técnicas de cuantificación que presenten características analíticas superiores, alto rendimiento en función de tiempo y a menores costos frente a AA.

El Capítulo I corresponde al marco teórico en el cual se establecen conceptos y principios teóricos con los que se fundamenta la investigación; en este capítulo se describe la matriz, analitos, soluciones extractantes y técnicas analíticas que en conjunto constituyen el análisis químico para la determinación de nutrientes catiónicos asimilables en el suelo.

El Capítulo II corresponde a la parte experimental en la cual se describen los elementos que intervienen en la metodología de análisis: materiales, reactivos y equipos utilizados. Así también, se describe el estudio de los parámetros analíticos: linealidad, rango linear, límites de detección y cuantificación, exactitud y precisión; que aseguran la calidad de los

resultados; y finalmente las pruebas para la optimización de la metodología de análisis previa a la cuantificación de las muestras.

El Capítulo III corresponde a resultados y discusión, aquí se exponen los resultados obtenidos de las diferentes pruebas aplicadas a los factores estudiados: tipos de suelo, tipo de soluciones extractantes y técnicas de análisis combinadas con las variables estudiadas: K, Ca, Mg, Zn, Cu, Fe y Mn. Y de tal modo; se explica el comportamiento de la interacción entre factores y variables.

El Capítulo IV corresponde a conclusiones y recomendaciones, en donde se destacan los principales hallazgos de la investigación, y como producto de la experiencia adquirida se plantean sugerencias en base al estudio desarrollado para futuras investigaciones.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1.1. DESCRIPCIÓN DE LA MATRIZ SUELO

El término “suelo” se deriva del latín *solum*, y significa piso, puede definirse como la capa superior de la Tierra que se distingue de la roca sólida y en donde crecen las plantas. Con este enfoque, los suelos deben considerarse como formaciones geológicas naturales desarrolladas bajo condiciones muy diversas de clima y materiales de origen, lo cual justifica su continua evolución y en consecuencia su gran variedad. [1]

El suelo como matriz analítica, es muy compleja debido a su heterogeneidad, en él se albergan componentes esenciales para el desarrollo vegetal como: nutrientes aniónicos y catiónicos, agua y aire. La combinación de estos componentes forma la llamada “solución del suelo”.

El suelo presenta diversas características físicas y químicas, con respecto a tamaño de partícula, pH, humedad, contenido de materia orgánica y contenido de nutrientes. Esta variabilidad de propiedades son la razón para la existencia de una extensa gama de suelos, en donde, la preponderancia de uno u otro componente hace que el suelo sea apto o no para la agricultura.

1.1.1. PROPIEDADES FÍSICAS DEL SUELO

1.1.1.1.GRANULOMETRÍA DEL SUELO

Corresponde a la distribución de las diferentes fracciones del suelo, seleccionadas por el tamaño de sus partículas comprendidas en un tamaño máximo y mínimo, separadas y medidas mediante la utilización de tamices. Así tenemos:

- Arena: Pasa la malla de 2 mm y se retiene en la de 0,074 mm.
- Limo: Es un material más pequeño que la arena y se retiene en la malla de 0,005 mm.
- Arcilla: Es un material cohesivo y sus partículas tienen un tamaño entre 0,005 - 0,002 mm.

Controlar la granulometría del suelo para el análisis químico es fundamental ya que en la práctica facilita las mediciones de pesos y volúmenes. Así también, contribuye a disminuir la variabilidad del análisis.

Para efectos de estudio, en la determinación elemental de nutrientes en el suelo, se estableció realizar los análisis en muestras de tamaño de grano específico ($\leq 0,074$ mm), dado que los elementos a identificar se concentran sobre todo en la fracción de arcillas.

1.1.1.2.COLOR DEL SUELO

El color es uno de los indicadores más simples al momento de especular acerca de la fertilidad de un suelo, siendo los suelos oscuros más fértiles que los claros de manera general.

- En suelos negros, esta forma es el resultado de la presencia de grandes cantidades de humus. Así también, de materia mineral o a humedad excesiva; en estos casos, el color oscuro no es un indicador de fertilidad.
- Los suelos grisáceos pueden tener deficiencias de hierro u oxígeno, o un exceso de sales alcalinas, como carbonato de calcio.
- Los suelos de color rojo contienen gran cantidad de óxidos de hierro que no han sido expuestos a humedad excesiva. Por tanto, el suelo está bien drenado, no es húmedo en exceso y es fértil.
- Suelos amarillos tienen escasa fertilidad. Deben su color a óxidos de hierro y manganeso que han reaccionado con agua y de un terreno mal drenado.

1.1.2. PROPIEDADES QUÍMICAS DEL SUELO

Son aquellas propiedades que dependen de la composición del suelo, siendo las más importantes la presencia o ausencia de sustancias minerales y materia orgánica, producto de diversos procesos metamórficos o erosivos.

Así tenemos:

- **Composición química:** Se refiere a los contenidos de diferentes sustancias iónicas asimilables como: nutrientes primarios, secundarios y micro nutrientes.
- **Capacidad de intercambio catiónico:** Involucra a aquellos compuestos que perteneciendo a la fase sólida del suelo, pueden pasar a formar parte de la solución del suelo debido a su solubilidad y movilidad.
- **pH del suelo:** Es una variable del suelo sujeta a procesos de salinización natural asociada a condiciones climáticas, de aridez y a la presencia de materiales

originales ricos en sales; también puede ser adquirida, por el riego prolongado con aguas de elevado contenido salino y prácticas de encalado.

- **Conductividad eléctrica:** Es la medida de corriente que pasa a través de la solución del suelo y es proporcional a la cantidad de sales disueltas contenidas en la solución. [2]

1.1.3. PROCESOS FÍSICO-QUÍMICOS EN EL SUELO

1.1.3.1. ASIMILACIÓN DE NUTRIENTES

Para tener un crecimiento adecuado la planta requiere mantener las concentraciones de nutrientes asimilables en la superficie de la raíz y satisfacer la demanda de nutrientes.

La adsorción de nutrientes catiónicos se presenta en la fracción arcillosa del suelo, en otras fracciones no coloidales (limo y arena), se presenta una limitada actividad debido a que no existen partículas cargadas, son materiales de mayor tamaño y de menor superficie específica. De tal modo se puede decir que la capacidad de intercambio iónico es despreciable. [1]

El rango de un nutriente absorbido a partir de la solución del suelo por la raíz de la planta, es considerado en función de la concentración de la forma asimilable y disuelta del nutriente en la superficie de la raíz.

1.1.3.2.INTERCAMBIOS IÓNICOS

Son procesos por los cuales el suelo retiene especies iónicas disueltas en la solución del suelo de manera más o menos permanente, manteniendo equilibrio entre las especies adsorbidas de la fase sólida y las liberadas a la fase líquida en cantidades equivalentes.

Aún no es posible establecer con precisión si los procesos de cambio iónico en el suelo son reacciones químicas o de adsorción. Es importante tener en cuenta que los suelos son sistemas muy complejos y heterogéneos, por lo tanto, actúan al mismo tiempo diferentes fuerzas de retención. Las cuales pueden definirse como: [3]

- **Adsorción Física:** Se produce por interacción de fuerzas de naturaleza electrostática “Van der Waals”, basado en la dipolaridad de las moléculas. A pesar que sean átomos apolares el giro de electrones entorno al núcleo forman pequeños dipolos produciendo fuerzas de atracción.
- **Adsorción Química o Quimisorción:** Es un fenómeno superficial, donde se crean enlaces químicos entre adsorbato y la superficie del adsorbente.
- **Cambio Catiónico:** Es el intercambio de iones de carga positiva en la solución del suelo con otros cationes en la superficie de materiales con actividad superficial como coloides y arcillas.

Las características que presenta una molécula adsorbida con respecto a moléculas no adsorbidas son: movilidad restringida, orientación y polarización por efecto del adsorbente. Así mismo, la movilidad está sujeta a la influencia de la temperatura siendo menor la adsorción a mayores temperaturas.

1.1.4. COMPOSICIÓN DEL SUELO

Los componentes del suelo son compuestos inorgánicos, producidos por procesos de meteorización y descomposición de las rocas madre; nutrientes primarios, secundarios y micronutrientes solubles utilizados por las plantas; materia orgánica, viva o muerta; y finalmente gases y agua requeridos por las plantas y por los organismos subterráneos.

Estos componentes cambian paulatinamente por acción de factores climáticos, erosión, lixiviación y malas prácticas de cultivo.

1.1.4.1. SOLUCIÓN DEL SUELO

La solución del suelo está formada por tres fases: fase sólida (minerales, humus y coloides), fase líquida (compuestos minerales disueltos y H₂O) y fase gaseosa (O₂ y CO₂ disueltos).

Debido a la heterogeneidad en tamaño y composición de la fase sólida, existen espacios libres que son ocupados por la fase líquida y gaseosa. La cantidad de espacios libres, también llamados “poros” varían inversamente en función de la presencia de partículas de arcilla en la fase sólida.

La cantidad de nutrientes presentes en la solución del suelo está sujeta a factores como: presencia y solubilidad de componentes inorgánicos, temperatura y presión. Los iones presentes con mayor frecuencia en la solución del suelo son: H⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, HPO₄²⁻, CO₃²⁻. Además, se presentan en menores concentraciones Fe³⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, SiO₄²⁻ y otros.

Los coloides son fracciones extremadamente pequeñas de minerales, humus y en menores proporciones óxidos hidratados de hierro, aluminio y manganeso, que en conjunto forman las denominadas arcillas. Los coloides del suelo son responsables del intercambio iónico, los cationes quedan fijados a los cristales aniónicos mediante adsorción. Esto justifica la presencia de nutrientes disponibles en el suelo, que son almacenados para disponibilidad de las plantas, caso contrario se presentan suelos infértiles por acción de lluvias.

1.1.5. SUELOS EN EL ECUADOR

Son varios los aspectos agronómicos, físicos, químicos y geológicos los que se consideran para establecer una clasificación de los suelos; teniendo en cuenta parámetros como: material de origen, zonas de humedad y temperatura, fisiografía y relieve.

El Ecuador posee una extensa gama de suelos; sin embargo, los más utilizados para la producción agrícola debido a sus características, ubicación y clima de la zona son: andisoles, molisoles, entisoles, inceptisoles, alfisoles y oxisoles.

Tabla N° 1.1.: Taxonomía de suelos ecuatorianos analizados. [4]

Tipo	Material de origen	Clima, zonas de humedad y temperatura		Fisiografía y relieve	Características
Andisol	Proyecciones volcánicas: Ceniza reciente suave y permeable.	Húmedo	Muy frío	Relieves planos a montañosos de la sierra alta, vertientes y estribaciones andinas.	Alofánicos; limosos; profundos, ricos en Materia Orgánica, pH ligeramente ácido. Negros

Cont...Tabla N° 1.1.: Taxonomía de suelos ecuatorianos analizados.

Tipo	Material de origen	Clima, zonas de humedad y temperatura		Fisiografía y relieve	Características
Entisol	Sedimentario recientemente, depósitos fluviales finos.	Húmedo seco	Cálido	Relieves planos a casi planos de valles, terrazas, llanuras y cuencas deprimidas costeros.	Alto contenido de M.O. Franco arenoso, limosos, arcillo limosos, pH Neutro – Ligeramente Alcalino
Inceptisol	Sedimentario, recientemente de origen volcánico, arena/conglomerados.	Húmedo a muy húmedo	Cálido	Relieves ondulados y disectados del piedemonte oriental.	Caoliníticos, arcillosos, desaturados en bases y lixiviados, pH ácido. Pardos.
Molisol	Proyecciones volcánicas: ceniza reciente, suave y permeable.	Húmedo	Frío a templado	Relieves fuertemente ondulados a socavados de las vertientes norte y centro.	Arenosos finos con limo o limosos con arena, incremento de arcilla en profundidad, pH neutro. Negros.

En la Tabla N° 1.1., se describen brevemente los suelos analizados, teniendo en cuenta factores que intervienen en la cantidad de nutrientes disponibles.

Las muestras utilizadas para el estudio son estándares para control interno de análisis de nutrientes del Departamento de Manejo de Suelos y Aguas “DMSA”, muestras tomadas por personal del INIAP hace aproximadamente 10 años, debidamente preservadas y que corresponden a los 4 tipos de suelos anteriormente descritos, las locaciones corresponden a las principales zonas de producción agrícola en nuestro país, con el propósito de tener un panorama general de los suelos aptos para cultivo.

Figura N° 1.2.: Suelos control utilizados para el estudio.



En la Figura N°1.2., se indican las muestras analizadas, fotografía tomada durante el desarrollo del estudio, se distingue la coloración característica de cada tipo de suelo, que es un referente de su composición química.

La concentración de nutrientes disponibles en las muestras seleccionadas, se presentan en la Tabla N° 1.3., y corresponden a valores promedio de referencia en dichos suelos control, medidos entre los años 1998 – 2008, según el historial de seguimiento de análisis realizados en el DMSA.

La metodología de análisis aplicada durante el periodo (1998-2008) en el DMSA para la cuantificación de nutrientes fue mediante el uso de extracción con solución alcalina Olsen Modificado y la técnica de análisis AA.

Tabla N° 1.3.: Concentraciones aproximadas de nutrientes en los suelos analizados. [5]

Nutriente	Promedio [C]	Desviación Estándar	Coefficiente de variación (%)
CONTROL C1			
Macronutrientes			
K [meq/100 mL]	0,45	0,08	10,09
Ca [meq/100 mL]	4,02	0,23	5,31
Mg [meq/100 mL]	0,82	0,07	8,17
Micronutrientes			
Zn [ppm]	1,67	0,76	24,62
Cu [ppm]	7,07	1,12	9,53
Fe [ppm]	111,55	26,21	17,93
Mn [ppm]	22,60	2,38	18,01
CONTROL C2			
Macronutrientes			
K [meq/100 mL]	1,60	0,12	7,42
Ca [meq/100 mL]	10,52	0,82	7,87
Mg [meq/100 mL]	2,13	0,22	11,17
Micronutrientes			
Zn [ppm]	2,45	0,63	25,44
Cu [ppm]	4,81	1,10	22,80
Fe [ppm]	240,93	39,84	16,60
Mn [ppm]	17,38	3,22	17,75
CONTROL C9			
Macronutrientes			
K [meq/100 mL]	2,00	0,17	8,34
Ca [meq/100 mL]	24,21	2,06	8,51
Mg [meq/100 mL]	4,88	0,22	5,07
Micronutrientes			
Zn [ppm]	2,50	0,39	15,90
Cu [ppm]	1,91	0,28	15,86
Fe [ppm]	4,21	1,00	18,85
Mn [ppm]	9,49	1,65	17,36

Cont...Tabla N° 1.3.: Concentraciones Aproximadas de Nutrientes en los Suelos Analizados.

Nutriente	Promedio [C]	Desviación Estándar	Coefficiente de variación (%)
CONTROL C10			
Macronutrientes			
K [meq/100 mL]	0,22	0,03	11,56
Ca [meq/100 mL]	3,49	0,45	12,99
Mg [meq/100 mL]	1,11	0,13	11,83
Micronutrientes			
Zn [ppm]	2,23	0,48	22,19
Cu [ppm]	3,42	0,89	26,68
Fe [ppm]	166,18	35,38	21,76
Mn [ppm]	48,19	10,14	20,99
CONTROL INTAG			
Macronutrientes			
K [meq/100 mL]	0,41	0,04	9,90
Ca [meq/100 mL]	4,32	0,24	5,61
Mg [meq/100 mL]	0,63	0,05	7,87
Micronutrientes			
Zn [ppm]	3,67	0,76	20,62
Cu [ppm]	7,77	0,82	10,53
Fe [ppm]	154,55	29,21	18,90
Mn [ppm]	11,60	1,98	17,11

La Tabla N° 1.3., presenta valores promedio de las concentraciones de los suelos estándar medidas durante 10 años de análisis (éstas mediciones se realizan cada 100 mediciones de muestras procesadas), incorpora valores de desviación estándar y coeficiente de variación para el conjunto de datos de cada nutriente y de cada suelo; con la finalidad de evidenciar la variabilidad del análisis.

1.1.6. UNIDADES DE CONCENTRACIÓN

En el análisis de laboratorio, con la finalidad de indicar los contenidos de los diversos elementos en unidades o números enteros, se tiene que recurrir a expresiones de medidas

diversas aplicándose ug/ml o ppm para los contenidos menores (P, Mn, Fe, Zn y Cu); meq/100 ml de suelo para contenidos intermedios (Al, K, Ca y Mg), y en % para contenidos mayores (caso de la M.O.). [6]

Las unidades de concentración para K, Ca y Mg intercambiables comúnmente usadas en los análisis de suelos son: [7]

a) mEq/100 ml de suelo: miliequivalente en 100 mililitros de suelo.

$$\frac{meq}{100 \text{ ml de suelo}} \times \frac{1eq}{10^3 meq} \times \frac{\text{Peso atómico}(g)}{\# \text{ oxidación}} \times \frac{1eq}{1 eq} \times \frac{10^3 mg}{1g} \times \frac{10^3 ml \text{ de suelo}}{1 L \text{ de suelo}} = ppm$$

b) mEq/100 cm³ de suelo: miliequivalente en 100 mililitros de suelo.

$$\frac{meq}{100 \text{ cm}^3 \text{ de suelo}} \times \frac{1eq}{10^3 meq} \times \frac{\text{Peso atómico}(g)}{\# \text{ oxidación}} \times \frac{1eq}{1 eq} \times \frac{10^3 mg}{1g} \times \frac{10^3 \text{ cm}^3 \text{ de suelo}}{1 L \text{ de suelo}} = ppm$$

c) mEq/100 g de suelo: miliequivalente en 100 mililitros de suelo.

$$\frac{meq}{100 \text{ g de suelo}} \times \frac{1eq}{10^3 meq} \times \frac{\text{Peso atómico}(g)}{\# \text{ oxidación}} \times \frac{1eq}{1 eq} \times \frac{10^3 mg}{1g} \times \frac{10^3 \text{ g de suelo}}{1 kg \text{ de suelo}} = ppm$$

d) Centimol por kilogramo de suelo

$$\frac{cmol}{kg} = \frac{meq}{100 \text{ ml de suelo}}$$

De tal manera, para el desarrollo del presente estudio se utilizaron unidades de “meq/100ml de suelo” para el caso de macronutrientes y “ppm” para el caso de micronutrientes; dado que bajo estos criterios el laboratorio del DMSA reporta sus análisis.

La expresión de los contenidos de nutrientes disponibles en el suelo en las unidades anteriormente mencionadas es aplicada por varios autores en sus publicaciones sobre fertilidad del suelo [8], caracterización de suelos [9] y análisis químico de suelos; así también, en laboratorios de servicio e investigación agrícola como: INIAP, CINCAE, Agrobiolab entre otros laboratorios pertenecientes a la sociedad ecuatoriana de la ciencia del suelo.

La relación entre el espacio de cultivo “hectárea de suelo de cultivo” (Ha) y volumen (m^3) que se maneja en diseños agronómicos corresponde al siguiente criterio:

$$1 \text{ Ha de cultivo} = 2000 \text{ m}^3 (100\text{m} \times 100\text{m} \times 0,2\text{m})$$

Esto para cultivos de ciclo corto: arroz, hortalizas, etc. Considerando aspectos como densidad de siembra y profundidad radicular. [10] y [11]

1.2.DESCRIPCIÓN DE LOS ANALITOS: NUTRIENTES CATIÓNICOS

Una de las partes más importantes de la química de suelos está relacionada con el estudio de los diferentes elementos nutritivos, que abarca el contenido y formas de los nutrientes integrados a los diferentes aspectos de la génesis y desarrollo de los suelos. [12]

El Potasio (K), Calcio (Ca) y Magnesio (Mg), se presentan en forma catiónica en la solución del suelo y así son asimilados por las plantas. Dadas las elevadas cantidades requeridas para el crecimiento de las plantas son considerados macronutrientes. Otro grupo de cationes esenciales para las plantas son los elementos menores o micronutrientes como:

Hierro (Fe), Zinc (Zn), Cobre (Cu) y Manganeseo (Mn), que se presentan como iones y quelatos en la solución del suelo y desempeñan papeles fisiológicos importantes como activadores específicos de enzimas vegetales. [12]

1.2.1 NUTRIENTES PRIMARIOS

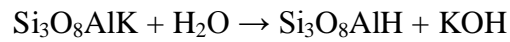
1.2.1.1.POTASIO

El potasio es un nutriente primario de gran importancia fisiológica en la planta y por su requerimiento está presente en el suelo en altas concentraciones entre 0,04% y 3%, su origen es principalmente de la desintegración y descomposición de rocas que contienen minerales potásicos; así mismo, se puede encontrar potasio procedente de la descomposición de restos vegetales y animales.

Formas de Potasio en el Suelo: Si bien es cierto que la cantidad de potasio en el suelo es generalmente en altas concentraciones, es poca la cantidad de potasio disponible para la planta, puesto que este mineral se encuentra asociado en redes cristalinas de minerales primarios como: feldespatos y micas. De tal modo, se puede hablar que únicamente se tiene un 2% del potasio total para ser aprovechado por las plantas. [1]

Sin embargo, por acción de procesos naturales puede disolverse el potasio fijado en minerales por lixiviación e hidrólisis, para ser aprovechados por organismos en sus formas asimilables.

La siguiente reacción muestra el proceso de disolución del potasio no asimilable a su forma asimilable, en donde el feldespato libera K para la solución del suelo: [1]



Potasio lentamente disponible.- El potasio lentamente disponible se encuentra fijado en capas de arcillas, estas atrapan iones K^+ por expansión y contracción de dichas capas dependiendo si el suelo está seco o húmedo. Suelos con fracciones arcillosas y limo-arcillosas presentan mayor cantidad de potasio lentamente asimilable que suelos limo-arenosos y arenosos.

Potasio disponible.- El potasio disponible se lo encuentra en dos formas: en la solución del suelo o en forma intercambiable adsorbido a los coloides principalmente en las arcillas de la fase sólida. Ambas formas se encuentran en equilibrio estable.

El K es absorbido desde el suelo por las raíces de las plantas en forma iónica K^+ . Su importancia en la planta, radica en la participación de variadas funciones metabólicas siendo la fotosíntesis la principal. Cuando existe deficiencia de K, la fotosíntesis se reduce y la respiración de la planta se incrementa, generando acumulación de carbohidratos con consecuencias adversas en el crecimiento y producción de la planta.

A continuación, se señalan otras funciones en las que interviene el potasio en la planta:

- Es esencial para la síntesis de proteínas.
- Es importante para la descomposición de carbohidratos, un proceso que provee de energía a la planta para su crecimiento.
- Ayuda a controlar el balance iónico.
- Es importante en la translocación de metales pesados como el hierro (Fe).
- Ayuda a la planta a resistir los ataques de enfermedades.

- Es importante en la formación de fruta.
- Mejora la resistencia de la planta a las heladas.
- Está involucrado en la activación de más de 60 sistemas enzimáticos que regulan las principales reacciones metabólicas de la planta.

1.2.2 NUTRIENTES SECUNDARIOS

1.2.2.1.CALCIO Y MAGNESIO

Los requerimientos nutricionales de las plantas tanto en Calcio y Magnesio son inferiores al Potasio; por ello, se los denominan nutrientes secundarios, esto no significa que su importancia en el desarrollo de la planta sea menos importante. La deficiencia de estos nutrientes en las plantas alteran muchas de sus funciones. Tanto el Ca como el Mg se encuentran en el suelo en forma de catión divalente (Ca^{++} y Mg^{++}) y su forma asimilable para la planta es mucho más elevada con respecto a la disponibilidad de K.

Función del Calcio en la planta: El Ca participa en varias funciones, ayudando a la fertilidad del suelo y facilitando la asimilación de otros nutrientes en la planta, entre otras funciones tenemos:

- Estimula el desarrollo de las raíces y de las hojas.
- Forma compuestos que son parte de las paredes celulares. Esto fortalece la estructura de la planta.
- Ayuda a reducir el nitrato (NO_3) en la planta.
- Ayuda a activar varios sistemas de enzimas.
- Ayuda a neutralizar los ácidos orgánicos en la planta.

- Influye indirectamente en el rendimiento al reducir la acidez del suelo (carbonato de calcio). Esto reduce la solubilidad y toxicidad del manganeso (Mn), cobre (Cu) y aluminio (Al).
- Influye indirectamente en el rendimiento al mejorar las condiciones de crecimiento de las raíces y estimula la actividad microbiana, la disponibilidad del molibdeno (Mo) y la absorción de otros nutrientes.
- Forma parte de la protopectina, como agente cementante para mantener las células unidas.
- En las raíces favorece el desarrollo interviniendo en funciones de: multiplicación celular, crecimiento celular y neutralización de los hidrógenos.
- Regula la absorción de nitrógeno. [1]

Calcio en el suelo: El Ca se encuentra ocupando el 70% del complejo de intercambio. Los suelos calcáreos y áridos presentan altos contenidos de Ca a diferencia de suelos del trópico, que son suelos muy lavados y con capacidades de intercambio bajas.

En el complejo de intercambio, el ion Ca^{++} presenta adsorción preferente en quelatos, frente a la totalidad restante de nutrientes en el suelo. El Ca cambiante en el suelo así como otros cationes básicos mantienen una relación con respecto al pH del suelo, al aumentar la acidez desciende la cantidad del catión y aumenta al acercarse a la alcalinidad.

Función del Magnesio en las plantas: El Mg ingresa a la planta como catión Mg^{++} formando quelatos, los requerimientos de las plantas son relativamente pequeños y presentan una alta variabilidad frente al resto de nutrientes.

Aproximadamente 1/3 del magnesio total contenido en la planta se encuentra en forma orgánica y los 2/3 restantes aparecen como formas minerales solubles en agua. [13]

- Es uno de los elementos constituyentes en la molécula de clorofila, por tanto es indispensable en funciones como la fotosíntesis.
- Es importante para la formación de otros pigmentos (carotenos y xantofilas).
- Activa numerosos sistemas enzimáticos en el metabolismo de glúcidos y en la síntesis proteica.

Magnesio en el suelo: La presencia de Mg en el suelo se debe a la lixiviación de minerales magnésicos como biotita, hornablenda, dolomita y clorita. Su forma en la solución del suelo es el ion Mg^{++} , químicamente es similar al ión Ca^{++} , sin embargo su intercambio catiónico es inferior, ya que no es adsorbido tan fuertemente como el Ca, así mismo puede perderse más fácilmente por lixiviación.

La presencia de Mg en el suelo es inferior al Ca; sin embargo, es suficiente para garantizar el crecimiento de la planta, se pueden presentar deficiencias de este nutriente en suelos con pH ácidos sujetos a alta precipitación, así también, en suelos arenosos y en suelos calcáreos con altos contenidos de bicarbonatos o en suelos sódicos.

1.2.3 MICRONUTRIENTES

Los micronutrientes corresponden al conjunto de elementos que son indispensables para el crecimiento, desarrollo y funciones de plantas, pero que las demandas nutricionales son en menores proporciones con respecto a los nutrientes primarios y secundarios.

El contenido de Zn, Cu, Fe y Mn es variable en los diferentes materiales primarios de donde se originan; sin embargo, el Fe es el nutriente que prevalece en concentraciones sobre el resto de micronutrientes, seguido por el Mn.

En el pasado la gran mayoría de fertilizantes contenían micronutrientes en forma de impurezas; de tal manera, los suelos recibían enmiendas de Fe, Cu, Zn y Mn en cantidades aceptables, pero actualmente los nuevos fertilizantes han eliminado estas impurezas siendo una de las causas para la deficiencia de micronutrientes en el suelo. [14]

El papel que cumplen los micronutrientes en la planta a pesar de las pequeñísimas cantidades en que son requeridos es impresionante, ya que intervienen en sistemas enzimáticos y procesos de óxido-reducción del metabolismo vegetal.

Su importancia para la producción agrícola se ve reflejada en aspectos como:

- **Incremento del rendimiento en cultivos:** Su demanda es igual de importante que los nutrientes primarios y secundarios. Por lo tanto, a medida que se remueven más micronutrientes, algunos suelos no pueden liberar suficiente cantidad para cubrir las demandas de los actuales cultivos de alto rendimiento.
- **Tecnología de producción de fertilizantes:** Los procedimientos actuales de producción retiran las impurezas mucho mejor que los procesos antiguos de manufactura. Por lo tanto, los micronutrientes no se encuentran como ingredientes accidentales en los fertilizantes comúnmente usados.

1.2.3.1.ZINC

El Zinc es uno de los primeros micronutrientes reconocido como elemento esencial para el crecimiento de la planta; dado que es el micronutriente que con mayor frecuencia limita los rendimientos en los cultivos. El Zn interviene en funciones como:

- Síntesis de sustancias y sistemas enzimáticos que favorecen el crecimiento de la planta.
- Promueve reacciones metabólicas.
- Es necesario para la producción de clorofila y carbohidratos.

Los suelos pueden contener desde pocos hasta cientos de kg de Zn por hectárea. Generalmente, los suelos de textura arcillosa contienen más Zn que los suelos arenosos. Sin embargo, el contenido total de Zn en el suelo no indica cuanto de este nutriente está disponible para el cultivo. Varios factores determinan su disponibilidad: pH del suelo, alta cantidad de P en el suelo, materia orgánica, irrigación, lixiviación, suelos fríos y húmedos, y actividad biológica del suelo. [12]

1.2.3.2.COBRE

El Cobre es un micro nutriente que participa en funciones como:

- Formación de clorofila, actuando como activador enzimático.
- Catalizador de varias otras reacciones en las plantas, a pesar que no forma parte de los productos resultantes de las reacciones.

Las deficiencias de Cobre en el suelo se presentan con mayor frecuencia en suelos orgánicos, que a pesar de tener niveles adecuados de Cu, presentan deficiencias al retenerlo fuertemente y por consiguiente su disponibilidad en el suelo disminuye considerablemente.

Suelos que presenten baja cantidad de materia orgánica como es el caso de suelos arenosos, pueden presentar deficiencias de Cu, debido a fenómenos de lixiviación. Los suelos que presentan mejores niveles de cobre disponible son los suelos arcillosos, ya que tienen menor probabilidad de desarrollar deficiencias de este elemento.

1.2.3.3.HIERRO

La deficiencia de este micronutriente puede ser causada por desbalance con otros metales como Mo, Cu o Mn. El Fe participa en funciones en la planta como:

- Catalizador en la formación de la clorofila.
- Actúa como transportador del oxígeno.
- Ayuda a formar ciertos sistemas enzimáticos que actúan en los procesos de respiración.

1.2.3.4.MANGANESO

El Manganeseo es un micronutriente que ha sido estudiado por su relación con la deficiencia de otros nutrientes como Ca, Mg y Fe. El Mn participa en funciones como:

- Forma parte de los sistemas enzimáticos de las plantas.
- Activa varias reacciones metabólicas importantes y juega un papel directo en la fotosíntesis al ayudar a la planta a sintetizar la clorofila.

- Acelera la germinación y la maduración de las plantas e incrementa la disponibilidad de P y Ca.

Las deficiencias de Mn ocurren con más frecuencia en suelos con alto contenido de materia orgánica y en suelos con pH neutro a alcalino.

1.3.DETERMINACIÓN QUÍMICA DE NUTRIENTES EN SUELOS

La importancia de la determinación química de nutrientes en el suelo radica en que es determinante en la calidad del suelo para la producción agrícola, la información obtenida en el análisis de suelos, permite asegurar un óptimo rendimiento; o en su caso, realizar enmiendas nutricionales para que el suelo compense sus deficiencias nutritivas.

La determinación cuantitativa de nutrientes en el suelo se ha mejorado y desarrollado a lo largo de la última década, mediante la experimentación con extractantes de mejores prestaciones y técnicas de análisis más eficientes; debido a las necesidades que la agricultura ha ido generando.

Sin embargo, el principio para la determinación de nutrientes catiónicos se mantiene igual y consiste en dos partes fundamentales:

- 1) Extracción de los nutrientes mediante el uso de soluciones extractantes.
- 2) Cuantificación de dichos nutrientes por técnicas analíticas.

En el análisis químico de nutrientes se evalúan varios analitos, entre los que se destacan 16 elementos nutritivos entre aniones y cationes, los suelos agrícolas presentan cantidades variables de dichos nutrientes según su morfología y composición.

Los nutrientes catiónicos para el estudio son: Potasio (K), Calcio (Ca), Magnesio (Mg), Zinc (Zn), Cobre (Cu), Hierro (Fe) y Manganeseo (Mn). La selección de cada uno de estos analitos se justifica dada su importancia en el crecimiento de la planta, anteriormente expuesta en la descripción de los analitos.

1.3.1 EXTRACCIÓN DE NUTRIENTES CATIÓNICOS

La extracción corresponde al procedimiento que involucra la utilización de una solución química para separar una fracción o la totalidad de nutrientes disponibles para la planta de la fase sólida del suelo.

El proceso es semejante a una separación cromatográfica, donde se tiene una fase estacionaria (suelo) y una fase móvil (solución extractante). El grado de extracción del analito (nutriente catiónico) y la efectividad de la solución extractante, están sujetos a la selección adecuada de la solución extractante en función del tipo de suelo (ácido o alcalino) a ser analizado.

La solución extractante actúa de la misma manera que la raíz de una planta, adsorbiendo los nutrientes cambiables disponibles de la solución del suelo. Así, ocurre el desplazamiento de cationes presentes en la solución extractante por cationes presentes en la solución del suelo, manteniendo equilibrio en ambas fases.

Con la finalidad de obtener una metodología de trabajo en laboratorio que disminuya la variabilidad del análisis se debe controlar y procurar estandarizar: la proporción entre cantidades de muestra de suelo y de solución extractante, el tiempo y la forma homogénea de agitación; parámetros que afectan al equilibrio entre la solución extractante y el suelo.

Aunque es generalmente aceptado que los extractantes ácidos son más apropiados para suelos ácidos y los extractantes básicos para suelos calcáreos, gracias a la multiplicidad de experiencias en análisis realizados [15], existe evidencia que extractantes básicos como Olsen trabajan razonablemente bien en suelos ácidos.

Generalmente, las soluciones extractantes han sido aplicadas puntualmente para un nutriente en particular en función de sus características y la disponibilidad de instrumental para el análisis. Sin embargo, el desarrollo analítico y la investigación de alternativas que presenten mejores prestaciones en cuanto a costos, disponibilidad y toxicidad de reactivos, tiempo de análisis y acoplamiento a técnicas de análisis más versátiles, han permitido desarrollar soluciones extractantes para análisis multielemental. [15]

1.3.1.1 TIPOS DE SOLUCIONES EXTRACTANTES

Existe una diversidad de soluciones extractantes entre las que figuran soluciones ácidas como: Mehlich I, Mehlich II, Mehlich III, Bray 1, Bray 2; soluciones básicas como: ISFEIP, Olsen, Olsen modificado y soluciones neutras (Agua). [16]

Con respecto al agua, su utilización es muy común especialmente en Europa; sin embargo, ha sido cuestionada por muchos autores, ya que los exudados de las plantas son ácidos

débiles que extraen más nutrientes del suelo que solamente el agua por lo que no extraería la totalidad de los nutrientes que en efecto están disponibles para las plantas.

De otra parte, entre las soluciones extractantes ácidas, Mehlich III es aparentemente útil en un rango amplio de suelos; siendo considerado un extractante universal, lo que significa que todos los macronutrientes y la mayoría de los micronutrientes pueden ser cuantificados con este extractante; por lo que Mehlich III, actualmente, es utilizado ampliamente a nivel mundial. [16]

La selección de una solución extractante para el análisis de suelos se basa en la real información que proporciona con respecto a la cantidad de nutrientes disponibles extraídos. La efectividad del extractante para simular la asimilación de una planta, se corrobora mediante ensayos agronómicos en invernadero.

Para el presente estudio se seleccionaron dos tipos de soluciones extractantes: Mehlich III y Olsen Modificado, soluciones con pH ácido y pH básico respectivamente.

1.3.1.1.1. Solución Extractante Olsen Modificado

Es utilizada normalmente para muestras que se enmarquen en un pH neutro-alcalino, ya que el bicarbonato favorece la solubilización de nutrientes. Sin embargo, en suelos ácidos no se puede subestimar el grado de extracción.

1.3.1.1.2. Solución Extractante Mehlich III

Esta solución actúa efectivamente en muestras con pH ácido, en donde los cationes cambiabiles (Ca, Mg, Na, K) son extraídos debido a la acción de los nitratos de amonio y el

ácido nítrico, los micronutrientes (Fe, Cu, Mn, Zn) son extraídos mediante NH_4^+ y el agente quelante EDTA. [17]

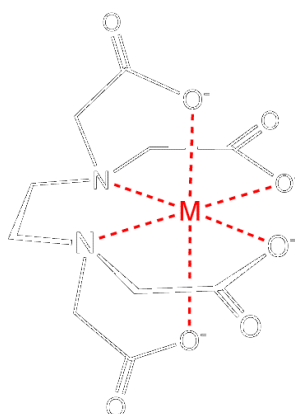
Estudios realizados evidencian que Mehlich III (pH 3), presenta efectividad para la extracción de macronutrientes. Así mismo, una mayor extracción para micronutrientes con respecto a Olsen Modificado (pH 8,5), lo cual se debe a la acidez elevada y podría ser el factor que beneficie la solubilización de Zn, Cu, Fe y Mn. [17]

1.3.1.2 MODO DE ACCIÓN DE LAS SOLUCIONES EXTRACTANTES

Las soluciones extractantes cuentan con la presencia de sales (NaHCO_3 , NH_4F , NH_4NO_3 , entre otras), ácidos (CH_3COOH , HNO_3) y agentes quelatantes como el EDTA (Ácido etilendiaminotetraacético).

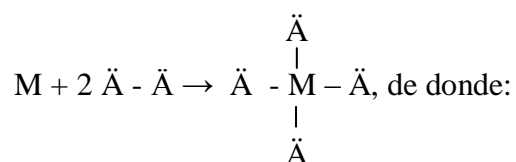
Un quelato es un complejo formado por la unión de un metal y un compuesto que contiene dos o más ligandos potenciales.

Figura N°1.3.: Agente Quelante EDTA [18]



En la Figura N° 1.3., se presenta la estructura molecular del EDTA, y como fija el metal formando una estructura de anillo.

El proceso de formación del quelato se conoce como quelatación, en donde los iones metálicos en solución se encuentran rodeados por moléculas de agua (hidratados). Las moléculas de agua son remplazadas por una molécula de un agente quelante (ligando), formando una estructura compleja en anillo solubles en agua. [18]



M: Metal

Ä: Agente quelatante

En respuesta, se desorben los cationes de la superficie del suelo o disuelven de la fase sólida replanteando la solución de cationes. Las cantidades de cationes que son acumulados en la solución durante la extracción están en función de la actividad catiónica de la solución del suelo y la capacidad de reemplazar estos cationes por el suelo. [19]

1.3.2 CUANTIFICACIÓN DE NUTRIENTES CATIONICOS

Una vez que se efectúa la interacción entre solución extractante y muestra, los analitos se encuentran listos para su determinación cuantitativa.

La selección de la técnica analítica más idónea para un análisis químico, debe estar sustentada en la consideración de múltiples aspectos como: naturaleza de la muestra, rango de concentraciones del analito, y económicamente: costos de reactivos y tiempo de análisis en función de la cantidad de muestras procesadas.

Así se tiene, que la técnica de análisis más utilizada para la cuantificación de nutrientes catiónicos en suelos, es la espectroscopía de absorción atómica para análisis unielemental. Hoy en día, la demanda de análisis de suelos requiere técnicas de análisis a nivel multielemental, que presenten menor tiempo de análisis y mejores prestaciones analíticas.

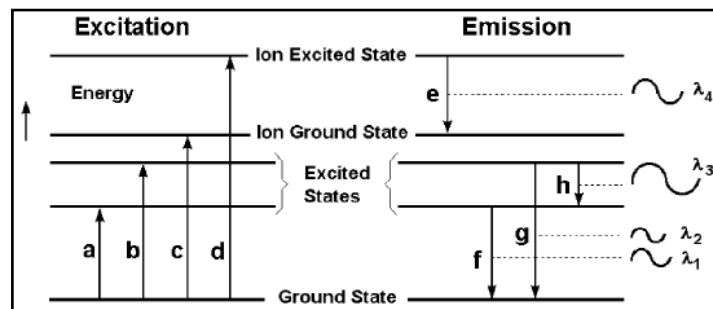
1.3.2.1 ESPECTROMETRÍA DE ANÁLISIS ELEMENTAL

Se fundamenta en la medición de absorción y emisión de radiación electromagnética producto del salto electrónico en un átomo de un orbital de menor energía a uno de mayor energía, cuando los electrones de un átomo están en los orbitales cercanos al núcleo tienen baja energía y se encuentran en estado estable y cuando se añade energía al átomo como resultado de la absorción de radiación electromagnética o colisión con otra partícula uno o más de los varios fenómenos toman lugar. Los dos más probables eventos son el uso de la energía para incrementar la energía cinética del átomo o absorción de energía por el átomo para ser excitado. Este proceso se denomina excitación. [20]

Cuando el átomo ha sido excitado, un electrón del átomo es promovido del estado base en su orbital a otro orbital con un nivel de energía superior. Entonces se encuentra en estado excitado. Un átomo es menos estable en su estado excitado, de esa manera es llevado a un menor estado de excitación perdiendo energía debido a la colisión con otras partículas o por la emisión de partículas de discreta energía llamadas “fotones”. [20]

La radiación electromagnética es un flujo de fotones cuya energía es proporcional a la frecuencia de la radiación.

Figura N° 1.4.: Diagrama de la transición de energía [20]



En la Figura N° 1.4., se explica las transiciones de energía donde **a** y **b** representan la excitación, **c** la ionización, **d** ionización/excitación, **e** emisión del ión, **f**, **g** y **h** son emisiones atómicas.

1.3.2.1.1. Emisión Atómica

La radiación procedente de las emisiones atómicas contiene líneas características de todos o de casi todos los elementos de la muestra, sin que influya para ello el método utilizado en la atomización de la misma. Es posible, por tanto, determinar varios elementos de forma simultánea. La espectrometría de emisión es intrínsecamente una técnica de análisis simultáneo multielemental. [21]

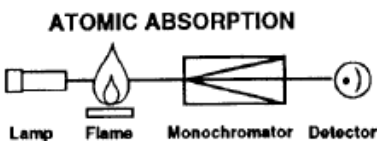
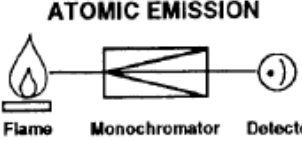
Para determinar la composición elemental, tiene que medirse la intensidad de radiación para cada elemento a su longitud de onda y corregir el fondo espectral. Se puede utilizar tanto la detección simultánea como la secuencial. La detección simultánea se apoya en policromadores, mientras que la detección secuencial se basa en barrer la región espectral de interés mientras la muestra se introduce a velocidad constante en el atomizador.

Los métodos de emisión atómica pueden utilizarse para análisis elemental a concentraciones de analito desde porcentaje hasta ppm o ppb, dependiendo del elemento, la matriz y el modo de excitación térmica empleada. [21]

1.3.2.1.2. Absorción Atómica

A diferencia de la espectrometría de emisión atómica, la absorción es intrínsecamente un método de determinación unielemental. Los instrumentos están diseñados para determinar unos pocos elementos sin cambiar las fuentes. Por otro lado, a diferencia de la emisión atómica, prácticamente no hay problemas con la interferencia espectral de otras líneas atómicas o iónicas. [21]

Tabla N° 1.4.: Comparación entre equipos (AA vs. ICP) [22]

Técnica	Absorción Atómica de Llama	Plasma Inductivo Acoplado
Diagrama de bloques	 <p style="text-align: center;">ATOMIC ABSORPTION</p> <p style="text-align: center;">Lamp Flame Monochromator Detector</p>	 <p style="text-align: center;">ATOMIC EMISSION</p> <p style="text-align: center;">Flame Monochromator Detector</p>
Tipo de Análisis	Elemental inorgánico	Multielemental
Tipo de espectro	Partículas atómicas individuales Espectro de líneas región visible	Espectro multielemental "barrido" región UV-Visible
Fuente de Radiación	Lámparas de cátodo hueco específica para cada elemento	Fuente de poder de RF (Radio Frecuencia), crea un campo magnético oscilante
Introducción de Muestra	Inserción directa	Nebulización neumática: Bomba peristáltica
		Cámara de rocío: Cámara ciclónica para control de sólidos en suspensión
Método de Atomización	Mechero: Llama Aire - Acetileno (2400 °C)	Antorcha: Plasma Argón - RF (6000 °C)

Cont...Tabla N° 1.4.: Comparación entre Equipos (AA vs. ICP)

Técnica	Absorción Atómica de Llama	Plasma Inductivo Acoplado
Sistema Óptico	Monocromador que optimiza la señal de (λ) específica generada, mediante el uso de prismas; selección por rejillas de difracción	Monocromador que recibe haces ópticos de la antorcha, que son enviadas a prismas que difractan en sus respectivas (λ) y luego pasan a rendijas y son recibidas por un lente colimador
Detector	Detector fototubo multiplicador, recibe los fotones, los convierte en impulsos y los multiplica hasta alcanzar suficiente intensidad eléctrica	Detector de estado sólido CCD que colecta el espectro analítico y de fondo cercano, permitiendo corrección de fondo simultaneo
Interferencias químicas	Problemas con disociación de moléculas, por efecto de T° de llamas	Libre de interferencias químicas, gracias a T° superiores a 6000 °C
Interferencias por ionización	Cuando se utiliza como gas oxidante Óxido Nitroso, generalmente, en análisis de elementos de Grupo II	Contiene un gran número de electrones libres; de tal modo, las interferencias por ionización son virtualmente inexistentes
Interferencias Espectrales	El monocromador sólo necesita distinguir una línea espectral emitida por la fuente de radiación.	Debido a la riqueza espectral que presenta el ICP, la posibilidad de interferencias es mayor; sin embargo, en análisis simultaneo se utiliza correcciones de las (λ) de cada elemento analizados para minimizar el efecto
Interferencias en la matriz	Cristalización de sales, en muestras con contenidos elevados de carbonatos	Susceptible a obstrucción de nebulizador; soluciones de alta densidad

En la Tabla N° 1.4., se describen las características analíticas de las técnicas de análisis utilizadas.

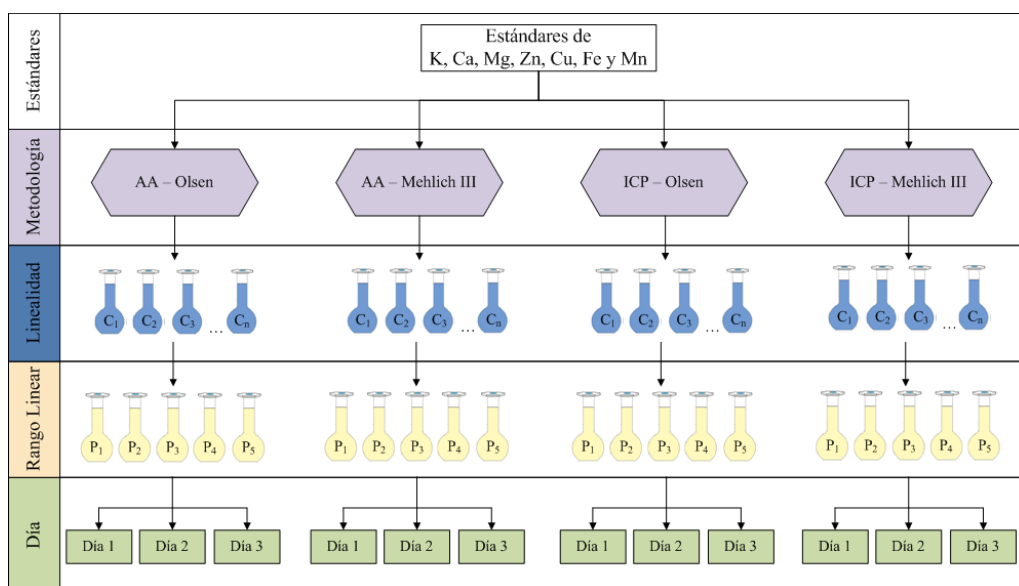
1.4. ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS ANALÍTICOS

Se aplica en la evaluación de metodologías de análisis, una vez realizada la interacción de las fases de preparación de la muestra, detección y cuantificación, con la finalidad de establecer mediante indicadores la eficiencia y efectividad del análisis.

1.4.1 LINEALIDAD Y RANGO LINEAL

Indican el rango de concentraciones en el que se puede esperar una respuesta lineal del equipo. La linealidad y rango lineal de cada técnica analítica se evaluaron a través de un análisis de regresión lineal de la respuesta de los equipos frente a concentraciones crecientes de cada analito preparado en cada solución extractante, siguiendo el esquema planteado en la Figura N° 1.5., y los datos se recolectaron utilizando el formato de la Tabla N° 1.5. Se esperan coeficientes de correlación mayor o igual que 0,995, aunque valores entre 0,980 y 0,990 son aceptables según el método analítico.[23]

Figura N° 1.5.: Esquema del estudio de linealidad y rango lineal



En la Figura N° 1.5., se muestra el esquema utilizado para el estudio de linealidad, se midió la respuesta de la señal del equipo a diferentes concentraciones crecientes; una vez determinadas las concentraciones que tienen relación directamente proporcional a la señal del equipo se preparó soluciones para evaluar el rango lineal y las mediciones se repitieron en tres días diferentes.

Tabla N° 1.5.: Estudio de linealidad y rango lineal

CONCENTRACIÓN DEL ESTÁNDAR	Día 1		Día 2		Día 3	
	Respuesta	R ²	Respuesta	R ²	Respuesta	R ²
C1						
C2						
C3						
C4						
C5						

En la Tabla N°1.5., se muestra el formato que se aplicó para la recolección de datos proveniente del estudio de linealidad y rango lineal, evaluando el coeficiente de correlación existente entre las concentraciones ensayadas y la respuesta del equipo.

1.4.2 LÍMITE DE DETECCIÓN

El límite de detección es la concentración de sustancia que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada con un valor exacto. Se relaciona con la concentración que da una señal equivalente a la respuesta de un blanco más tres desviaciones estándar. [23]

$$L_D = X + 3\delta, \text{ de donde:}$$

X: Promedio de las mediciones del blanco

δ : Desviación estándar de las mediciones efectuadas [24]

El estudio se realizó siguiendo el esquema planteado en la Figura N° 1.6., para cada metodología de análisis.

1.4.3 LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

El límite de cuantificación es el valor de concentración mínima del elemento con un nivel aceptable de exactitud y precisión. Generalmente equivale a 10 veces la desviación estándar del blanco. [23]

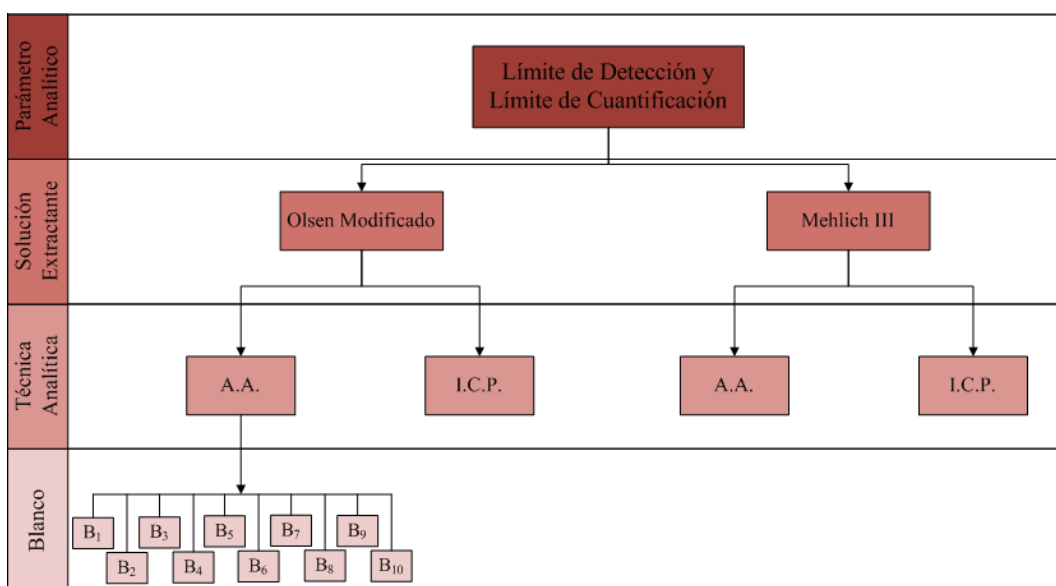
$$L_C = X + 10\delta, \text{ de donde:}$$

X: Promedio de las mediciones del blanco

δ : Desviación estándar de las mediciones efectuadas [24]

El estudio se realizó siguiendo el esquema planteado en la Figura N° 1.6., para cada metodología de análisis.

Figura N° 1.6.: Esquema del estudio de límite de detección y cuantificación



En la Figura N° 1.6., se muestra el esquema utilizado para el estudio de LD y LC, se midieron las concentraciones de los analitos (K, Ca, Mg, Zn, Cu, Fe y Mn) presentes en 10 blancos para cada solución extractante, el proceso aplicado con la metodología AA-Olsen fue semejante para las otras tres metodologías de análisis.

1.4.4 PRECISIÓN

La precisión es el grado de concordancia entre los resultados obtenidos al aplicar el procedimiento experimental repetidas veces bajo las condiciones establecidas. Se distinguen dos parámetros: [25]

- a) **Repetibilidad**, precisión bajo condiciones en las que los resultados de una medición se obtienen con el mismo método, mismo operador, utilizando el mismo instrumento de medida y durante un corto intervalo de tiempo.
- b) **Reproducibilidad**, precisión bajo condiciones en las que los resultados de una medición se obtienen con el mismo método con diferentes operadores, equipos de medida, laboratorios, etc.

La precisión se evaluó en base al análisis de desviación estándar de los datos obtenidos al enriquecer muestras de suelos con soluciones estándares de los nutrientes estudiados, según el esquema de la Figura N° 1.7., y los datos fueron recolectados según la Tabla N° 1.6.

Tabla N° 1.6. Estudio de precisión

NIVEL	Repeticiones	Respuesta		
		Día 1	Día 2	Día 3
N0	R ₁			
	R ₂			
	R ₃			
N1	R ₁			
	R ₂			
	R ₃			
N2	R ₁			
	R ₂			
	R ₃			
N3	R ₁			
	R ₂			
	R ₃			

En la Tabla N°1.6., se muestra el formato que se aplicó para la recolección de datos proveniente del estudio de Precisión.

1.4.5 EXACTITUD

La exactitud es el grado de concordancia entre el resultado de la medición y el valor de referencia aceptado, se puede cuantificar a través del porcentaje de recuperación. [26]

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{C_{\text{Obtenido}}}{C_{\text{Esperado}}} \times 100, \text{ donde:}$$

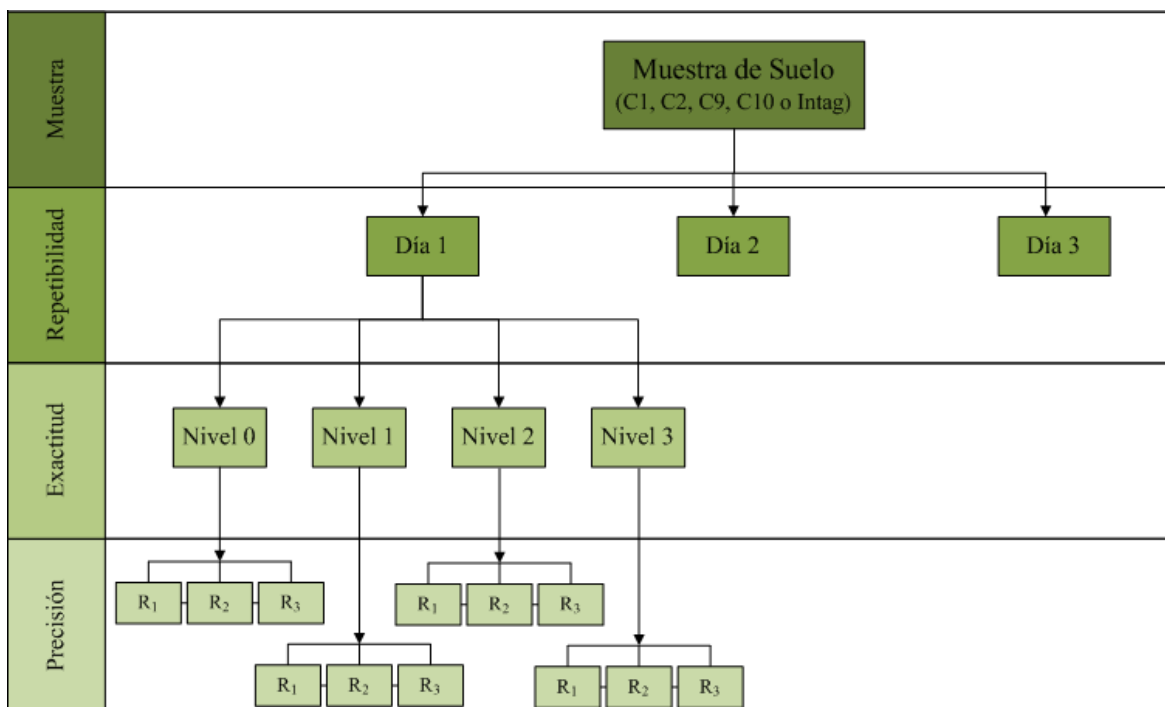
C_{Obtenido} = Es el resultado obtenido

C_{Esperado} = Es el valor teórico del mismo

El estudio de precisión y exactitud se basó en el siguiente diseño experimental, que permitió obtener datos para la evaluación de los parámetros analíticos mencionados; así

también, se incluyeron los valores correspondientes a la cuantificación de las concentraciones reales de analitos en las muestras analizadas (N0) presentados en la Tabla N° 2.7.

Figura N° 1.7.: Esquema del estudio de precisión y exactitud



En la Figura N° 1.7., se muestra el esquema que se utilizó para el análisis. El día 2 y 3 siguieron el mismo diseño que el día 1, se obtuvo al final del análisis un total de 9 repeticiones de cada nivel (N0, N1, N2 y N3) para cada tipo de suelo, las concentraciones de las fortificaciones aplicadas al N0 se describen en la Tabla N° 2.6.

1.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Mediante la utilización de herramientas estadísticas se evaluó y comparó los parámetros analíticos anteriormente descritos, una vez combinados los factores de estudio: tipo de

suelo, tipo solución extractante y técnica de análisis para cada una de las variables (K, Ca, Mg, Zn, Cu, Fe y Mn).

Se utilizó el software “SAS”, un paquete estadístico que permite simplificar la comparación entre diferentes grupos de datos cuantitativos proveniente de fuentes distintas, mediante análisis de varianza. El modelo experimental fue un diseño de bloques al azar en arreglo factorial. Adicionalmente, se efectuó pruebas de significancia Tukey al 5%.

1.5.1 ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA)

El análisis de varianza se utiliza para comparar valores de un conjunto de datos numéricos y establecer si son significativamente distintos a los valores de otro o más conjuntos de datos, en base a formulación de hipótesis nulas y alternativas. [27]

El procedimiento para comparar estos valores se basa en la varianza global observada en los grupos de datos numéricos a comparar.

1.5.2 HIPÓTESIS NULA

Se basa en formular una hipótesis que plantea que no existe diferencia entre la media de un conjunto de datos con respecto a otro. Esta hipótesis es confirmada o descartada por la significancia calculada por una prueba T. [27]

1.5.3 SIGNIFICANCIA

La significancia establece si existe diferencia debido a la intervención de los factores estudiados y no es producto de una coincidencia numérica. Estos valores son producto del cálculo de “F” que es la razón entre el cuadrado de la media de un conjunto de datos y el cuadrado de la media dentro de estos valores numéricos. Así tenemos:

< 0,0001	Altamente significativo
0,001-0,05	Significativo
> 0,05	No significativo

1.5.4 GRADOS DE LIBERTAD

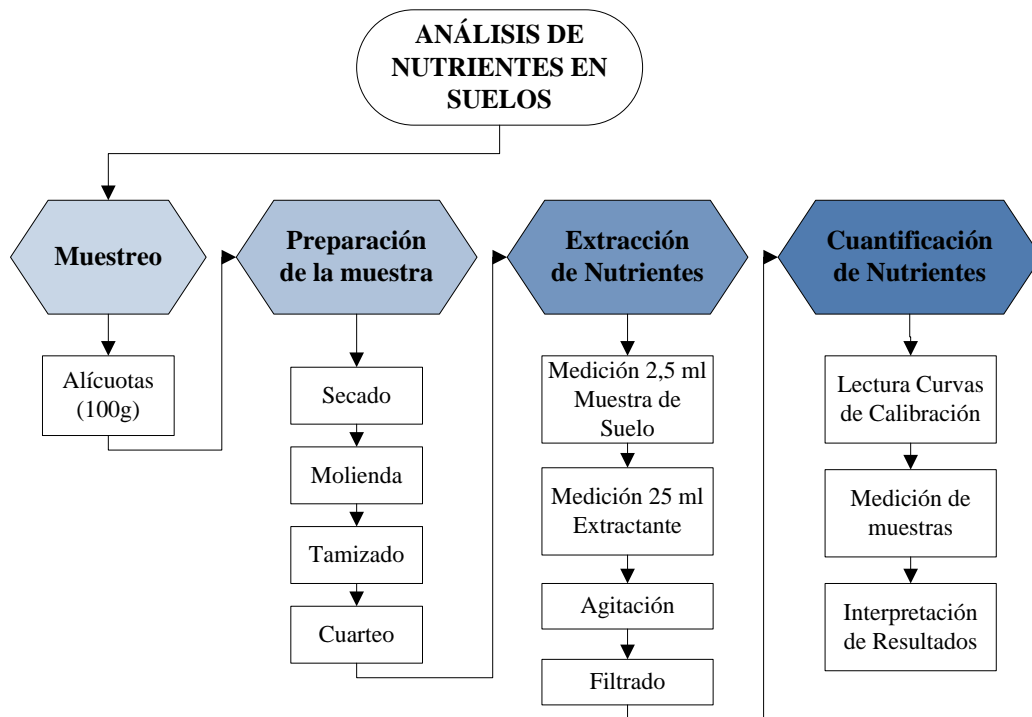
Con la expresión de grados de libertad se designa un número de observaciones que pueden variar alrededor de un parámetro constante. Las fuentes de variación para este estudio fueron: repeticiones, técnicas de análisis, soluciones extractantes, tipos de suelo. [27]

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

La metodología aplicada para el análisis de nutrientes catiónicos en suelos se estableció en las siguientes etapas: 1) Muestreo, 2) Preparación de la muestra, 3) Extracción de nutrientes y 4) Determinación y Cuantificación de nutrientes.

Figura N° 2.1.: Esquema del análisis de nutrientes catiónicos.



En la Figura N° 2.1., se muestra las etapas del análisis de nutrientes catiónicos en suelos.

2.1.MUESTREO DE SUELOS

Una muestra de suelo consiste en una mezcla de porciones de suelo (submuestras) tomadas al azar en un terreno homogéneo. El muestreo se basa en las siguientes etapas:

- **Selección de la época de muestreo:** Se recomienda muestrear de 2 a 3 meses antes de la siembra o después de la cosecha, evitando las épocas de abundantes precipitaciones.
- **Delimitación de suelos:** Consiste en identificar los diferentes tipos de suelos (unidades de muestreo), presentes en un terreno, que generalmente coinciden con el cambio de pendiente del terreno teniendo en cuenta características como: material parental, uso y fertilidad.
- **Toma de submuestras:** De cada unidad de muestreo se toma una muestra de suelo compuesta de varias submuestras tomadas aleatoriamente en el campo, el número de muestras es variable entre 10-20.
- Las muestras son tomadas en cada vértice de un recorrido en “zig-zag” en cada una de las unidades de muestreo. La profundidad a la cual se toma la submuestra puede estar entre 10-20 cm, ya que coincide con la mayor concentración de raíces en el suelo y la cantidad colectada debe ser igual o mayor a 1 kg que representa a un terreno homogéneo.
- **Almacenamiento:** Las muestras colectadas deben ser transportadas en fundas plásticas o papel libre de contaminación, debidamente rotuladas con la información de sitio de muestreo, número de parcela y responsable del muestreo; deben ser entregadas a un laboratorio en un periodo no superior a 2 días y conservadas a temperatura ambiente. [28]

2.2.MUESTRAS PARA EL ESTUDIO

Se utilizaron las muestras proporcionadas por el DMSA, se homogenizaron mediante agitación y molienda por impacto previamente, se tomaron 10 alícuotas reuniendo una cantidad aproximada de 1 kg para cada una de las 5 muestras de suelos, procurando que se

trate de materiales finos, evitando los de mayor granulometría. Se fijó un criterio definido de intervalo entre toma de alícuotas cada 10 minutos con el fin de que la muestra sea representativa.

2.3.OPTIMIZACIÓN DE LA METODOLOGÍA

Se probaron diversos factores de la metodología de análisis, con la finalidad de encontrar las condiciones más adecuadas del método y asegurar la validez de los análisis efectuados.

Preparación de la muestra:

- Se probó dos procedimientos de secado: al aire libre y en estufa. La revisión bibliográfica sugiere utilizar secado al ambiente durante tiempos superiores a 48 horas en ausencia de corrientes de aire. La utilización de la estufa no es sugerida ya que puede distorsionar los resultados analíticos. [29]

Extracción de nutrientes

- La agitación de la mezcla (fase sólida: suelo + fase líquida: solución extractante) se vio afectada por el tiempo y la forma de agitación. Se probó el tiempo de agitación rotacional a: 5, 10 y 15 minutos de agitación.

Posteriormente se realizaron ensayos en AA e IP-OES, buscando establecer las mejores condiciones de operación de los instrumentos. Se probó variando el flujo de gases y longitudes de onda, utilizando las recomendaciones de las casas fabricantes en cuanto a las condiciones de operación de los equipos, estableciendo dichos parámetros en las Tablas N° 2.2. y 2.3.

Tabla N° 2.1.: Condiciones Optimizadas

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA			
Molienda		Secado	
Mortero	Molino de impacto	Estufa	Al aire libre
Tiempo: > 30 min	Tiempo: < 30 min	Tiempo: < 12 horas	Tiempo: > 48 horas
		Concentración Analitos: Variación hasta 30% entre mediciones.	Concentración Analitos: Variación menor al 5% entre mediciones.
EXTRACCIÓN DE NUTRIENTES			
Agitación			
5 min	10 min	15 min	20 min
Estabilidad: Mezcla homogénea Extractante/Suelo se mantiene durante 3 min	Estabilidad: Mezcla homogénea Extractante/Suelo se mantiene durante 5 min	Estabilidad: Mezcla homogénea Extractante/Suelo se mantiene durante 5 min	Descartado por tiempo excesivo
Filtrado			
Whatman Grade 113V		Whatman Grade 595	
Velocidad: Alta Retención de partículas: >30 um		Velocidad: Media Retención de partículas: 1-11 um	
TÉCNICAS INSTRUMENTALES			
Absorción Atómica		Plasma Inductivo Acoplado	
Se trabajó con las condiciones recomendadas por la casa fabricante para el análisis de metales		Nebulizador	
		< 5% Sólidos en Suspensión: Vee Spray: Soluciones acuosas bajas en suspensión de sólidos disueltos	> 5% Sólidos en Suspensión: Poly Con: Soluciones acuosas altas en suspensión de sólidos
Negrita: Condición seleccionada para el estudio			

En la Tabla N° 2.1., se describen los ensayos realizados y el procedimiento establecido una vez probadas diferentes condiciones en las etapas del análisis: preparación de la muestra, extracción y cuantificación de nutrientes.

2.4.PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Previo a realizar el análisis de nutrientes catiónicos disponibles se efectuó la preparación de la muestra que consiste en:

1. **Secado:** La muestra se depositó sobre un papel limpio en una superficie plana y se dejó secar al aire libre (temperatura ambiente) durante 72 horas (tiempo mayor al ensayado en la optimización), con la finalidad de asegurar el secado ante variaciones de temperatura ambiental.
2. **Molienda:** Una vez seco el material se molió, deshaciendo los terrones de suelo con ayuda de un molino, también es posible utilizar un mortero o mazo de goma, el proceso se lo realizó hasta obtener un material de apariencia uniforme.
3. **Tamizado:** La muestra se pasó a través de una serie de tamices entre 1 – 0,002 mm, de esta forma se separó piedras y grava; únicamente se analizaron las fracciones de arena, limo y arcilla.
4. **Cuarteo:** Se redujo la muestra de suelo a cantidades menores viendo que estas sean representativas y lo más homogéneas posibles.

2.5.EXTRACCIÓN DE NUTRIENTES

2.5.1 MATERIALES Y EQUIPOS

El material utilizado fue principalmente volumétrico y se detalla a continuación:

- Pipetas volumétricas 25 mL y 50 mL
- Balones aforados de 50 mL, 100 mL, 250 mL y 2000 mL

- Vasos de precipitación 100 mL
- Probeta 25 mL
- Balanza Analítica

2.5.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES EXTRACTANTES

La composición química de las soluciones extractantes se basaron en las metodologías para análisis de suelos descritos en el “Soil Analysis Handbook of Reference Methods”, los reactivos utilizados y su preparación se detallan a continuación. [30]

- **Solución Extractante Olsen Modificado**

Composición del Extractante: 0,25 M NaHCO₃ + 0,01 NH₄F + 0,01 M EDTA a pH 8,5.

1. Se disolvió 420 g de NaHCO₃ en agua (H₂O) destilada.
2. Se disolvió 37,2 g de EDTA sal sódica en H₂O destilada.
3. Se disolvió 1 g de Superfloc 127 en 800 ml de H₂O destilada.
4. Se mezcló las tres soluciones y se aforó a un volumen de 10 litros con H₂O destilada.
5. Se reguló el pH de la solución a 8,5 (con NaOH 10 N ó HCl 1 N).

- **Solución Extractante Ácida Mehlich III**

Composición del Extractante: 0,015 N NH₄F + 0,2 N CH₃COOH + 0,25 N NH₄NO₃ + 0,013 N HNO₃ + 0,001 N EDTA.

1. Se preparó la solución “Stock M3” (3,75 M NH₄F – 0,25 M EDTA), para lo cual:
 - En un balón aforado de 2 L se adicionó 1200 ml de agua destilada.

- Se adicionó 277,8 g de fluoruro de amonio (NH_4F) y se mezcló.
 - Se añadió 146,1 g de EDTA (Forma Ácida), se disolvió y se aforó a 2 L con agua destilada.
 - Se mezcló completamente y se almacenó en un frasco plástico.
2. Se disolvió 200 g de nitrato de amonio (NH_4NO_3) en agua destilada.
 3. Se añadió 10 ml ácido nítrico (HNO_3), 120 ml de ácido acético (CH_3COOH) y 40 ml de la solución “Stock M3”.
 4. Se mezcló y se aforó a 10 litros utilizando agua destilada.

2.5.3 PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN

Se aplicó la metodología de análisis del DMSA, la misma que fue desarrollada por el Departamento de Agricultura de la Universidad de Carolina del Norte de los Estados Unidos de América, el procedimiento se describe a continuación:

1. Se midió 2,5 ml de muestra con la ayuda de una cuchareta volumétrica de capacidad 2,5 ml.
2. Se añadió 25 ml de solución extractante utilizando un dispensador volumétrico.
3. Se homogeneizó la mezcla en un agitador orbital regulado a 25 RPM durante 10 minutos.
4. Se filtraron los extractos utilizando papel filtro para retención de partículas medianamente finas y de mediana velocidad de filtrado Whatman Grado 595: 4-7 μm .
5. Se realizaron diluciones del filtrado según los nutrientes analizados. Este paso se aplicó únicamente en el análisis de macronutrientes en AA. [31]

El K, Ca y Mg por sus elevadas concentraciones en el suelo requirieron ser diluídos a partir del filtrado (tomando 1 ml del filtrado + 4 ml de LaO_2 + 20 ml de H_2O tipo I), teniendo una dilución 1:25.

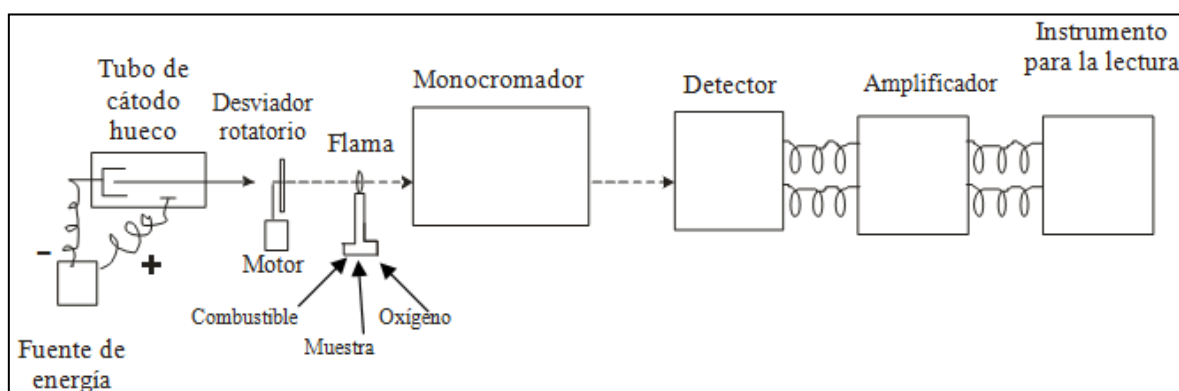
Cuando se utiliza una llama de aire/acetileno, la interferencia de los compuestos refractarios que contienen fosfato, sulfato, aluminio o sílice se minimiza mediante la adición de óxido de lantano.

2.6. CUANTIFICACIÓN DE NUTRIENTES

2.6.1 EQUIPOS

- a) Espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu Modelo AA-680

Figura N° 2.2.: Componentes del AA. [32]



En la Figura N° 2.2., se muestra el diagrama de los componentes de un equipo de AA de llama.

Se seleccionaron las condiciones de operación establecidas en la Tabla N° 2.2., para análisis en AA.

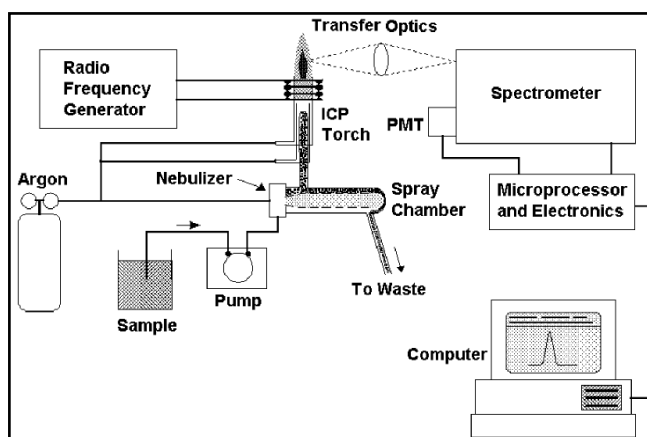
Tabla N° 2.2.: Condiciones de operación AA-680. [33]

ELEMENTO	LONGITUD DE ONDA (nm)	CORRIENTE DE LÁMPARA (mA)	LLAMA OXIDANTE	
			Combustible	Comburente
K	766,5	5	Acetileno	Aire
Ca	422,7	6	Acetileno	Aire
Mg	285,2	4		
Zn	213,9	4	Flujos	
Cu	324,8	3	2,0 L/min	8,0 L/min
Fe	248,3	8		
Mn	279,5	3		

En la Tabla N° 2.2., se establecen las condiciones de operación para AA, con las que se efectuaron los análisis para el presente estudio.

- b) Espectrofotómetro de emisión por acoplamiento de plasma inductivo y detección óptica Perkin Elmer Modelo Optima 5300 DV.

Figura N° 2.3.: Componentes del ICP-OES. [20]



En la Figura N° 2.3., se muestra el diagrama de los componentes de un equipo de ICP.

Se seleccionaron las condiciones de operación establecidas en la Tabla N° 2.3., para análisis en ICP-OES.

Tabla N° 2.3.: Condiciones de operación ICP-OES Optima 5300DV [34]

ELEMENTO	LONGITUD DE ONDA (nm)	POSICIÓN ANTORCHA	PLASMA	
			Gas Combustible	Gas de Corte
K	766,49	Radial	Argón	Aire
Ca	317,93	Radial	Argón	Aire
Mg	285,21	Radial		
Zn	206,20	Axial	Flujos	
Cu	327,39	Axial	20 L/min	0,2 L/min
Fe	238,20	Axial		
Mn	257,61	Axial		

En la Tabla N° 2.3., se establecen las condiciones de operación para ICP-OES, con las que se efectuaron los análisis para el presente estudio.

2.6.2 ESTÁNDARES

- Potassium Standart Solution Traceable to SRM from NIST / 1.000 mg/l.
- Calcium Standart Solution Traceable to SRM from NIST / 1.000 mg/l.
- Magnesium Standart Solution Traceable to SRM from NIST / 1.000 mg/l.
- Zinc Standart Solution Traceable to SRM from NIST / 1.000 mg/l.
- Cooper Standart Solution Traceable to SRM from NIST / 1.000 mg/l.
- Iron Standart Solution Traceable to SRM from NIST / 1.000 mg/l.

2.6.3 PREPARACIÓN ESTÁNDARES CURVA DE CALIBRACIÓN

Es recomendable la utilización de estándares certificados; sin embargo, estos tienen una concentración máxima de 1.000 mg/L, resultando insuficientes para la elaboración de las curvas en el caso de macro nutrientes.

Para suplir la ausencia de estándares en altas concentraciones, se prepararon estándares secundarios para K, Ca y Mg.

Potasio: Se preparó a partir de un estándar primario de KCl grado analítico, se tiene como referencia que al disolver 1,907 g de KCl en 1.000 ml de H₂O se obtiene una solución de 1.000 mg/L de K.

Calcio: Se preparó a partir de un estándar primario de CaCO₃ grado analítico, se tiene como referencia que al disolver 2,497 g de CaCO₃ en HNO₃ 1:4 y posteriormente aforar a un volumen final de 1.000 ml con H₂O se obtiene una solución de 1.000 mg/L de Ca.

Magnesio: Se preparó a partir de un estándar primario de Mg metálico grado analítico, preferencialmente se utiliza cinta de magnesio; se tiene como referencia que al disolver 1 g de Mg en HNO₃ 1:4 y posteriormente aforar a un volumen final de 1.000 ml con H₂O se obtiene una solución de 1.000 mg/L de Mg.

De tal modo a partir de estándares secundarios de: calcio 12.500 mg/L, potasio 5.000 mg/L y magnesio de 5.000 mg/L se prepararon 7 puntos en la curva de calibración con las siguientes concentraciones progresivas en cada analito:

Tabla N° 2.4.: Preparación curvas de calibración

MACRONUTRIENTES [mEq/100 ml de suelo]				
Curva	Potasio	Calcio	Magnesio	
Pto 1	0	0	0	
Pto 2	0,051	0,399	0,164	
Pto 3	0,102	0,798	0,329	
Pto 4	0,153	1,198	0,493	
Pto 5	0,205	1,597	0,658	
Pto 6	0,256	1,996	0,822	
Pto 7	0,307	2,395	0,987	
MICRONUTRIENTES [ppm]				
Curva	Zinc	Cobre	Hierro	Manganeso
Pto 1	0	0	0	0
Pto 2	1	1	20	10
Pto 3	2	2	40	20
Pto 4	3	3	60	30
Pto 5	4	4	80	40
Pto 6	5	5	100	50
Pto 7	6	6	120	60

En la Tabla N° 2.4., se muestra el volumen y concentración de estándar que se requirió para la preparación de los diferentes puntos de las curvas de calibración de cada analito, de tal modo se obtuvieron 7 balones con volúmenes de aforo de 250 ml con solución Olsen y Mehlich III por separado.

2.6.4 FORTIFICACIÓN DE MUESTRAS

Para el estudio de exactitud se preparó una solución fortificante con concentraciones conocidas de cada uno de los analitos en estudio para determinar el porcentaje de recuperación del estándar adicionado.

Tabla N° 2.5.: Preparación Solución Fortificante

Analito	Concentración en solución fortificante [mg/L]
Potasio	100
Calcio	400
Magnesio	100
Zinc	5
Cobre	5
Hierro	100
Manganeso	30

En la Tabla N° 2.5., se muestra la composición de la solución fortificante, la solución fue preparada a partir de estándares primarios en el caso de micronutrientes y secundarios para el caso de macronutrientes, debido a las altas concentraciones requeridas; los volúmenes de estándar se adicionaron en un balón de 500 mL de capacidad y se aforó con solución extractante.

Se enriquecieron las muestras de suelo previo a la extracción con volúmenes de 1, 2 y 3 mL de solución fortificante, las concentraciones de estándar adicionado se detallan a continuación:

Tabla N° 2.6.: Niveles de fortificación

Concentración añadida de Solución Fortificante para AA [mg/ml]							
NIVEL	K	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Mn
1	0,079	0,46	0,056	0,008	0,0048	0,026	0,01
2	0,158	0,92	0,112	0,016	0,0096	0,052	0,02
3	0,237	1,38	0,168	0,024	0,0144	0,078	0,03
Concentración añadida de Solución Fortificante para ICP [mg/ml]							
NIVEL	K	Ca	Mg	Zn	Cu	Fe	Mn
1	0,1	0,4	0,1	0,005	0,005	0,1	0,03
2	0,2	0,8	0,2	0,01	0,01	0,2	0,06
3	0,3	1,2	0,3	0,015	0,015	0,3	0,09

En la Tabla N° 2.6., se detallan las concentraciones de analito añadidas en los tres niveles de prueba a las muestras, expresadas en mg por cada mL añadido.

De tal modo se prepararon cuatro soluciones fortificantes (una para cada metodología de análisis estudiada: Olsen-AA, Mehlich III-AA, Olsen-ICP y Mehlich III-ICP); la diferencia en concentraciones se observa en la Tabla N° 2.6., y obedece a que en ICP se trabaja con rangos de concentraciones más amplios que en AA.

Tabla N° 2.7.: Concentración de analitos en muestras a Nivel 0

CONCENTRACIÓN MACRONUTRIENTES							
Nivel 0 [meq/100 ml suelo]							
Técnica	Suelo	POTASIO		CALCIO		MAGNESIO	
		Olsen	Mehlich III	Olsen	Mehlich III	Olsen	Mehlich III
AA	C1	0,14	0,15	2,82	1,92	0,84	0,62
	C2	0,85	0,90	4,58	2,79	2,34	2,17
	C9	1,04	1,80	11,50	18,88	5,07	7,80
	C10	0,13	0,13	1,80	1,16	1,09	1,07
	INTAG	0,22	0,19	2,44	1,22	0,64	0,56
ICP	C1	0,35	0,12	4,48	2,65	1,45	0,51
	C2	1,62	0,61	7,27	3,93	4,36	2,34
	C9	2,14	1,22	15,94	18,31	8,84	9,03
	C10	0,33	0,09	3,94	1,64	2,52	0,99
	INTAG	0,40	0,14	3,41	1,81	1,27	0,38

En la Tabla N°2.7., se señalan las concentraciones de macronutrientes a Nivel 0 de cada analito presente en las muestras, con esta referencia fue posible calcular el porcentaje de recuperación del estándar añadido ya que la concentración inicial es conocida al igual que la concentración añadida según el nivel de fortificación.

Cont...Tabla N° 2.7.: Concentración de analitos en muestras a Nivel 0

CONCENTRACIÓN MICRONUTRIENTES									
Nivel 0 [ppm]									
Técnica	Suelo	ZINC		COBRE		HIERRO		MANGANESO	
		Olsen	Mehlich III	Olsen	Mehlich III	Olsen	Mehlich III	Olsen	Mehlich III
AA	C1	1,83	1,97	3,02	3,00	68,17	98,74	11,84	11,96
	C2	2,87	2,30	4,43	4,24	206,31	272,08	17,87	15,97
	C9	2,18	5,02	2,18	3,59	3,40	136,91	13,97	143,02
	C10	1,47	1,17	1,90	1,01	106,99	192,05	41,20	44,02
	INTAG	1,48	1,63	3,93	3,82	62,36	81,55	7,25	10,31
ICP	C1	3,83	1,66	5,93	1,68	143,84	105,52	19,94	9,49
	C2	4,49	2,60	7,95	3,37	307,24	182,77	25,31	13,81
	C9	4,23	4,30	4,97	2,81	53,82	125,45	22,45	100,52
	C10	4,00	0,82	4,90	0,60	184,53	204,16	45,71	45,49
	INTAG	2,82	1,30	6,75	2,99	118,48	73,87	11,07	7,25

En la Tabla N°2.7., se señalan las concentraciones de micronutrientes a Nivel 0 de cada analito presente en las muestras, con esta referencia fue posible calcular el porcentaje de recuperación del estándar añadido ya que la concentración inicial es conocida al igual que la concentración añadida según el nivel de fortificación.

2.6.5 PROCEDIMIENTO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE NUTRIENTES

1. Se seleccionó el equipo de medición y se definió el combustible, oxidante, λ específicas en el caso de AA, potencia de la fuente de radiación; bajo recomendaciones del fabricante y metodología de análisis.
2. Se midieron los estándares de la curva de calibración y se verificó que se trabaje en el rango lineal.

3. Se midieron las muestras con sus duplicados. Cuando la medida de la muestra excedió el punto más alto de la curva de calibración preparada, se realizaron diluciones de la muestra según sean necesarias.
4. Se calculó la concentración de los analitos en la muestra.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.RESULTADOS ANÁLISIS QUÍMICO

3.1.1 PARÁMETROS ANALÍTICOS

Corresponden a los resultados obtenidos para determinar aptitud de las metodologías; estas pruebas aseguraron la validez de los resultados obtenidos en la cuantificación y la selección de la solución extractante y técnica analítica más adecuadas para el análisis de nutrientes catiónicos disponibles en suelos.

Se comparó el análisis en AA e ICP-OES ya que son las técnicas planteadas para la presente investigación.

3.1.1.1 LINEALIDAD

Se midió la respuesta de los equipos AA e ICP a diferentes concentraciones progresivas de analitos, seleccionado del rango dinámico las concentraciones que dan respuesta directamente proporcional a la señal del instrumento. Así se obtuvieron los siguientes resultados:

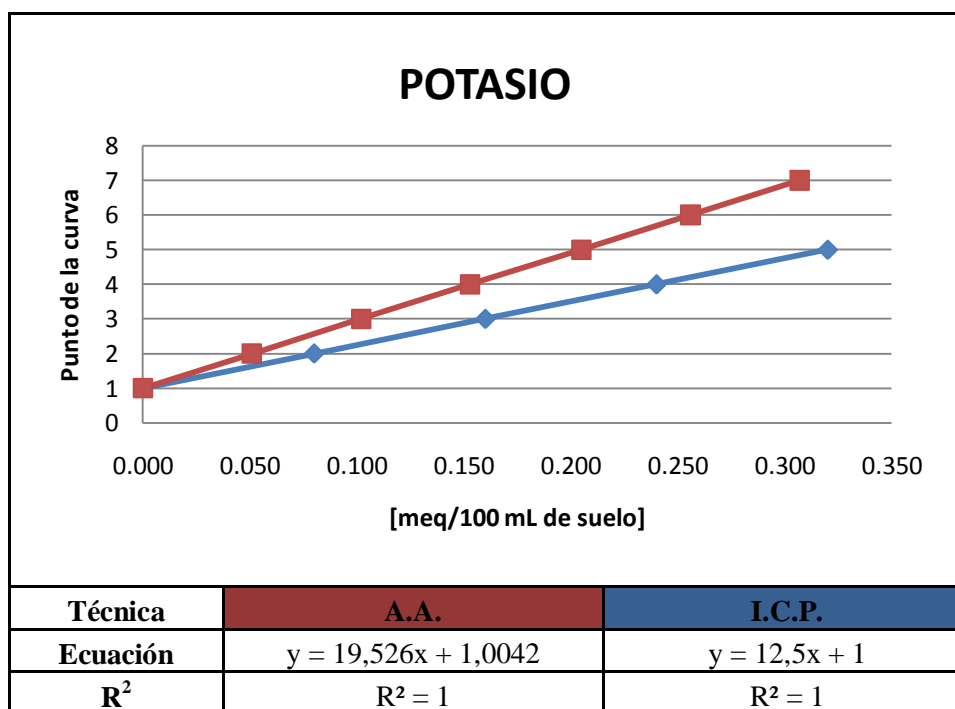
Tabla N° 3.1. Resultados de Linealidad

MACRO NUTRIENTES						
Estándar	POTASIO [mq / 100 ml suelo]		CALCIO [meq / 100 ml suelo]		MAGNESIO [meq / 100 ml suelo]	
	A.A.	I.C.P.	A.A.	I.C.P.	A.A.	I.C.P.
1	0	0	0	0	0	0
2	0,080	0,051	0,779	0,399	0,154	0,164
3	0,160	0,102	1,558	0,798	0,308	0,329
4	0,240	0,153	2,337	1,198	0,463	0,493
5	0,320	0,205	3,116	1,597	0,617	0,658
6		0,256		1,996		0,822
7		0,307		2,395		0,987

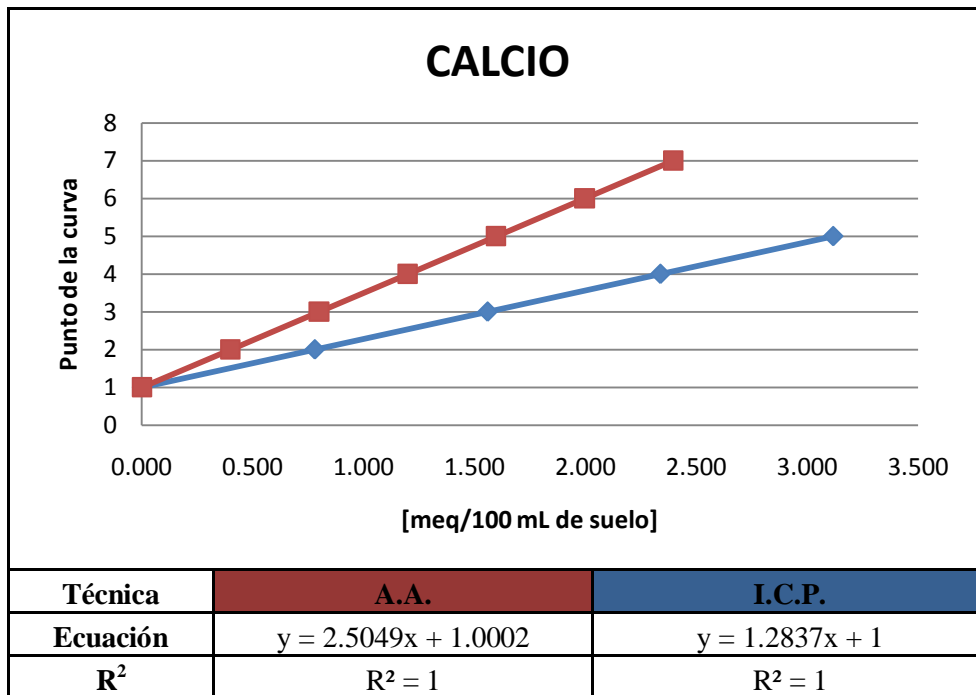
En la Tabla N° 3.1., se exponen los rangos de concentración para cada analito del grupo de macronutrientes utilizando las técnicas de AA e ICP-OES.

Gráfico N° 3.1.: Linealidad AA vs. ICP-OES

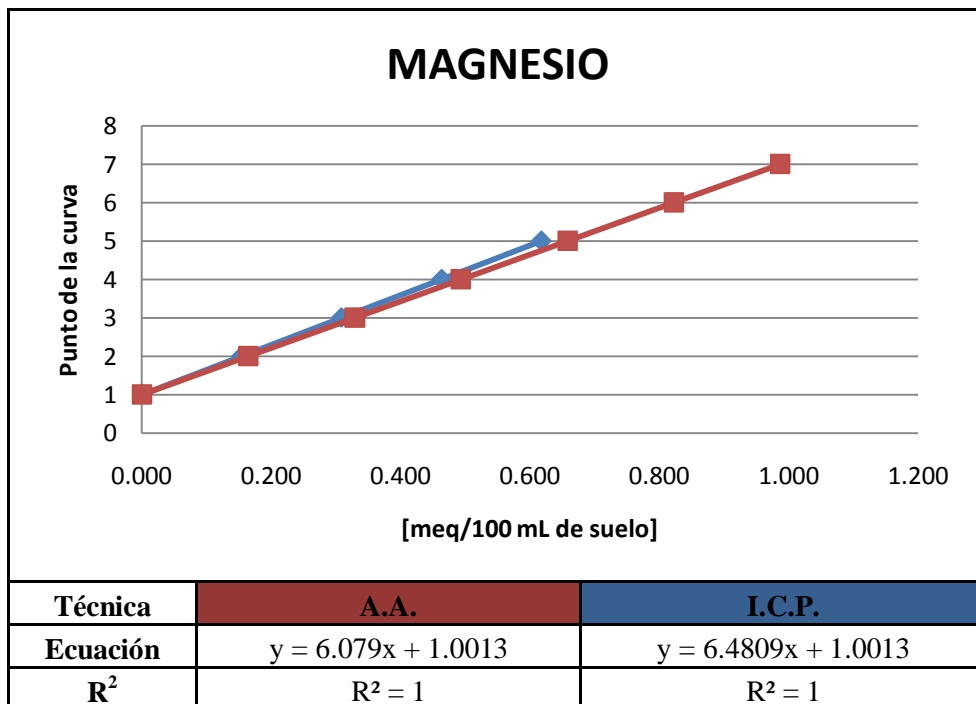
a) Potasio



b) Calcio



c) Magnesio



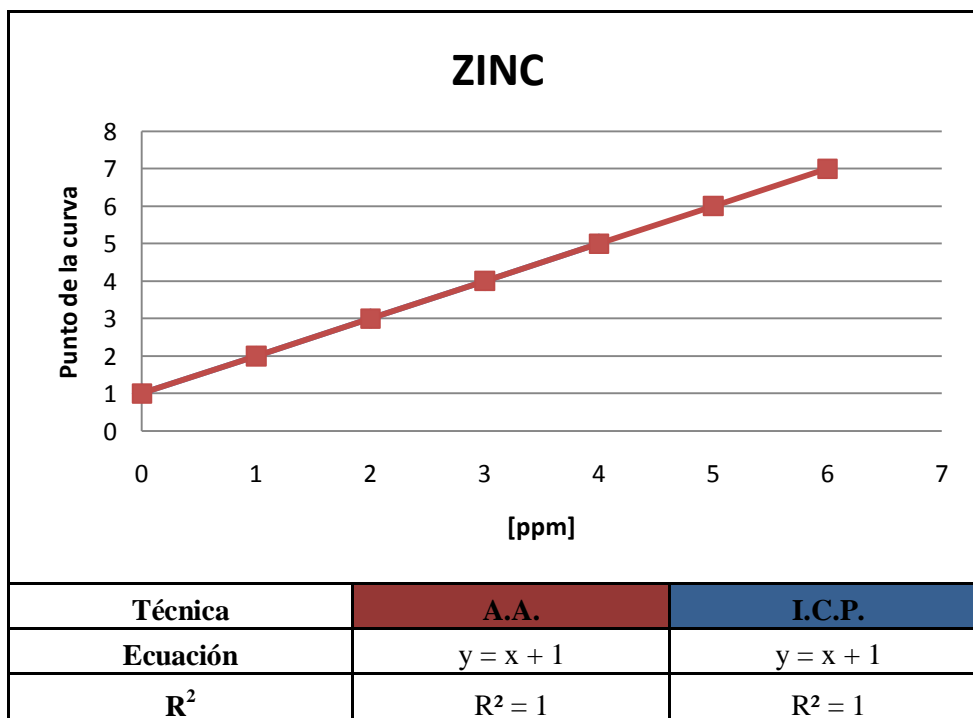
En el Gráfico N° 3.1. a), b) y c), se evidencia que el rango linear de concentración para análisis de macronutrientes utilizando ICP-OES es mayor, a excepción del analito magnesio.

Cont...Tabla N° 3.1. Resultados de Linealidad

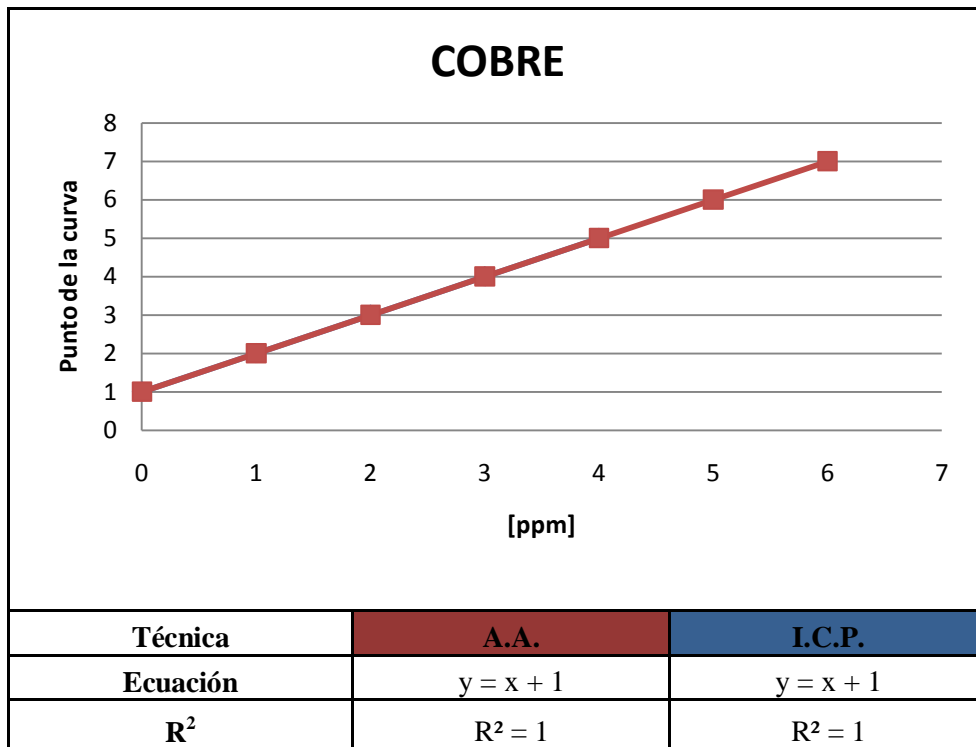
MICRONUTRIENTES								
Estándar	ZINC [ppm]		COBRE [ppm]		HIERRO [ppm]		MANGANESO [ppm]	
	A.A.	I.C.P.	A.A.	I.C.P.	A.A.	I.C.P.	A.A.	I.C.P.
1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	1	1	1	1	7,5	20	2,5	6
3	2	2	2	2	15	40	5	12
4	3	3	3	3	22,5	60	7,5	18
5	4	4	4	4	30	80	10	24
6		5		5		100		30
7		6		6		120		36

En la Tabla N° 3.1., se exponen los rangos de concentración para cada analito del grupo de micronutrientes utilizando las técnicas de AA e ICP-OES.

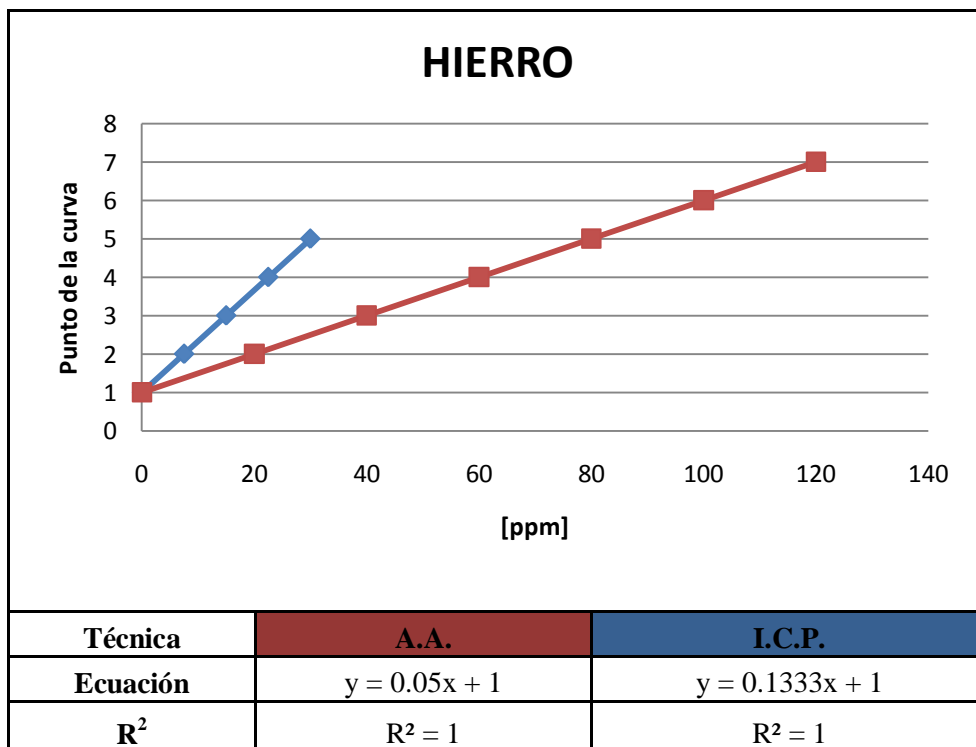
d) Zinc



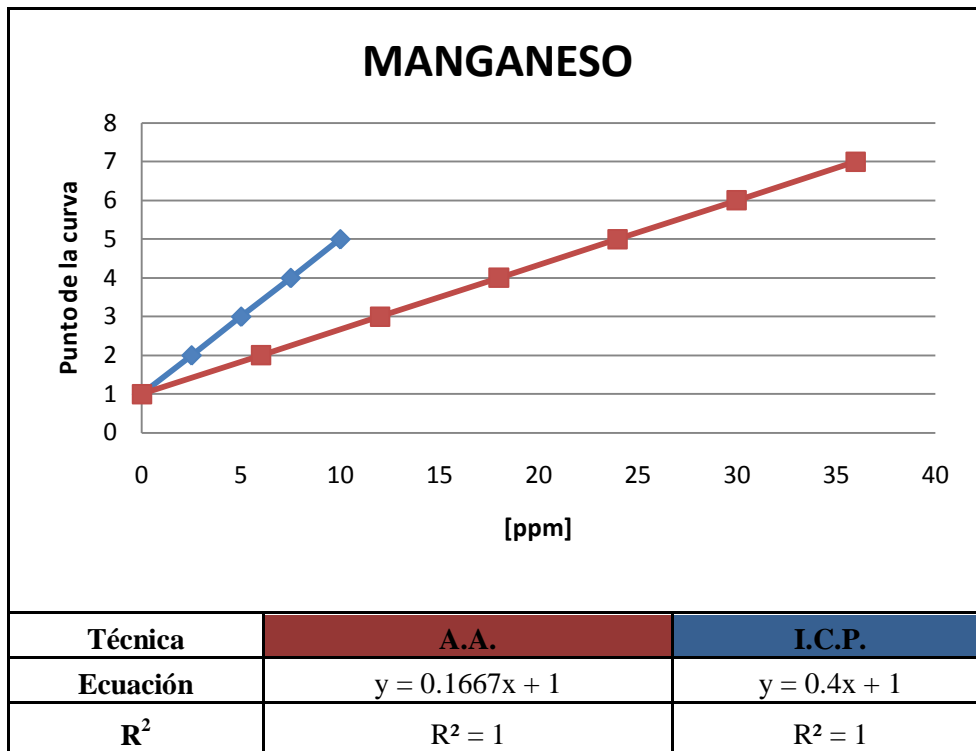
e) Cobre



f) Hierro



g) Manganeso



En el Gráfico N° 3.1. d), e), f) y g), se presenta el estudio de linealidad y evidenció que el rango lineal de concentración para análisis de micronutrientes utilizando ICP-OES es mayor en todos los analitos.

Se puede apreciar que el análisis en ICP-OES permitió trabajar en rangos de concentraciones más amplios con respecto a AA para micronutrientes, principalmente en analitos como Fe (30 ppm aumenta a 120 ppm) y Mn (10 ppm aumenta a 36 ppm).

A nivel práctico experimental significa optimización de tiempo, costos y recursos utilizando la técnica ICP, ya que elimina la necesidad de realizar diluciones para el análisis de Fe y Mn que usualmente son necesarias en AA.

3.1.1.2 RANGO LINEAR

Este estudio determinó la relación existente entre la respuesta de los equipos de medición frente a las concentraciones medidas; se fijó como criterio de aceptación valores comprendidos entre 0,980 y 0,990 para este parámetro.

A continuación se exponen los resultados obtenidos del ensayo en AA e ICP para las soluciones extractantes Olsen y Mehlich III. Las curvas de calibración se pueden observar en el Anexo N° 2 “Curvas de Calibración”.

Tabla N° 3.2. Resultados de Rango Linear

POTASIO (K)				
Técnica	Punto Curva	Concentración [meq / 100 ml suelo]	Respuesta del Equipo	
			OLSEN Absorbancia	MEHLICH III Absorbancia
A.A.	1	0	0,002	0,002
	2	0,080	0,024	0,024
	3	0,160	0,045	0,045
	4	0,240	0,066	0,064
	5	0,320	0,085	0,086
	ECUACIÓN		Y = 0,0651X + 0,0028	Y = 0,0651X + 0,0026
	R²		0,999	0,999
Técnica	Punto Curva	Concentración [meq / 100 ml suelo]	Respuesta del Equipo	
			OLSEN Intensidad	OLSEN Intensidad
I.C.P.	1	0	8.876,2	2.577,5
	2	0,051	21.076,1	13.577
	3	0,102	37.161,6	24.722,7
	4	0,153	51.968,5	39.511,7
	5	0,205	65.112	51.321,7
	6	0,256	78.482	62.473,1
	7	0,307	89.894,2	74.310,8
	ECUACIÓN		Y = 688,96X + 9.029,8	Y = 606,41X + 1.971,6
	R²		0,998	0,999

Cont...Tabla N° 3.2. Resultados de Rango Linear

CALCIO (Ca)				
Técnica	Punto Curva	Concentración [meq / 100 ml suelo]	Respuesta del Equipo	
			OLSEN Absorbancia	MEHLICH III Absorbancia
A.A.	1	0	0,002	0
	2	0,779	0,191	0,172
	3	1,558	0,372	0,336
	4	2,337	0,533	0,499
	5	3,116	0,711	0,652
	ECUACIÓN		Y = 0,0563X + 0,0099	Y = 0,0522X + 0,0057
	R²		0,999	1
Técnica	Punto Curva	Concentración [meq / 100 ml suelo]	Respuesta del Equipo	
			OLSEN Intensidad	MEHLICH III Intensidad
I.C.P.	1	0	2.287,7	476,1
	2	0,399	37.477,1	24.044,5
	3	0,798	82.350,5	46.229,4
	4	1,198	133.717,1	68.741,2
	5	1,597	202.827,9	103.034,4
	6	1,996	257.974,8	123.193,2
	7	2,395	316.420,9	149.385,4
	ECUACIÓN		Y = 671,37X + 13.550	Y = 313,32X + 1.609,8
	R²		0,992	0,997

Las cuatro metodologías de análisis: Olsen-AA, Mehlich III-AA, Olsen-ICP y Mehlich III ICP, presentan curvas de calibración dentro de rango linear para el analito calcio con coeficientes de correlación superiores a 0,990.

Cont...Tabla N° 3.2. Resultados de Rango Linear

MAGNESIO (Mg)				
Técnica	Punto Curva	Concentración [meq / 100 ml suelo]	Respuesta del Equipo	
			OLSEN Absorbancia	MEHLICH III Absorbancia
A.A.	1	0	0,002	0,002
	2	0,154	0,255	0,236
	3	0,308	0,470	0,446
	4	0,463	0,676	0,653
	5	0,617	0,866	0,838
	ECUACIÓN		Y = 0,3485X + 0,0239	Y = 0,3387X + 0,0171
	R²		0,999	0,998
Técnica	Punto Curva	Concentración [meq / 100 ml suelo]	Respuesta del Equipo	
			OLSEN Intensidad	MEHLICH III Intensidad
I.C.P.	1	0	2.871,7	166,1
	2	0,164	24.778,6	1.179,2
	3	0,329	62.550,8	2.127,9
	4	0,493	110.964,3	3.428
	5	0,658	144.107,7	4.257,3
	6	0,822	178.948,9	5.121,7
	7	0,987	204.868,6	5.900,5
	ECUACIÓN		Y = 1.778,4X + 2.546,5	Y = 48,603X + 252,5
	R²		0,993	0,995

Las cuatro metodologías de análisis: Olsen-AA, Mehlich III-AA, Olsen-ICP y Mehlich III ICP, presentan curvas de calibración dentro de rango linear para el analito magnesio con coeficientes de correlación superiores a 0,990.

Cont...Tabla N° 3.2. Resultados de Rango Linear

ZINC (Zn)				
Técnica	Punto Curva	Concentración [ppm]	Respuesta del Equipo	
			OLSEN Absorbancia	MEHLICH III Absorbancia
A.A.	1	0	0,005	0,002
	2	1	0,070	0,066
	3	2	0,124	0,123
	4	3	0,180	0,177
	5	4	0,230	0,229
	ECUACIÓN		Y = 0,0112X + 0,0098	Y = 0,0113X + 0,0064
	R ²		0,998	0,998
Técnica	Punto Curva	Concentración [ppm]	Respuesta del Equipo	
			OLSEN Intensidad	MEHLICH III Intensidad
I.C.P.	1	0	272,3	428,8
	2	1	1.294,5	14.339,5
	3	2	2.251,9	26.947,3
	4	3	3.385,7	38.881,7
	5	4	4.354,4	49.323,9
	6	5	5.604,5	59.992,4
	7	6	6.984,6	71.357,6
	ECUACIÓN		Y = 1.102,1X + 143,34	Y = 11.660X + 2.345,7
	R ²		0,996	0,998

Las cuatro metodologías de análisis: Olsen-AA, Mehlich III-AA, Olsen-ICP y Mehlich III ICP, presentan curvas de calibración dentro de rango linear para el analito zinc con coeficientes de correlación superiores a 0,990.

Cont... Tabla N° 3.2. Resultados de Rango Linear

COBRE (Cu)				
Técnica	Punto Curva	Concentración [ppm]	Respuesta del Equipo	
			OLSEN Absorbancia	MEHLICH III Absorbancia
A.A.	1	0	0	0
	2	1	0,042	0,036
	3	2	0,079	0,069
	4	3	0,114	0,104
	5	4	0,146	0,138
	ECUACIÓN		Y = 0,0049X + 0,0034	Y = 0,0046X + 0,0006
	R²		0,997	1
Técnica	Punto Curva	Concentración [ppm]	Respuesta del Equipo	
			OLSEN Intensidad	MEHLICH III Intensidad
I.C.P.	1	0	2.666,9	5.023,5
	2	1	23.264,3	97.732,3
	3	2	48.562,7	183.693,7
	4	3	76.152,6	279.792,3
	5	4	103.384	370.935,5
	6	5	134.141,6	450.899,5
	7	6	162.194,9	531.726,6
	ECUACIÓN		Y = 26.970X + 2.286,1	Y = 88.346X + 9.219,9
	R²		0,997	1

Las cuatro metodologías de análisis: Olsen-AA, Mehlich III-AA, Olsen-ICP y Mehlich III ICP, presentan curvas de calibración dentro de rango linear para el analito cobre con coeficientes de correlación superiores a 0,990.

Cont... Tabla N° 3.2. Resultados de Rango Linear

HIERRO (Fe)				
Técnica	Punto Curva	Concentración [ppm]	Respuesta del Equipo	
			OLSEN Absorbancia	MEHLICH III Absorbancia
A.A.	1	0	0,002	0,002
	2	7,5	0,091	0,103
	3	15	0,173	0,194
	4	22,5	0,251	0,278
	5	30	0,320	0,359
	ECUACIÓN		Y= 0,0032X + 0,0082	Y = 0,0036X + 0,0094
	R²		0,998	0,998
Técnica	Punto Curva	Concentración [ppm]	Respuesta del Equipo	
			OLSEN Intensidad	MEHLICH III Intensidad
I.C.P.	1	0	657	1.903,4
	2	20	81.762,2	463.041
	3	40	179.192,9	863.341,3
	4	60	280.692,8	1.239.571
	5	80	387.930	1.585.435,7
	6	100	489.199,4	1.945.157,4
	7	120	599.106,3	2.279.225,7
	ECUACIÓN		Y= 5.033,9X + 13.668	Y = 18.783X + 69.851
	R²		0,998	0,997

Las cuatro metodologías de análisis: Olsen-AA, Mehlich III-AA, Olsen-ICP y Mehlich III ICP, presentan curvas de calibración dentro de rango linear para el analito hierro con coeficientes de correlación superiores a 0,990.

Cont... Tabla N° 3.2. Resultados de Rango Linear

MANGANESO (Mn)				
Técnica	Punto Curva	Concentración [ppm]	Respuesta del Equipo	
			OLSEN Absorbancia	MEHLICH III Absorbancia
A.A.	1	0	0	0
	2	2,5	0,057	0,050
	3	5	0,110	0,091
	4	7.5	0,163	0,134
	5	10	0,216	0,176
	ECUACIÓN		Y = 0,0072X + 0,0016	Y = 0,0058X + 0,003
	R ²		1	0,999
Técnica	Punto Curva	Concentración [ppm]	Respuesta del Equipo	
			OLSEN Intensidad	MEHLICH III Intensidad
I.C.P.	1	0	1.174,2	902,6
	2	6	301.373,5	733.515,2
	3	12	747.992,6	1.592.972,9
	4	18	1.116.377,8	2.130.709,6
	5	24	1.493.036,5	2.703.646
	6	30	1.861.649,3	3.222.670,1
	7	36	2.246.060,4	3.745.951,8
	ECUACIÓN		Y = 63.097X + 26.075	Y = 103.120X + 162.467
	R ²		0,999	0,991

Las cuatro metodologías de análisis: Olsen-AA, Mehlich III-AA, Olsen-ICP y Mehlich III ICP, presentan curvas de calibración dentro de rango linear para el analito manganeso con coeficientes de correlación superiores a 0,990.

En la Tabla N° 3.2., se puede apreciar que todas las curvas de calibración cumplieron con el criterio establecido de coeficiente de correlación superior a 0,990; de esta manera, se puede asegurar que la cuantificación de los analitos es válida para concentraciones de muestras que presenten cantidades de analito comprendidas en los rangos de estándares presentados anteriormente y sujetos al parámetro límite de cuantificación que se describe a continuación para cada analito.

3.1.1.3 LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

Para este estudio se midieron 10 blancos utilizando solución extractante Olsen y Mehlich III por separado tanto en AA como en ICP y se determinó la sensibilidad de las cuatro metodologías de análisis.

Tabla N° 3.3. Resultados de Límite de Detección y Límite de Cuantificación

MACRONUTRIENTES [meq/100 ml suelo]							
Técnica	Blanco	Potasio		Calcio		Magnesio	
		Olsen	Mehlich III	Olsen	Mehlich III	Olsen	Mehlich III
A.A.	1	0,03	0,03	0,08	0,04	0,03	0,03
	2	0,02	0,03	0,09	0,05	0,02	0,02
	3	0,02	0,03	0,06	0,06	0,03	0,02
	4	0,01	0,03	0,06	0,06	0,04	0,03
	5	0,02	0,02	0,08	0,04	0,04	0,03
	6	0,01	0,03	0,08	0,05	0,40	0,03
	7	0,02	0,02	0,07	0,04	0,03	0,02
	8	0,02	0,02	0,06	0,03	0,02	0,03
	9	0,03	0,03	0,08	0,04	0,02	0,03
	10	0,01	0,02	0,10	0,04	0,03	0,04
	Promedio	0,02	0,02	0,08	0,04	0,07	0,03
	Desv. Est.	0,007	0,004	0,014	0,008	0,118	0,005
	LD	0,04	0,04	0,12	0,07	0,42	0,04
	LC	0,09	0,07	0,22	0,12	1,24	0,08
I.C.P.	1	0,05	0,03	0,12	0,04	0,04	0,03
	2	0,05	0,02	0,09	0,06	0,05	0,02
	3	0,03	0,02	0,14	0,05	0,06	0,02
	4	0,06	0,03	0,02	0,06	0,04	0,03
	5	0,02	0,02	0,22	0,05	0,08	0,03
	6	0,01	0,03	0,10	0,07	0,07	0,03
	7	0,02	0,02	0,16	0,06	0,03	0,03
	8	0,03	0,03	0,07	0,05	0,07	0,03
	9	0,05	0,03	0,08	0,06	0,07	0,03
	10	0,02	0,02	0,10	0,05	0,03	0,03
	Promedio	0,03	0,02	0,11	0,05	0,05	0,03
	Desv. Est.	0,016	0,003	0,054	0,008	0,017	0,004
	LD	0,08	0,03	0,27	0,08	0,11	0,04
	LC	0,20	0,05	0,65	0,14	0,23	0,07

Cont...Tabla N° 3.3. Resultados de Límite de Detección y Límite de Cuantificación

MICRONUTRIENTES [ppm]									
Técnica	Blanco	Zinc		Cobre		Hierro		Manganeso	
		Olsen	Mehlich III	Olsen	Mehlich III	Olsen	Mehlich III	Olsen	Mehlich III
A.A.	1	0,43	0,32	0,35	0,28	2,48	8,41	0,25	0,32
	2	0,33	0,35	0,30	0,30	2,55	8,66	0,21	0,37
	3	0,28	0,27	0,30	0,27	2,10	7,94	0,38	0,33
	4	0,29	0,30	0,31	0,29	2,19	8,04	0,29	0,33
	5	0,31	0,31	0,37	0,25	2,34	8,56	0,19	0,36
	6	0,40	0,32	0,30	0,23	3,01	8,63	0,26	0,39
	7	0,28	0,30	0,32	0,25	2,07	7,81	0,24	0,33
	8	0,31	0,34	0,36	0,25	3,01	8,61	0,18	0,33
	9	0,30	0,30	0,37	0,27	2,84	8,54	0,32	0,35
	10	0,33	0,37	0,37	0,27	2,68	8,50	0,30	0,33
	Promedio	0,33	0,32	0,33	0,27	2,53	8,37	0,26	0,34
	Desv. Est.	0,050	0,027	0,032	0,020	0,354	0,316	0,061	0,023
	LD	0,48	0,40	0,43	0,33	3,59	9,32	0,45	0,41
	LC	0,83	0,59	0,66	0,47	6,07	11,53	0,88	0,57
I.C.P	1	0,11	0,40	0,26	0,30	7,31	9,91	0,76	0,54
	2	0,18	0,36	0,25	0,32	6,52	9,21	0,86	0,62
	3	0,10	0,38	0,26	0,32	7,72	9,37	1,03	0,62
	4	0,15	0,36	0,25	0,31	7,26	9,41	0,91	0,60
	5	0,04	0,31	0,23	0,28	6,21	9,44	0,41	0,62
	6	0,21	0,32	0,21	0,36	6,05	9,50	1,35	0,58
	7	0,06	0,34	0,19	0,33	7,83	9,47	0,65	0,58
	8	0,15	0,33	0,25	0,31	7,00	9,49	0,96	0,60
	9	0,18	0,34	0,23	0,35	6,01	9,56	0,69	0,63
	10	0,12	0,34	0,27	0,32	6,45	9,43	0,78	0,63
	Promedio	0,13	0,35	0,24	0,32	6,84	9,48	0,84	0,60
	Desv. Est.	0,054	0,029	0,025	0,022	0,679	0,178	0,252	0,028
	LD	0,29	0,44	0,31	0,39	8,87	10,01	1,60	0,69
	LC	0,67	0,64	0,49	0,54	13,63	11,26	3,36	0,88

En la Tabla N° 3.3., se presentan los resultados obtenidos del estudio de límite de detección y límite de cuantificación; en la composición de las soluciones extractantes existe presencia de los analitos estudiados contribuyendo a la dispersión entre mediciones realizadas en los blancos: de tal modo, en la metodología de análisis ICP-Olsen se

obtuvieron mediciones con altos valores de desviación estándar de hasta 0,679 contrario a lo observado en AA-Olsen, AA-Mehlich III e ICP-Mehlich III.

3.1.1.4 PRECISIÓN Y EXACTITUD

Para la determinación de estos parámetros se realizaron pruebas de fortificación a las muestras estudiadas, teniendo 3 repeticiones de cada nivel de fortificación en 3 extracciones diferentes; la precisión se representó por la medida de la desviación estándar y la exactitud por el % de recuperación de estándar adicionado al nivel 0 de cada muestra.

A continuación se presentan los resultados promedio de las mediciones de cada nivel obtenidos en cada metodología de análisis. Los resultados detallados se muestran en el Anexo N° 3 “Detalle de mediciones efectuadas en el estudio de nutrientes catiónicos disponibles en el suelo”.

Tabla N° 3.4. Resultados de Exactitud y Precisión

POTASIO (K)						
SOL. EXTRACTANTE			OLSEN		MEHLICH III	
Suelo	Técnica	Nivel	Desv. Estándar	% Recup.	Desv. Estándar	% Recup.
C1	A.A.	1	0,006	116,99	0,013	111,22
		2	0,037	113,50	0,008	103,31
		3	0,052	104,40	0	99,62
	I.C.P.	1	0,385	170,32	0,026	89,10
		2	0,326	166,31	0,087	76,02
		3	0,648	173,98	0,224	74,41
C2	A.A.	1	0,012	120,33	0,020	154,48
		2	0,017	115,17	0,052	136,39
		3	0,038	105,76	0,036	135,11
	I.C.P.	1	4,191	184,00	0,110	117,99
		2	0,603	186,29	0,036	101,99
		3	0,252	187,13	0,218	92,90

Tabla N° 3.4. Resultados de Exactitud y Precisión

POTASIO (K)						
SOL. EXTRACTANTE			OLSEN		MEHLICH III	
Suelo	Técnica	Nivel	Desv. Estándar	% Recup.	Desv. Estándar	% Recup.
C9	A.A.	1	0,030	161,87	0,021	169,62
		2	0,019	147,09	0,006	154,65
		3	0,010	144,12	0,012	159,58
	I.C.P.	1	0,875	178,06	0,252	138,33
		2	3,275	186,89	0,044	121,24
		3	5,828	192,85	0,453	110,96
C10	A.A.	1	0,021	114,29	0,012	103,98
		2	0,071	109,83	0,013	99,94
		3	0,015	101,89	0,014	97,71
	I.C.P.	1	0,692	203,38	0,017	86,27
		2	1,259	208,18	0,040	71,99
		3	2,555	217,61	0,125	67,80
INATG	A.A.	1	0,004	113,39	0,012	114,38
		2	0,035	106,11	0,036	107,04
		3	0,019	107,02	0,011	100,64
	I.C.P.	1	0,203	174,73	0,081	92,36
		2	1,222	177,69	0,106	78,20
		3	2,088	176,72	0,115	71,71

Los porcentajes de recuperación del analito potasio obtenidos con la técnica Olsen-ICP corresponde a valores superiores a 160%, lo que indica que la cuantificación efectuada se ve afectada por interferencias de la solución extractante empleada, sustentado en los análisis de blancos en donde se encontró presencia de los analitos estudiados; al contrario con el uso de Mehlich III que pese a existir variabilidad se enmarca dentro del criterio de aceptación para el ensayo de manera general.

Cont...Tabla N° 3.4. Resultados de Exactitud y Precisión

CALCIO (Ca)						
SOL. EXTRACTANTE			OLSEN		MEHLICH III	
Suelo	Técnica	Nivel	Desv. Estándar	% Recup.	Desv. Estándar	% Recup.
C1	A.A.	1	0,062	110,31	0,035	124,88
		2	0,066	103,23	0,043	130,08
		3	0,014	111,91	0,086	126,80
	I.C.P.	1	1,137	129,61	0,271	134,27
		2	1,286	119,15	0,404	118,32
		3	1,082	112,92	4,095	111,49
C2	A.A.	1	0,054	120,71	0,049	135,20
		2	0,088	104,66	0,082	107,71
		3	0,182	106,02	0,018	98,01
	I.C.P.	1	1,973	151,06	1,193	134,73
		2	4,258	137,11	1,872	122,76
		3	7,983	131,27	2,007	117,26
C9	A.A.	1	0,296	149,39	0,188	175,99
		2	0,107	142,52	0,073	160,38
		3	0,279	136,40	0,629	156,54
	I.C.P.	1	2,419	157,08	1,756	151,18
		2	9,280	135,55	4,158	141,52
		3	5,107	129,78	1,332	135,97
C10	A.A.	1	0,050	117,24	0,057	116,96
		2	0,114	108,03	0,013	121,13
		3	0,161	108,06	0,108	120,82
	I.C.P.	1	2,227	142,36	0,243	133,97
		2	4,934	136,91	0,971	116,15
		3	7,366	136,34	1,701	110,78
INATG	A.A.	1	0,056	137,86	0,133	119,00
		2	0,265	128,84	0,246	124,06
		3	0,250	128,31	0,394	116,38
	I.C.P.	1	0,404	132,03	0,615	133,53
		2	2,401	122,10	0,833	119,44
		3	3,421	116,50	3,402	115,72

Los porcentajes de recuperación de calcio obtenidos con la técnica Olsen-ICP superan al criterio de $\pm 25\%$, al igual que Mehlich III-ICP para la muestra C9 que es la única que presenta este fenómeno con la utilización de Mehlich III.

Cont...Tabla N° 3.4. Resultados de Exactitud y Precisión

MAGNESIO (Mg)						
SOL. EXTRACTANTE			OLSEN		MEHLICH III	
Suelo	Técnica	Nivel	Desv. Estándar	% Recup.	Desv. Estándar	% Recup.
C1	A.A.	1	0,025	120,18	0,001	100,68
		2	0,007	122,91	0,009	111,91
		3	0,014	114,72	0,070	111,75
	I.C.P.	1	0,176	147,71	0,218	131,65
		2	0,447	141,79	0,087	123,37
		3	0,547	139,37	0,168	116,09
C2	A.A.	1	0,033	159,92	0,040	119,53
		2	0,013	140,53	0,050	101,55
		3	0,021	132,23	0,014	102,15
	I.C.P.	1	0,807	170,10	0,349	141,91
		2	1,373	164,01	0,383	131,59
		3	3,333	159,12	0,017	125,35
C9	A.A.	1	0,008	176,99	0,009	102,34
		2	0,057	162,34	0,018	102,62
		3	0,025	152,13	0,089	107,55
	I.C.P.	1	0,808	170,22	0,265	153,97
		2	2,937	173,98	0,153	144,83
		3	5,460	154,10	0,872	140,91
C10	A.A.	1	0,028	122,18	0,005	98,00
		2	0,049	115,67	0,015	99,02
		3	0,018	121,23	0,008	99,73
	I.C.P.	1	0,792	166,66	0,406	141,21
		2	1,438	171,38	0,613	127,88
		3	2,434	175,48	0,797	121,45
INATG	A.A.	1	0,014	124,92	0,008	97,01
		2	0,034	113,97	0,011	103,02
		3	0,057	114,52	0,026	103,28
	I.C.P.	1	0,058	152,58	0,173	137,05
		2	0,806	145,80	0,119	124,26
		3	1,633	142,77	0,059	118,57

Se puede observar que Mehlich III presenta porcentajes de recuperación muy elevados en ICP al contrario de AA; siendo la misma solución extractante empleada; este fenómeno puede ligarse a interferencias espectrales con el uso de ICP-OES.

Cont...Tabla N° 3.4. Resultados de Exactitud y Precisión

ZINC (Zn)						
SOL. EXTRACTANTE			OLSEN		MEHLICH III	
Suelo	Técnica	Nivel	Desv. Estándar	% Recup.	Desv. Estándar	% Recup.
C1	A.A.	1	0,011	101,69	0,011	100,96
		2	0,023	99,25	0,016	112,55
		3	0,008	97,13	0,016	114,83
	I.C.P.	1	0,015	120,85	0,009	127,12
		2	0,013	114,69	0,007	126,02
		3	0,036	114,54	0,013	115,94
C2	A.A.	1	0,025	104,14	0,003	93,28
		2	0,016	100,28	0,035	104,29
		3	0,013	104,03	0,023	107,21
	I.C.P.	1	0,005	138,71	0,012	131,76
		2	0,035	127,41	0,008	124,38
		3	0,054	129,37	0,020	118,64
C9	A.A.	1	0,018	96,40	0,018	88,56
		2	0,028	103,48	0,017	102,19
		3	0,009	95,43	0,034	101,04
	I.C.P.	1	0,008	131,18	0,006	136,64
		2	0,021	129,21	0,013	123,37
		3	0,082	135,27	0,022	118,58
C10	A.A.	1	0,027	99,19	0,016	98,70
		2	0,026	95,68	0,018	108,71
		3	0,026	95,54	0,015	111,61
	I.C.P.	1	0,020	141,71	0,002	111,27
		2	0,062	141,12	0,009	111,20
		3	0,041	147,75	0,029	111,39
INATG	A.A.	1	0,006	95,51	0,001	97,02
		2	0,003	93,85	0,032	111,50
		3	0,019	94,51	0,006	112,30
	I.C.P.	1	0,011	126,79	0,003	121,14
		2	0,038	123,00	0,012	117,94
		3	0,034	121,52	0,023	117,00

Únicamente los valores obtenidos con la metodología Olsen-ICP presentan valores de porcentaje de recuperación superiores al criterio de aceptación.

Cont...Tabla N° 3.4. Resultados de Exactitud y Precisión

COBRE (Cu)						
SOL. EXTRACTANTE			OLSEN		MEHLICH III	
Suelo	Técnica	Nivel	Desv. Estándar	% Recup.	Desv. Estándar	% Recup.
C1	A.A.	1	0,009	106,20	0,002	80,93
		2	0,012	103,51	0,017	91,30
		3	0,009	101,23	0,010	93,28
	I.C.P.	1	0,009	153,38	0,010	138,80
		2	0,016	157,77	0,005	126,27
		3	0,043	141,83	0,015	118,13
C2	A.A.	1	0,002	102,90	0,025	72,34
		2	0,014	103,10	0,024	82,47
		3	0,018	106,19	0,021	85,47
	I.C.P.	1	0,007	164,21	0,006	133,88
		2	0,119	159,31	0,003	126,16
		3	0,007	157,19	0,012	115,60
C9	A.A.	1	0,007	100,43	0,014	81,32
		2	0,015	107,75	0,007	88,69
		3	0,002	96,50	0,028	92,80
	I.C.P.	1	0,022	154,39	0,007	139,37
		2	0,027	159,42	0,008	123,26
		3	0,046	162,77	0,015	117,12
C10	A.A.	1	0,007	103,63	0,010	95,03
		2	0,010	98,85	0,031	98,23
		3	0,003	95,80	0,026	104,03
	I.C.P.	1	0,009	175,53	0,002	125,23
		2	0,050	171,24	0,027	121,81
		3	0,066	175,11	0,021	113,41
INATG	A.A.	1	0,011	102,74	0,019	84,97
		2	0,019	99,14	0,020	93,53
		3	0,023	96,56	0,015	94,03
	I.C.P.	1	0,008	158,43	0,004	122,37
		2	0,026	154,83	0,008	127,33
		3	0,017	150,91	0,016	118,62

Los valores obtenidos bajo Olsen-ICP presentan valores de porcentaje de recuperación muy elevados, en cuanto a Mehlich III-ICP los valores son altos; sin embargo, de manera general cumplen el criterio de aceptación.

Cont...Tabla N° 3.4. Resultados de Exactitud y Precisión

HIERRO (Fe)						
SOL. EXTRACTANTE			OLSEN		MEHLICH III	
Suelo	Técnica	Nivel	Desv. Estándar	% Recup.	Desv. Estándar	% Recup.
C1	A.A.	1	0,413	96,38	0,120	82,84
		2	0,308	95,67	0,480	86,22
		3	0,318	88,01	1,072	95,09
	I.C.P.	1	0,214	137,90	0,061	120,72
		2	0,193	128,28	0,124	125,25
		3	0,700	126,50	0,061	119,39
C2	A.A.	1	0,603	95,55	0,348	77,99
		2	0,265	97,19	0,696	77,36
		3	0,486	101,41	0,140	75,61
	I.C.P.	1	0,396	157,41	0,321	144,44
		2	0,897	147,67	0,135	130,59
		3	1,486	144,70	0,161	125,92
C9	A.A.	1	0,039	86,60	0,313	86,18
		2	0,056	83,10	0,289	86,47
		3	0,013	92,69	0,912	89,87
	I.C.P.	1	0,234	142,67	0,082	138,08
		2	0,728	137,12	0,228	124,33
		3	3,987	122,87	0,096	117,23
C10	A.A.	1	0,147	93,88	0,743	81,42
		2	0,105	93,37	0,984	84,63
		3	0,209	92,96	0,238	85,63
	I.C.P.	1	0,351	158,83	0,038	149,85
		2	1,403	157,00	0,341	132,27
		3	1,462	158,08	0,566	124,64
INATG	A.A.	1	0,403	102,92	0,468	78,74
		2	0,546	92,60	0,882	74,89
		3	0,455	86,74	0,730	86,86
	I.C.P.	1	0,036	144,20	0,106	143,34
		2	0,704	139,92	0,225	127,76
		3	0,602	135,94	0,352	123,54

Se observa que el analito hierro presenta valores superiores al criterio $\pm 25\%$ con el uso de Mehlich III-ICP; partiendo de la composición del extractante que evidencia alto contenido de Fe siendo el nutriente con mayor presencia en las soluciones extractantes.

Cont...Tabla N° 3.4. Resultados de Exactitud y Precisión

MANGANESO (Mn)						
SOL. EXTRACTANTE			OLSEN		MEHLICH III	
Suelo	Técnica	Nivel	Desv. Estándar	% Recup.	Desv. Estándar	% Recup.
C1	A.A.	1	0,023	101,79	0,038	84,18
		2	0,033	100,31	0,030	88,82
		3	0,026	99,52	0,122	92,21
	I.C.P.	1	0,045	123,54	0,046	100,98
		2	0,031	115,38	0,038	102,28
		3	0,160	114,55	0,016	102,75
C2	A.A.	1	0,045	102,17	0,123	84,44
		2	0,028	102,51	0,039	88,15
		3	0,045	104,42	0,125	91,15
	I.C.P.	1	0,046	139,83	0,069	121,31
		2	0,164	128,89	0,027	112,73
		3	0,190	128,11	0,040	111,33
C9	A.A.	1	0,022	98,75	0,639	79,86
		2	0,087	109,27	0,122	80,95
		3	0,059	100,24	0,071	81,94
	I.C.P.	1	0,113	140,39	0,049	144,45
		2	0,187	133,29	0,087	129,67
		3	0,217	132,14	0,035	123,22
C10	A.A.	1	0,040	103,06	0,040	81,47
		2	0,002	102,59	0,294	85,25
		3	0,011	105,21	0,086	83,72
	I.C.P.	1	0,092	153,69	0,007	142,69
		2	0,354	147,69	0,100	124,89
		3	0,383	149,30	0,159	119,15
INATG	A.A.	1	0,020	110,86	0,029	83,46
		2	0,076	106,23	0,049	92,10
		3	0,016	105,09	0,026	93,39
	I.C.P.	1	0,010	126,31	0,031	96,99
		2	0,134	121,27	0,058	100,86
		3	0,095	120,79	0,104	104,27

Los porcentajes de recuperación de manganeso obtenidos con la técnica Olsen-ICP, superan al criterio de $\pm 25\%$.

En la Tabla N° 3.4., se presentan los valores promedio de porcentaje de recuperación y desviación estándar obtenidos en el ensayo de fortificación. Se fijó como criterio de aceptación $\pm 25\%$ de recuperación para los resultados de exactitud en cada analito estudiado; así se obtuvieron mediciones entre 144% y 186% de recuperación para Olsen-ICP, las otras 3 metodologías cumplen de manera general con el criterio establecido; exceptuando los analitos magnesio y hierro en Mehlich III-ICP.

3.1.2 CUANTIFICACIÓN DE ANALITOS EN LAS MUESTRAS

Cada factor estudiado: tipos de soluciones extractantes, técnicas de análisis y tipos de suelo, interaccionaron de manera diferente y así se reflejó en la cuantificación de los analitos estudiados. El análisis químico se lo realizó por triplicado y con tres extracciones diferentes teniendo un total de 9 submuestras de nivel cero en cada metodología de análisis (Olsen-AA, Mehlich III-AA, Olsen-ICP y Mehlich III-ICP).

Los resultados detallados se presentan en el Anexo N° 3 “Detalle de mediciones efectuadas en el estudio de nutrientes catiónicos disponibles en el suelo”.

Tabla N° 3.5. Resultados de Cuantificación de Analitos

CONCENTRACIÓN MACRONUTRIENTES [meq/100 ml suelo]									
Técnica	Suelo	POTASIO		CALCIO		MAGNESIO			
		Olsen	Mehlich III	Olsen	Mehlich III	Olsen	Mehlich III	Olsen	Mehlich III
A.A.	C1	0,14	0,15	2,82	1,92	0,84	0,62		
	C2	0,85	0,90	4,58	2,79	2,34	2,17		
	C9	1,04	1,80	11,50	18,88	5,07	7,80		
	C10	0,13	0,13	1,80	1,16	1,09	1,07		
	INTAG	0,22	0,19	2,44	1,22	0,64	0,56		
I.C.P.	C1	0,35	0,12	4,48	2,65	1,45	0,51		
	C2	1,62	0,61	7,27	3,93	4,36	2,34		
	C9	2,14	1,22	15,94	18,31	8,84	9,03		
	C10	0,33	0,09	3,94	1,64	2,52	0,99		
	INTAG	0,40	0,14	3,41	1,81	1,27	0,38		
CONCENTRACIÓN MICRONUTRIENTES [ppm]									
Técnica	Suelo	ZINC		COBRE		HIERRO		MANGANESO	
		Olsen	Mehlich III	Olsen	Mehlich III	Olsen	Mehlich III	Olsen	Mehlich III
A.A.	C1	1,83	1,97	3,02	3,00	68,17	98,74	11,84	11,96
	C2	2,87	2,30	4,43	4,24	206,31	272,08	17,87	15,97
	C9	2,18	5,02	2,18	3,59	3,40	136,91	13,97	143,02
	C10	1,47	1,17	1,90	1,01	106,99	192,05	41,20	44,02
	INTAG	1,48	1,63	3,93	3,82	62,36	81,55	7,25	10,31
I.C.P.	C1	3,83	1,66	5,93	1,68	143,84	105,52	19,94	9,49
	C2	4,49	2,60	7,95	3,37	307,24	182,77	25,31	13,81
	C9	4,23	4,30	4,97	2,81	53,82	125,45	22,45	100,52
	C10	4,00	0,82	4,90	0,60	184,53	204,16	45,71	45,49
	INTAG	2,82	1,30	6,75	2,99	118,48	73,87	11,07	7,25

En la Tabla N° 3.5., se presentan los valores promedio obtenidos del análisis de las concentraciones de nutrientes disponibles. De manera general la solución extractante Olsen extrae mayor cantidad de nutrientes que la solución Mehlich III esta comparación es válida únicamente bajo cuantificación con ICP.

La muestra C9 evidencia afinidad con Mehlich III que presenta mayor extracción principalmente en macronutrientes y en los micronutrientes (zinc y manganeso).

3.1.3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El análisis estadístico comparó los resultados obtenidos en los estudios de los parámetros analíticos y determinó la existencia de diferencias significativas entre grupos de datos. La simbología que se utilizó para interpretar el análisis estadístico se presenta a continuación:

SIMBOLOGÍA	RANGO	INTERPRETACIÓN
**	<0,001	Altamente significativo
*	0,001 - 0,05	Significativo
NS	> 0,05	No significativo

3.1.3.1 LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

Tabla N° 3.6. Análisis de Varianza – Variable Límite de Detección

POTASIO					
FUENTE DE VARIACIÓN	G.L.	C.M.	F.C.	Pr > F	SIGNIFICANCIA
Repeticiones	2	0,0002	1,21	0,3374	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	0,0011	8,99	0,0134	*
Factor B (Solución extractante)	2	0,0016	13,37	0,0015	*
Factor A x Factor B	2	0,0038	30,02	<,0001	**
Error	17	0,0001			
CALCIO					
Repeticiones	2	0,0006	0,44	0,6562	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	0,0032	2,16	0,6562	NS
Factor B (Solución extractante)	2	0,0344	23,04	0,0002	*
Factor A x Factor B	2	0,0347	23,23	0,0002	*
Error	17	0,0014			
MAGNESIO					
FUENTE DE VARIACIÓN	G.L.	C.M.	F.C.	Pr > F	SIGNIFICANCIA
Repeticiones	2	0,0884	0,77	0,4866	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	41,978	367,81	<,0001	**
Factor B (Solución extractante)	2	4,9546	43,41	<,0001	**
Factor A x Factor B	2	5,2530	46,03	<,0001	**
Error	17	0,1141			

ZINC					
Repeticiones	2	0,0092	1,36	0,2996	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	0,2296	33,93	0,0002	*
Factor B (Solución extractante)	2	0,0757	11,2	0,0028	*
Factor A x Factor B	2	0,2103	31,08	<,0001	**
Error	17	0,0067			
COBRE					
Repeticiones	2	0,0042	2,34	0,1468	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	0,0049	2,68	0,1325	NS
Factor B (Solución extractante)	2	0,0780	42,6	<,0001	**
Factor A x Factor B	2	0,0469	25,63	0,0001	*
Error	17	0,0018			
HIERRO					
Repeticiones	2	1,9549	3,57	0,0677	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	265,308	483,98	<,0001	**
Factor B (Solución extractante)	2	6,2470	11,4	0,0026	*
Factor A x Factor B	2	3,9944	7,29	0,0112	*
Error	17	0,5481			
MANGANESO					
Repeticiones	2	0,0884	0,77	0,4866	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	41,978	367,81	<,0001	**
Factor B (Solución extractante)	2	4,9546	43,41	<,0001	**
Factor A x Factor B	2	5,2530	46,03	<,0001	**
Error	17	0,1141			

**=Altamente significativo; *= Significativo; NS= No significativo.

En la Tabla N° 3.6., se presenta el estudio de la ANOVA para el parámetro límite de detección y evidencia que todos los analitos presentan diferencias entre soluciones extractantes y técnicas de análisis.

En los resultados obtenidos de las mediciones de blancos se encontró que en general Mehlich III tiene un comportamiento sin mayor variación de tal manera presenta límites de detección similares en las técnicas de AA e ICP; para el caso de Olsen existe alta variabilidad por tal motivo no es comparable, esta diferencia es claramente apreciable cuando interactúa con la técnica de ICP.

Así se puede establecer que la metodología que presenta mejores condiciones desde el punto de vista de límite de detección es Mehlich III combinada con ICP para análisis multielemental.

Tabla N° 3.7. Análisis de Varianza – Variable Límite de Cuantificación

POTASIO					
FUENTE DE VARIACIÓN	G.L.	C.M.	F.C.	Pr > F	SIGNIFICANCIA
Repeticiones	2	0,0006	1,22	0,3364	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	0,0045	9	0,0134	*
Factor B (Solución extractante)	2	0,0067	13,39	0,0015	*
Factor A x Factor B	2	0,0151	30,04	<,0001	**
Error	17	0,0005			
CALCIO					
Repeticiones	2	0,0026	0,44	0,6554	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	0,0129	2,17	0,1719	NS
Factor B (Solución extractante)	2	0,1379	23,03	0,0002	*
Factor A x Factor B	2	0,1391	23,23	0,0002	*
Error	17	0,0059			
MAGNESIO					
FUENTE DE VARIACIÓN	G.L.	C.M.	F.C.	Pr > F	SIGNIFICANCIA
Repeticiones	2	0,3538	0,78	0,4865	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	167,911	367,79	<,0001	**
Factor B (Solución extractante)	2	19,8183	43,41	<,0001	**
Factor A x Factor B	2	21,0130	46,03	<,0001	**
Error	17	0,4565			
ZINC					
Repeticiones	2	0,0368	1,36	0,2996	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	0,9184	33,95	0,0002	*
Factor B (Solución extractante)	2	0,3031	11,21	0,0028	*
Factor A x Factor B	2	0,8412	31,09	<,0001	**
Error	17	0,0270			
COBRE					
Repeticiones	2	0,0171	2,34	0,1465	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	0,0196	2,68	0,1325	NS
Factor B (Solución extractante)	2	0,3120	42,61	<,0001	**
Factor A x Factor B	2	0,1878	25,65	0,0001	*
Error	17	0,0073			

HIERRO					
Repeticiones	2	7,8195	3,57	0,0678	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	1.061,2347	483,97	<,0001	**
Factor B (Solución extractante)	2	24,9877	11,4	0,0026	*
Factor A x Factor B	2	15,9778	7,29	0,0112	*
Error	17	2,1927			
MANGANESO					
Repeticiones	2	0,3538	0,78	0,4865	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	167,9113	367,79	<,0001	**
Factor B (Solución extractante)	2	19,8183	43,41	<,0001	**
Factor A x Factor B	2	21,0130	46,03	<,0001	**
Error	17	0,4565			

**=Altamente significativo; *= Significativo; NS= No significativo.

En la Tabla N° 3.7., se presenta el estudio de la ANOVA para el parámetro límite de cuantificación y evidencia que todos los analitos presentan diferencias entre soluciones extractantes y técnicas de análisis.

Este parámetro está ligado directamente a la variabilidad de las mediciones efectuadas en los blancos, los resultados evidenciaron valores de desviación estándar más altos utilizando solución extractante Olsen para las dos técnicas de análisis utilizadas frente a los resultados con Mehlich III.

Al igual que para el parámetro límite de detección la metodología que presenta mejores condiciones para límite de cuantificación es Mehlich III combinada con ICP para análisis multielemental.

3.1.3.2 PRESICIÓN Y EXACTITUD

Tabla N° 3.8. Análisis de Varianza – Variable Porcentaje de Recuperación

POTASIO					
FUENTE DE VARIACIÓN	G.L.	C.M.	F.C.	Pr > F	SIGNIFICANCIA
Repeticiones	2	6,8799	0,41	0,6665	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	823,2553	48,89	<,0001	**
Factor B (Solución extractante)	2	27.242,2373	1617,72	<,0001	**
Factor A x Factor B	2	22.119,9681	1313,55	<,0001	**
Factor C (Tipos de suelo)	4	22.119,9681	172,49	<,0001	**
Factor A x Factor C	4	301,6475	17,91	<,0001	**
Factor B x Factor C	8	715,7365	42,5	<,0001	**
Factor A x Factor B x Factor C	8	153,9815	9,14	<,0001	**
Error	89	16,8399			
CALCIO					
FUENTE DE VARIACIÓN	G.L.	C.M.	F.C.	Pr > F	SIGNIFICANCIA
Repeticiones	2	377,2955	4,06	0,0224	*
Factor A (Técnica de Análisis)	1	2.918,5166	31,41	<,0001	**
Factor B (Solución extractante)	2	8.216,6491	88,42	<,0001	**
Factor A x Factor B	2	941,2995	10,13	0,0002	*
Factor C (Tipos de suelo)	4	1.229,1	13,23	<,0001	**
Factor A x Factor C	4	457,2242	4,92	0,0017	*
Factor B x Factor C	8	437,5602	4,71	0,0002	*
Factor A x Factor B x Factor C	8	221,5261	2,38	0,027	*
Error	89	92,9293			
MAGNESIO					
Repeticiones	2	15,71307	0,26	0,7704	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	16.454,6514	274,39	<,0001	**
Factor B (Solución extractante)	2	11.733,0466	195,66	<,0001	**
Factor A x Factor B	2	49,4401	0,82	0,4435	NS
Factor C (Tipos de suelo)	4	1.140,8843	19,03	<,0001	**
Factor A x Factor C	4	179,4628	2,99	0,0258	*
Factor B x Factor C	8	506,9285	8,45	<,0001	**
Factor A x Factor B x Factor C	8	150,0627	2,5	0,0208	*
Error	89	59,9673			

Cont...Tabla N° 3.8. Análisis de Varianza – Variable Porcentaje de Recuperación

ZINC					
Repeticiones	2	29,8586	0,13	0,8761	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	11.330,4048	50,29	<,0001	**
Factor B (Solución extractante)	2	1.007,6801	4,47	0,0156	*
Factor A x Factor B	2	3.080,9995	13,68	<,0001	**
Factor C (Tipos de suelo)	4	217,6393	0,97	0,4331	NS
Factor A x Factor C	4	140,0837	0,62	0,6488	NS
Factor B x Factor C	8	203,9314	0,91	0,5185	NS
Factor A x Factor B x Factor C	8	192,4742	0,85	0,5597	NS
Error	89	225,2807			
COBRE					
FUENTE DE VARIACIÓN	G.L.	C.M.	F.C.	Pr > F	SIGNIFICANCIA
Repeticiones	2	36,7237	0,35	0,7082	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	42.196,7168	398,81	<,0001	**
Factor B (Solución extractante)	2	4.851,6808	45,85	<,0001	**
Factor A x Factor B	2	3.750,3816	35,45	<,0001	**
Factor C (Tipos de suelo)	4	125,8649	1,19	0,325	NS
Factor A x Factor C	4	89,3191	0,84	0,5029	NS
Factor B x Factor C	8	96,6490	0,91	0,512	NS
Factor A x Factor B x Factor C	8	136,2994	1,29	<,0001	**
Error	89	105,8064			
HIERRO					
Repeticiones	2	294,6682	0,97	0,384	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	43.313,9484	143,02	<,0001	**
Factor B (Solución extractante)	2	2.544,6314	8,4	0,0006	*
Factor A x Factor B	2	5.165,9675	17,06	<,0001	**
Factor C (Tipos de suelo)	4	175,8123	0,58	0,6779	NS
Factor A x Factor C	4	587,2517	1,94	0,1161	NS
Factor B x Factor C	8	149,2810	0,49	0,8563	NS
Factor A x Factor B x Factor C	8	235,7362	0,78	<,0001	**
Error	89	302,8421			
MANGANESO					
Repeticiones	2	158,0895	0,62	0,5417	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	13.566,2078	53,16	<,0001	**
Factor B (Solución extractante)	2	7.875,0526	30,86	<,0001	**
Factor A x Factor B	2	6.416,6871	25,14	<,0001	**
Factor C (Tipos de suelo)	4	353,1441	1,38	0,2508	NS
Factor A x Factor C	4	501,8819	1,97	0,1116	NS
Factor B x Factor C	8	172,6667	0,68	0,71	NS
Factor A x Factor B x Factor C	8	255,6573	1	<,0001	**
Error	89	255,1981			

En la Tabla N° 3.8., se presenta el estudio de la ANOVA para el parámetro Exactitud y evidencia que todos los analitos presentan diferencias según la metodología de análisis aplicada.

Los ensayos de fortificación realizados en las muestras de suelo utilizadas evidenciaron que la fijación del estándar adicionado a una muestra de suelo presenta alta variabilidad.

Según Huertas, R. en su artículo “Manual de procedimientos analíticos para muestras ambientales” indica que es posible verificar el efecto de la matriz en el análisis adicionando estándares a las muestras digeridas o extraídas, de tal forma que la fortificación de la muestra sea cuantificable. [35]

Las metodologías (AA-Olsen, AA-Mehlich III e ICP-Mehlich), se enmarcan dentro de los criterios de aceptación para el análisis de exactitud que señala: Porcentajes de recuperación aceptados para el estudio de fortificaciones en metales se encuentran entre 75% - 125%.

Según Chesniuk, S. et al., (2005) en su artículo “La calidad en el laboratorio analítico”, señala que puede ocurrir que un analito agregado artificialmente no se comporte como el mismo analito nativo. Entonces la recuperación obtenida, luego de aplicar el método analítico que puede incluir etapas extractivas, quizás no sea real. [36]

Para el caso de ICP-Olsen se obtuvo % de recuperación de: K 186 %; Ca 145,02%; Mg 163,5%; Zn 144,01%; Cu 167,83%; Fe 159,12%; Mn 149,30%. Estos valores asociados a una Desviación Estándar elevada entre mediciones determinan que esta metodología de análisis no es confiable para análisis multielemental.

3.1.3.3 CUANTIFICACIÓN DE ANALITOS EN LAS MUESTRAS

Una vez analizadas las muestras se comparó los resultados obtenidos bajo la metodología de análisis AA-Olsen con los datos históricos resultado del seguimiento por parte del DMSA.

Tabla N° 3.9. Comparación de Datos Históricos vs. Metodología AA-Olsen

[C]	Nutriente	Promedio Histórico	% Variación	[Mínima]	[Máxima]	AA-Olsen
CONTROL C1						
meq/100 mL	K	0,45	10,09	0,40	0,50	0,14
	Ca	4,02	5,31	3,81	4,23	2,82
	Mg	0,82	8,17	0,75	0,89	0,84
ppm	Zn	1,67	24,62	1,26	2,08	1,83
	Cu	7,07	9,53	6,40	7,74	3,02
	Fe	111,55	17,93	91,55	131,55	68,17
	Mn	22,6	18,01	18,53	26,67	11,84
CONTROL C2						
meq/100 mL	K	1,6	7,42	1,48	1,72	0,85
	Ca	10,52	7,87	9,69	11,35	4,58
	Mg	2,13	11,17	1,89	2,37	2,34
ppm	Zn	2,45	25,44	1,83	3,07	2,87
	Cu	4,81	22,80	3,71	5,91	4,43
	Fe	240,93	16,60	200,94	280,92	206,31
	Mn	17,38	17,75	14,30	20,46	17,87
CONTROL C9						
meq/100 mL	K	2	8,34	1,83	2,17	1,04
	Ca	24,21	8,51	22,15	26,27	11,5
	Mg	4,88	5,07	4,63	5,13	5,07
ppm	Zn	2,5	15,90	2,10	2,90	2,18
	Cu	1,91	15,86	1,61	2,21	2,18
	Fe	4,21	18,85	3,42	5,00	3,4
	Mn	11,89	17,36	9,83	13,95	13,97

Cont... Tabla N° 3.9. Comparación de Datos Históricos vs. Metodología AA-Olsen

[C]	Nutriente	Promedio Histórico	% Variación	[Mínima]	[Máxima]	AA-Olsen
CONTROL C10						
meq/100 mL	K	0,22	11,56	1,83	2,17	0,13
	Ca	3,49	12,99	2,02	2,40	1,8
	Mg	1,11	11,83	4,20	4,64	1,09
ppm	Zn	2,03	22,19	2,10	2,90	1,47
	Cu	2,12	26,68	1,61	2,21	1,9
	Fe	126,18	21,76	77,34	113,28	106,99
	Mn	48,19	20,99	32,63	46,35	41,2
INTAG						
meq/100 mL	K	0,41	9,90	1,83	2,17	0,22
	Ca	2,32	5,61	2,21	2,63	2,44
	Mg	0,63	7,87	4,20	4,64	0,64
ppm	Zn	3,67	20,62	2,10	2,90	1,48
	Cu	7,77	10,53	1,61	2,21	3,93
	Fe	94,55	18,90	43,09	63,11	62,36
	Mn	9,6	17,11	7,59	10,79	7,25

En la Tabla N° 3.9., se presentan los rangos para las mediciones históricas del DMSA, utilizando el coeficiente de variación se establecen valores mínimos y máximos.

Se puede apreciar que hay valores obtenidos en el presente estudio que están fuera de rango frente a los valores históricos principalmente en potasio y calcio. Factores como: eficiencia de equipos, correcta aplicación de metodologías y preservación de las muestras pueden afectar a la variación existente a lo largo de los años que se evidencia por el coeficiente de variación.

Tabla N° 3.10. Análisis de Varianza – Variable Magnitud

POTASIO					
FUENTE DE VARIACIÓN	G.L.	C.M.	F.C.	Pr > F	SIGNIFICANCIA
Repeticiones	2	0,0045	1,1	0,3399	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	0,2248	54,33	<,0001	**
Factor B (Solución extractante)	2	3,1081	751,13	<,0001	**
Factor A x Factor B	2	0,9421	227,69	<,0001	**
Factor C (Tipos de suelo)	4	3,3655	813,32	<,0001	**
Factor A x Factor C	4	0,0171	4,15	0,005	*
Factor B x Factor C	8	0,6794	164,19	<,0001	**
Factor A x Factor B x Factor C	8	0,1678	40,55	<,0001	**
Error	89	0,0041			
CALCIO					
FUENTE DE VARIACIÓN	G.L.	C.M.	F.C.	Pr > F	SIGNIFICANCIA
Repeticiones	2	8,6878	5,81	0,005	*
Factor A (Técnica de Análisis)	1	32,0040	21,4	<,0001	**
Factor B (Solución extractante)	2	249,3733	166,75	<,0001	**
Factor A x Factor B	2	8,0395	5,38	<,0001	**
Factor C (Tipos de suelo)	4	286,3287	191,46	<,0001	**
Factor A x Factor C	4	0,5451	0,36	<,0001	**
Factor B x Factor C	8	84,6251	56,59	<,0001	**
Factor A x Factor B x Factor C	8	1,3766	0,92	<,0001	**
Error	89	1,4954			
MAGNESIO					
Repeticiones	2	0,6061	1,83	0,1701	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	8,8041	26,53	<,0001	**
Factor B (Solución extractante)	2	64,2216	193,52	<,0001	**
Factor A x Factor B	2	6,4730	19,51	<,0001	**
Factor C (Tipos de suelo)	4	69,2056	208,54	<,0001	**
Factor A x Factor C	4	1,8638	5,62	0,0007	*
Factor B x Factor C	8	17,7869	53,6	<,0001	**
Factor A x Factor B x Factor C	8	0,6152	1,85	<,0001	**
Error	89	0,3318			

**=Altamente significativo; *= Significativo; NS= No significativo.

Cont...Tabla N° 3.10. Análisis de Varianza – Variable Magnitud

ZINC					
Repeticiones	2	5,0109	7,61	0,0012	*
Factor A (Técnica de Análisis)	1	13,1889	20,02	<,0001	**
Factor B (Solución extractante)	2	22,6126	34,33	<,0001	**
Factor A x Factor B	2	33,0287	50,14	<,0001	**
Factor C (Tipos de suelo)	4	3,6521	5,54	0,0008	*
Factor A x Factor C	4	0,5078	0,77	0,5485	NS
Factor B x Factor C	8	2,8154	4,27	0,0004	*
Factor A x Factor B x Factor C	8	0,6761	1,03	<,0001	**
Error	89	0,6587			
COBRE					
FUENTE DE VARIACIÓN	G.L.	C.M.	F.C.	Pr > F	SIGNIFICANCIA
Repeticiones	2	0,9457	2,43	0,0966	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	9,5485	24,58	<,0001	**
Factor B (Solución extractante)	2	144,6112	372,19	<,0001	**
Factor A x Factor B	2	36,5248	94	<,0001	**
Factor C (Tipos de suelo)	4	8,6586	22,28	<,0001	**
Factor A x Factor C	4	0,0777	0,2	0,9373	NS
Factor B x Factor C	8	3,4698	8,93	<,0001	**
Factor A x Factor B x Factor C	8	0,1588	0,41	<,0001	**
Error	89	0,3885			
HIERRO					
Repeticiones	2	4.061,5227	0,9	0,4115	NS
Factor A (Técnica de Análisis)	1	9.323,6383	2,07	0,1556	NS
Factor B (Solución extractante)	2	72.704,645	16,14	<,0001	**
Factor A x Factor B	2	44.035,6851	9,78	0,0002	*
Factor C (Tipos de suelo)	4	51.428,9121	11,42	<,0001	**
Factor A x Factor C	4	2.972,4728	0,66	0,6223	NS
Factor B x Factor C	8	15.453,388	3,43	0,0027	*
Factor A x Factor B x Factor C	8	2.812,3016	0,62	<,0001	**
Error	89	4.503,8342			
MANGANESO					
Repeticiones	2	0,7539	4,81	0,0117	*
Factor A (Técnica de Análisis)	1	2,6139	0,07	0,7924	NS
Factor B (Solución extractante)	2	5.180,9655	138,63	<,0001	**
Factor A x Factor B	2	2.307,6537	61,75	<,0001	**
Factor C (Tipos de suelo)	4	4.489,3167	120,13	<,0001	**
Factor A x Factor C	4	220,0288	5,89	0,0005	*
Factor B x Factor C	8	4.413,4056	118,09	<,0001	**
Factor A x Factor B x Factor C	8	288,9033	7,73	<,0001	**
Error	89	37,3718			

En la Tabla N° 3.10., se presenta el estudio de la ANOVA para el parámetro Magnitud, se evidencia que la cuantificación obtenida presenta diferencias significativas en las metodologías de análisis aplicadas, la metodología de análisis que contribuye de mayor manera a esta diferencia es Olsen-ICP como ya se apreció en la parte de resultados.

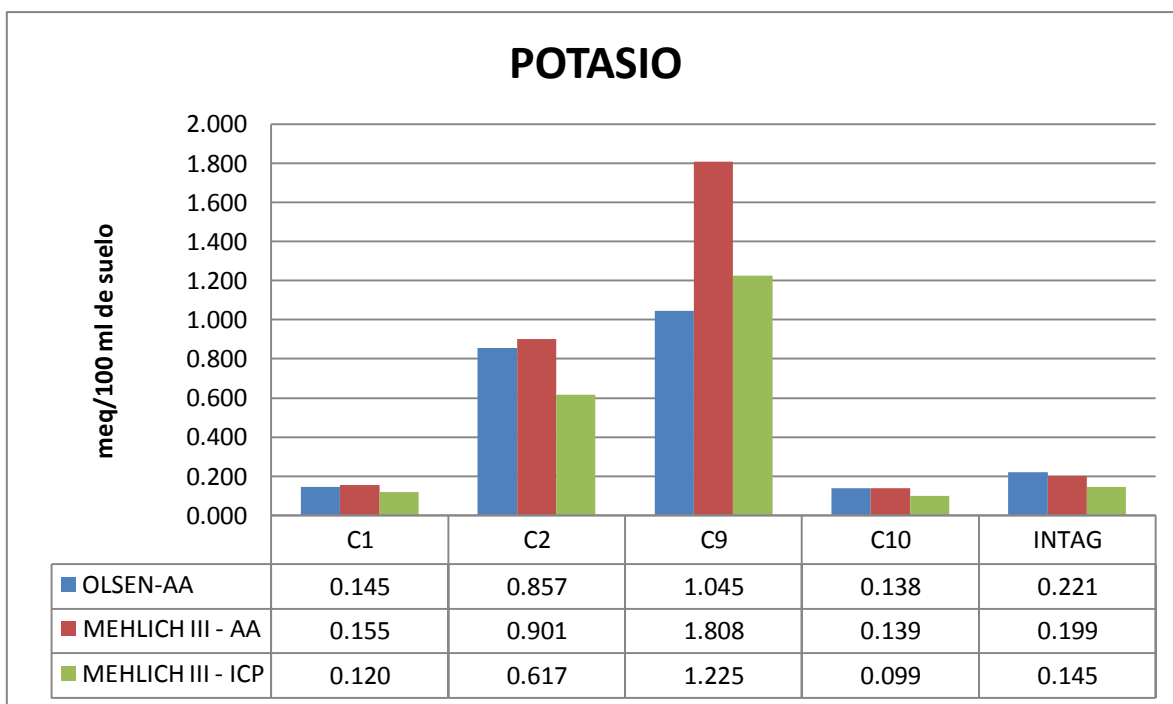
De esta manera, los resultados obtenidos muestran claramente que la cuantificación con la metodología de análisis (Olsen - ICP) no tiene relación con las otras tres metodologías, se establece que no es aplicable para el análisis multielemental, este fenómeno se debe a factores como:

- Propiedades físicas de la solución extractante: Debido a su composición es una sustancia de alta densidad que dificulta la nebulización de la misma.
- El equipo de ICP no tiene la misma robustez que AA, la solución Olsen presenta problemas para el ingreso de la muestra, el nebulizador se obstruye con frecuencia lo que causa interrupción en la medición y variación en la intensidad de la señal durante la cuantificación.
- Alto contenido de sales principalmente HNaCO_3 que se cristaliza en la base antorcha, causando interferencias al equipo.
- Muestras con altos contenidos de nutrientes tienden formar precipitados principalmente en el caso de macronutrientes ya que no se realizan diluciones.

Por otro lado, las metodologías (Olsen-AA, Mehlich III-AA y Mehlich III-ICP muestran concordancia en sus resultados lo que determina que la metodología Mehlich III-ICP es valedera para análisis multielemental.

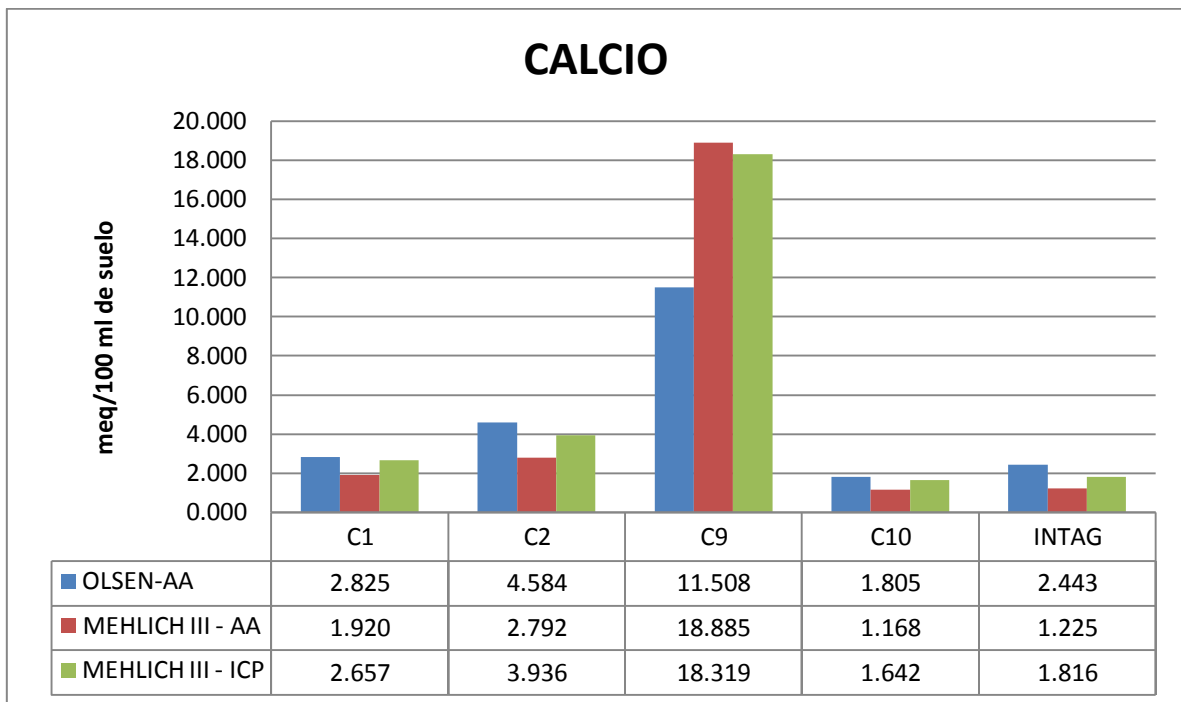
A continuación se presentan gráficas comparativas de las concentraciones obtenidas para cada analito estudiado en las tres metodologías válidas. Los resultados se exponen en función de los factores estudiados: soluciones extractantes, técnicas de análisis y tipos de suelo.

Gráfico N° 3.2.: Concentración de Potasio en las muestras analizadas



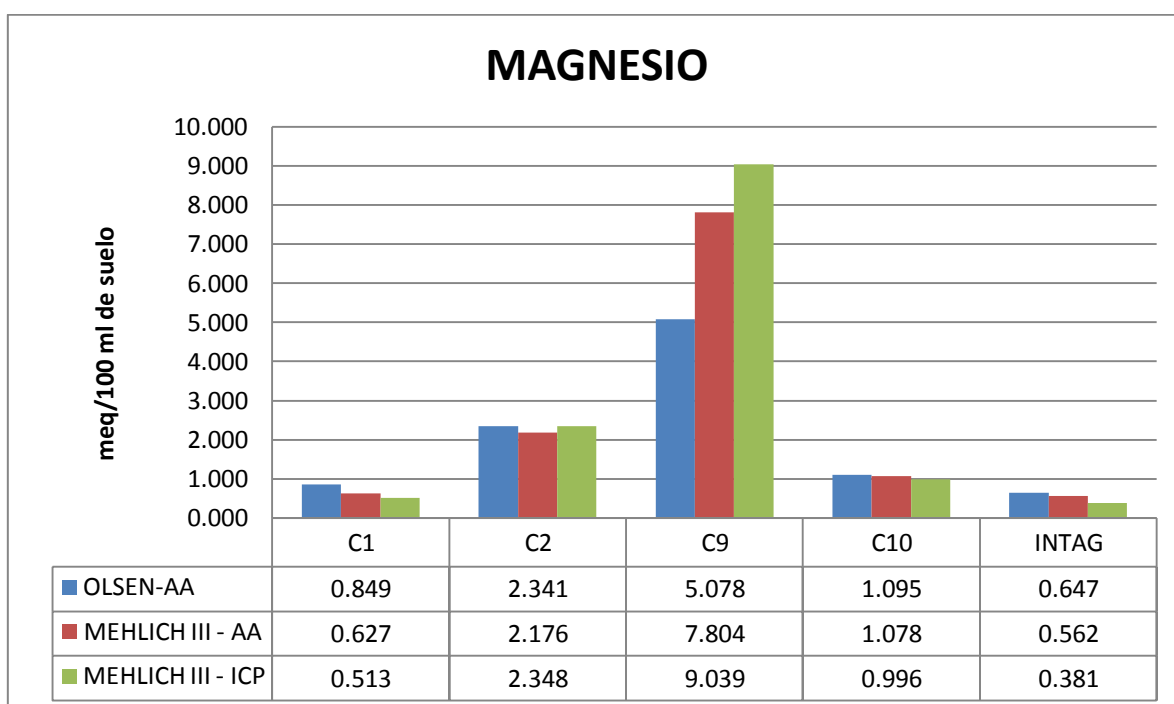
El Gráfico N° 3.2., evidencia que las muestras C2 y C9 presentan concentraciones de potasio superiores a [0,2 meq/100 ml de suelo] mientras que las muestras C1, C10 e Intag presentan cantidades inferiores a la concentración señalada; este fenómeno se debe a la relación existente entre la disponibilidad de este nutriente en función del pH del suelo ya que el potasio se encuentra en concentraciones altas en suelos alcalinos y bajas concentraciones en suelos ácidos.

Gráfico N° 3.3.: Concentración de Calcio en las muestras analizadas



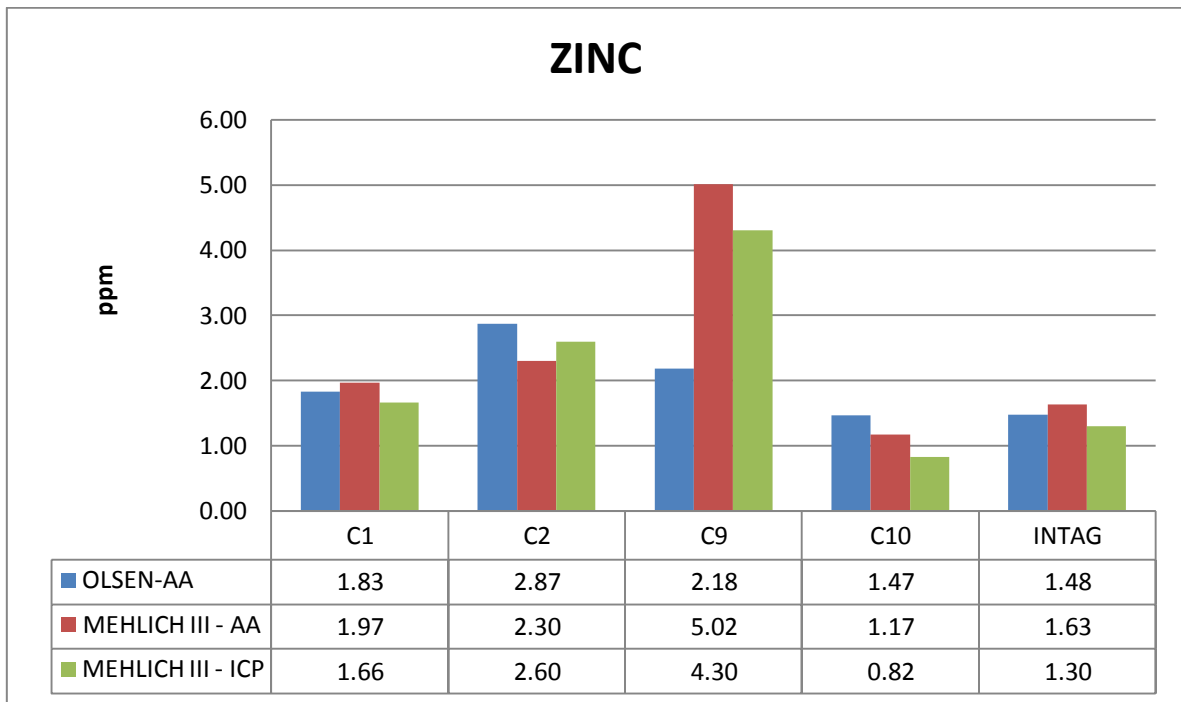
El Gráfico N° 3.3., indica que la muestra C9 presenta una elevada concentración de calcio, este suelo de pH ligeramente alcalino es de origen calcáreo de ahí las altas cantidades de calcio; esto contrasta con relación al resto de muestras que fluctúan en valores no superiores a [5 meq/100 ml de suelo].

Gráfico N° 3.4.: Concentración de Magnesio en las muestras analizadas



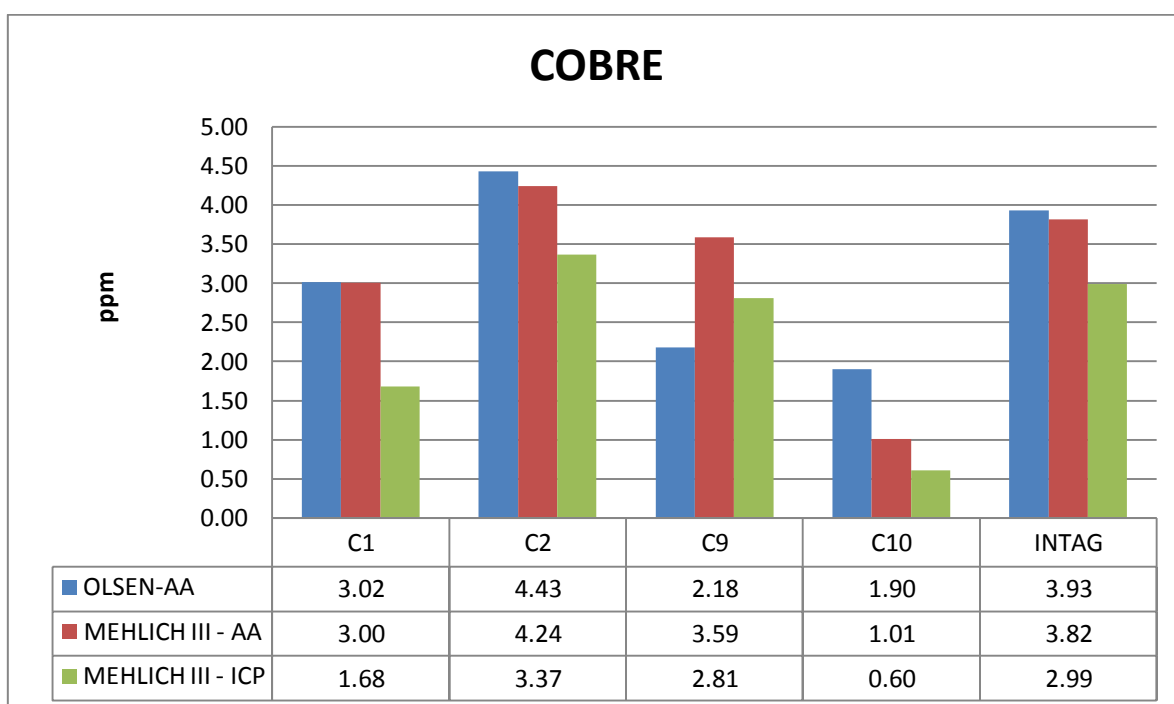
El Gráfico N° 3.4., refleja el comportamiento de suelos alcalinos con respecto a la concentración de magnesio, donde al igual que en los otros macronutrientes K y Ca la tendencia es presentar altas concentraciones en suelos de pH alcalino y disminuir conforme el pH disminuye. Así la muestra C9 es la de mayor concentración que corresponde a un Entisol.

Gráfico N° 3.5.: Concentración de Zinc en las muestras analizadas



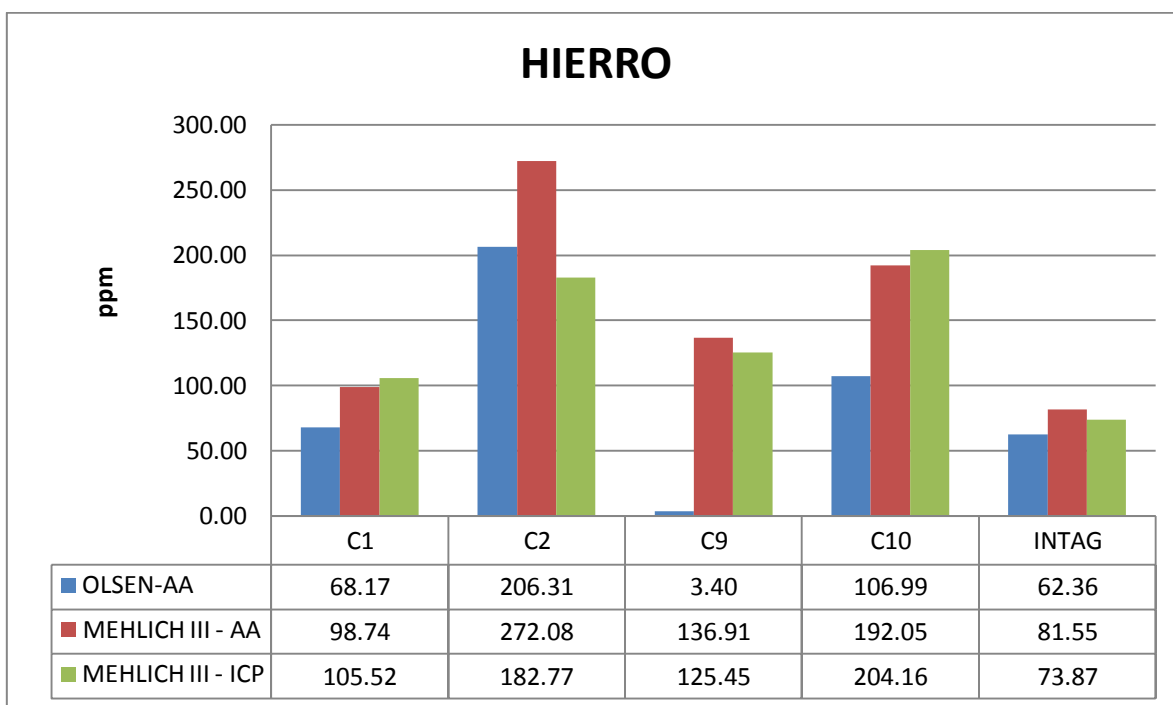
El Gráfico N° 3.5., evidencia que las concentraciones de zinc en las muestras se encuentran en valores no muy dispersos entre las diferentes muestras de suelo; sin embargo, la muestra C9 despunta con concentraciones superiores a [4 ppm], este fenómeno se debe a que la presencia de este analito es en mayor cantidad en suelos de textura arcillosa.

Gráfico N° 3.6.: Concentración de Cobre en las muestras analizadas



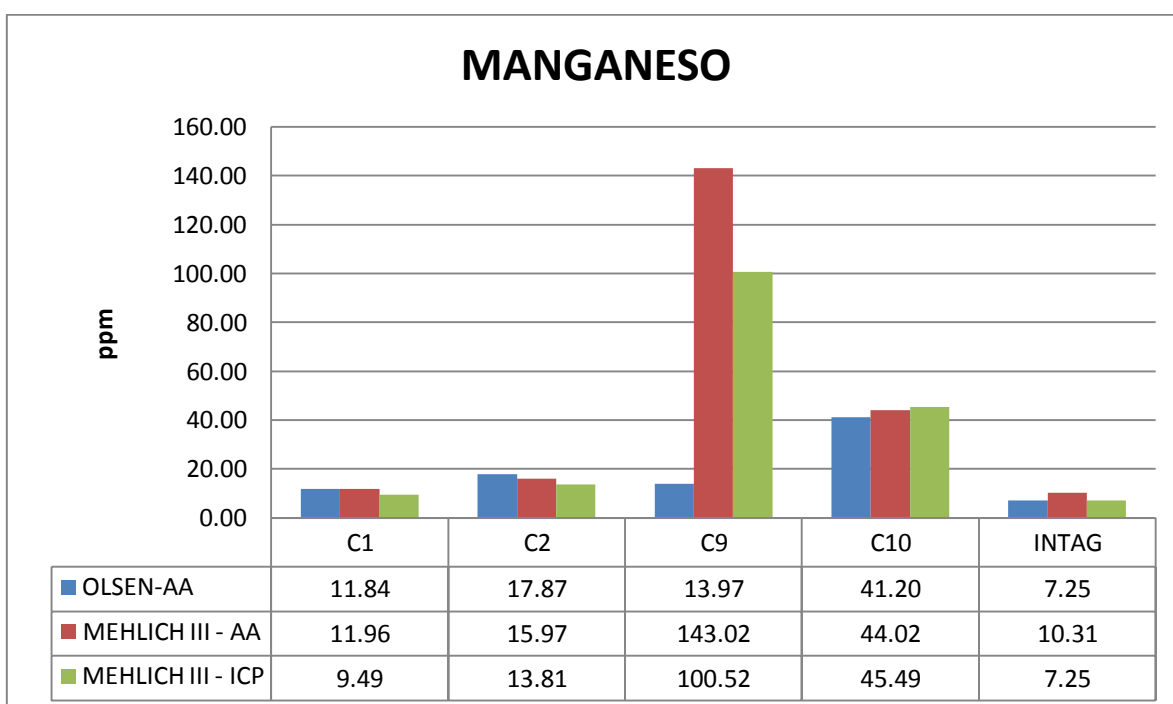
El Gráfico N° 3.6., evidencia que las concentraciones de cobre en las muestras analizadas se encuentran en valores próximos entre sí, a excepción de la muestra C10 que corresponde a un Inceptisol que es un suelo drenado.

Gráfico N° 3.7.: Concentración de Hierro en las muestras analizadas



El Gráfico N° 3.7., muestra las concentraciones de hierro en las muestras y comparándolas con los otros micronutrientes se puede observar que la relación de este micronutriente frente al resto pueden llegar a ser de hasta 50 veces mayor, la presencia de hierro es mayoritaria en suelos de textura arcillosa reflejándose en las concentraciones encontradas en las muestras C2 y C10.

Gráfico N° 3.8.: Concentración de Manganeso en las muestras analizadas



El Gráfico N° 3.8., indica que la muestra C9 tiene la concentración más alta de manganeso esto se puede atribuir a que suelos de coloración parda se deben a presencia de óxidos de hierro y manganeso; las muestras C1, C2 e Intag presentan proximidad entre sus concentraciones teniendo en común pH ligeramente ácido.

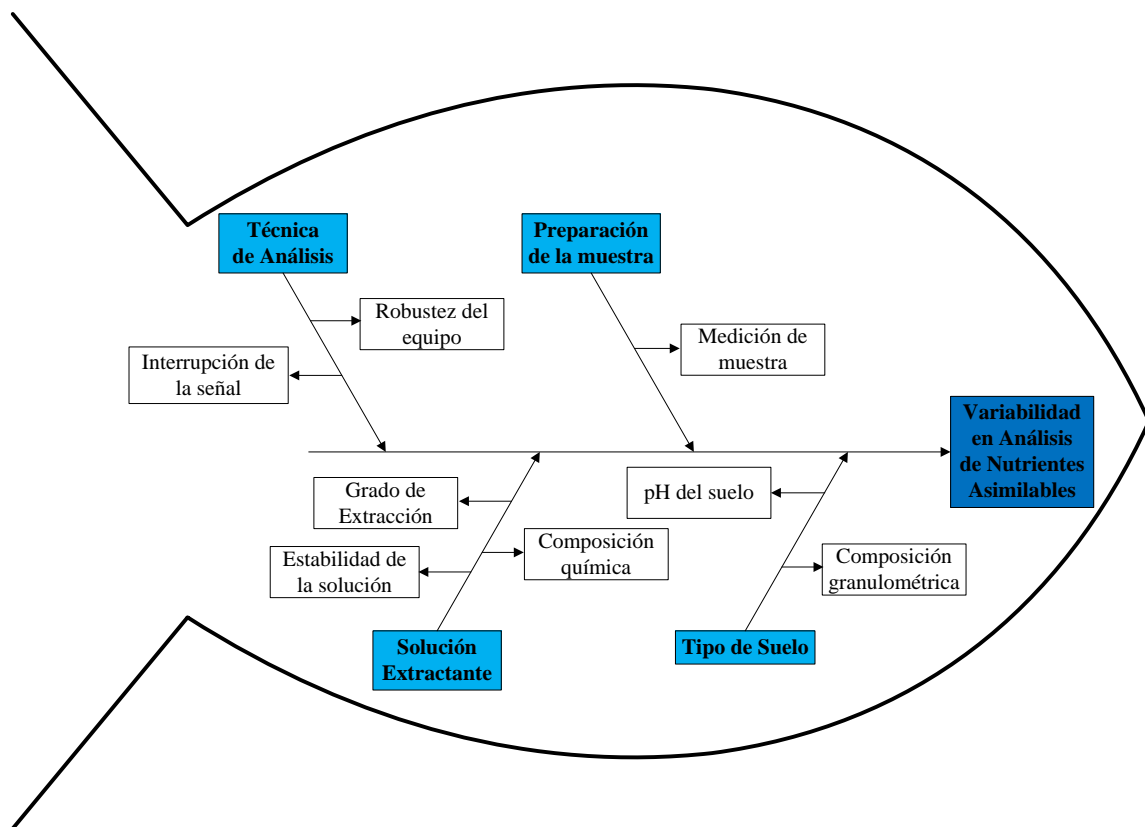
Se observa coherencia en los valores obtenidos en las tres metodologías expuestas; sin embargo es necesario señalar que una vez efectuado el análisis químico es necesario corroborar la efectividad y concordancia de resultados obtenidos en laboratorio con ensayos en invernadero para establecer que solución extractante simula de mejor manera el comportamiento de una planta.

Según Lebourg, A. et al., (1996) en su artículo “Interpretación de diferentes reactivos de extracción química para evaluación de la disponibilidad de metales en suelos” cita que en

la práctica, existe una gran variedad de soluciones extractantes que permiten determinar distintas fracciones de nutrientes, pero no existe ninguna que sea satisfactoria para todos los tipos de suelo. Al seleccionar el método de análisis de suelo se necesitan conciliar criterios de un buen extractante con la realidad agronómica. [37]

Para explicar la variabilidad de resultados obtenidos en la determinación de nutrientes catiónicos asimilables se detallan factores que aportan como fuente de variación:

Figura 3.1. Diagrama Causa-Efecto: Variabilidad en el análisis de nutrientes catiónicos asimilables



La Figura 3.1., muestra las principales causas asociadas a la variabilidad de en los resultados obtenidos en las diferentes metodologías aplicadas para el estudio.

Tipo de Suelo: El pH del suelo presenta afinidad a soluciones extractantes de pH similares y la composición granulométrica (arcilla, limo y arena) si bien se controla en la preparación de la muestra con el tamizado la cantidad de arcilla en mayor o menor medida afecta la reactividad con la solución extractante.

Preparación de la muestra: La medición de la muestra de manera volumétrica no asegura que la cantidad de muestra sea la misma, variando la cantidad de nutriente en la cuantificación entre repeticiones.

Solución Extractante: Aún no es posible establecer el grado de extracción que tiene una solución extractante y ésta actúa únicamente en nutrientes disponibles o también en los lentamente disponibles.

La composición química establece el contenido de sales como es el caso de la solución Olsen donde hay altos contenidos de HNaCO_3 que afecta incrementando la densidad de la solución; en el caso de AA estas sales cristalizan en el mechero y en ICP en la antorcha disminuyendo eficiencia del equipo de medición.

La estabilidad de las soluciones afecta a homogeneidad del extracto, en el caso de Olsen al presentarse concentraciones altas principalmente de macronutrientes tiende a formar precipitados alterando la real concentración del analito en el extracto.

Técnica de análisis: ICP es un equipo de medición de menor robustez frente a AA, de tal manera se ve afectado por factores como densidad de muestra, ya que altera el flujo de

ingreso, el nebulizador tienen a obstruirse y de tal modo se interrumpe la señal durante la cuantificación alterando los resultados.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. CONCLUSIONES

Una vez finalizada la determinación multielemental de nutrientes catiónicos en suelos, se concluye:

- 4.1.1. Las metodologías de análisis evaluadas fueron: Olsen-AA, Mehlich III-AA, Olsen-ICP y Mehlich III-ICP; de las cuales se descartó Olsen-ICP, ya que en los resultados de los estudios de exactitud y precisión, así como en la cuantificación de las muestras, presenta valores con alta desviación estándar entre sí, % de recuperación sobre el criterio de aceptación $\pm 25\%$ evidenciado en la Tabla N° 3.4., y concentraciones que no se relacionan con las otras tres metodologías de análisis que al contrario muestran coherencia entre sí que se presentan en la Tabla N° 3.5.
- 4.1.2. La técnica ICP-OES reduce sustancialmente el tiempo de análisis, mejora la productividad en número de muestras procesadas en función del tiempo, disminuye el consumo de reactivos en la preparación de muestras; sin embargo, al ser una técnica de análisis menos robusta comparando con AA, es indispensable cuidar la preparación de la muestra.
- 4.1.3. Las soluciones extractantes utilizadas en el estudio presentaron efectividad para extraer los nutrientes disponibles, ratificando su condición de extractantes

universales; sin embargo, no se puede descartar que exista contribución para la variación del análisis la interacción entre pH de suelo – pH del extractante.

- 4.1.4. La solución extractante Mehlich III que aparentemente por su pH ácido favorece la solubilización de nutrientes, no presentó una ventaja sustancial para extraer mayor cantidad de nutrientes disponibles frente a la solución alcalina Olsen Modificado este comportamiento se puede observar claramente en las Gráficas N° 3.1. a 3.8.
- 4.1.5. La variación en los valores obtenidos en la etapa de cuantificación en cada metodología de análisis responde a la interacción de los factores estudiados: tipo de suelo, solución extractante y técnica de análisis; sin embargo, la técnica Olsen-AA es una técnica probada y aplicada en la gran mayoría de laboratorios muestra concordancia con la metodología Mehlich III-ICP , se puede apreciar en la Tabla N° 3.5., por tanto es posible establecer como válida y apta para la determinación de nutrientes catiónicos disponibles en el suelo para análisis multielemental.
- 4.1.6. La cuantificación de las concentraciones de nutrientes en las muestras estudiadas estableció que la muestra de suelo C9 presenta las mayores concentraciones de analitos, como se puede apreciar en la Tabla N° 3.5., y se debe a características según el tipo de suelo: Entisol de alto contenido de materia orgánica, pH Alcalino y composición mayoritaria de arcilla, aspectos que favorecen la presencia e intercambio de nutrientes en el suelo.
- 4.1.7. Las concentraciones obtenidas del presente estudio en bajas cantidades de uno o varios nutrientes en el suelo no determina que la productividad sea limitada ya que

este es un análisis proximal y la fertilidad depende de factores adicionales como: tipo de cultivo, adaptación del cultivo al clima y prácticas agrícolas. Por lo tanto, los datos obtenidos pueden tratarse como referencia para conocer la composición nutricional de los suelos, previo a que se efectúe un cultivo.

4.2.RECOMENDACIONES

- 4.2.1. Se recomienda utilizar la información de este estudio como base para la aplicación en fase de campo de las soluciones extractantes Olsen Modificado y Mehlich III mediante ensayos en invernadero, y establecer la correlación existente entre la capacidad de extracción de las soluciones estudiadas y el real comportamiento de la planta durante el cultivo; de tal manera, descartar una sobrestimación o subestimación de las concentraciones obtenidas.
- 4.2.2. Se sugiere realizar un estudio financiero y establecer la relación costo/beneficio en un mercado como el nuestro, y determinar la factibilidad de brindar servicios de análisis bajo ICP-OES, ya puede encarecer los valores de dichos análisis sino se tiene volúmenes de demanda significativos.
- 4.2.3. Se recomienda realizar más investigaciones sobre condiciones de optimización de la metodología de análisis en suelos, con la finalidad de reducir la alta variabilidad en el análisis.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Navarro, S. y Navarro, G. 2003. *Química Agrícola: El suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal*. Mundi – Prensa Libros, Madrid.
- [2] Universidad de Oviedo. *Propiedades Físico-Químico del suelo*. www.unioviado.es/BOS/Asignaturas/Fvca/seminarios/Seminariosuelo.doc. 13 de Junio de 2009.
- [3] Bornemisza, E. 1982. *Introducción a la química de suelos*. Facultad de Agronomía Universidad de Agronomía. San José.
- [4] World Soil Information Data Base. *Ecuador Soils*. <http://library.wur.nl/WebQuery/iaric/17544>. 19 de Mayo del 2009.
- [5] Departamento de manejo de aguas y suelos. “Registro de seguimiento de suelos control DMSA”. INIAP, Quito.
- [6] Miranda, A. IICA. (1989). *Consideraciones para uniformar los resultados de un análisis químico de suelos*. San José, Costa Rica.
- [7] Molina, E. *El análisis de suelos como guía de diagnóstico nutricional*. Suelos y Fertilización de cultivos. http://www.agrotriunfo.com/pdf/analisis_suelo.pdf 15 de Abril 2011.

- [8] Bertsch, H. (1995). *Manual para interpretar la fertilidad de los suelos de Costa Rica*. 2° Edición. San José, Costa Rica.
- [9] Borja, P., Iñiguez V. y Crespo, P. (2008). *Características físico-químicas de histosoles y andisoles de los páramos del austro*. Universidad de Cuenca. Quito, Ecuador.
- [10] Dr. Calderón LABS. Sistema de Expresión de los resultados de los Análisis de Suelos; Sistema de Unidades. <http://www.drcalderonlabs.com/Presentaciones/Indice.htm>, 15 de Abril 2011.
- [11] Cabalceta, G. Centro de Investigaciones Agronómicas Universidad de Costa Rica. Relación Suelo-Planta. San José, Costa Rica.
- [12] Fassbender, H. W. 1975. *Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina*. Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA, Turrialba.
- [13] Urbano, P. 1992. *Tratado de fitotecnia general*. 2° Edición. Mundi – Prensa Libros, Madrid.
- [14] Thompson, L. y Troeh F. 1982. *Los suelos y su fertilidad*. 4° Edición. Editorial Reverté.
- [15] Zalba, P. y Bravo, O. 2002. *Métodos alternativos para determinar disponibilidad de fósforo en suelos agrícolas*. Departamento de Agronomía Universidad del Sur. Bahía Blanca.

- [16] Hanlon, E.A., y G.V. Johnson. 1984. *Bray/Kurtz, Mehlich III, AB/D and ammonium acetate extractions of P, K, and Mg in four Oklahoma soils*. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 15:277-294.
- [17] Rodriguez, P. y Lema, M., José. 2001. *Evaluación del reactivo Mehlich III como extractante multielemental*. Estación Fitopatología de Areiro, Areiro.
- [18] Walco S.A., todo sobre los quelatos, http://www.drcalderonlabs.com/Publicaciones/Cartilla_Quelatos.pdf, 16 de Noviembre 2010.
- [19] Soltanpour, P. N., y Shwab, A.P. 1977. *Evaluation of efficient soil test for simultaneous extraction of nutrients*. SSSA. 8:195-207.
- [20] Perkin Elmer. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. <http://www.atoomspectrometrie.nl/Icpconceptsbook.pdf>, 24 de Enero de 2009.
- [21] Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman. 1998. *Instrumental Analysis*, 5^a edición, McGraw – Hill, México.
- [22] Alcaraz, D., Universidad Politécnica de Cartagena, Instrumentación de y métodos de análisis químico, 2007.

[23] Rafael y Coto, D. 2008. Validación y cálculo de incertidumbres. Programa de Capacitación. Servicio Ecuatoriano de Sanidad Agropecuaria-CORPEI-Expo Ecuador. Tumbaco-Ecuador.

[24] Long, G. y Winefordner, J. 1983. Limit of Detection. A closer look at the IUPAC definition: *Analytical Chemistry*, 55(7), 712-724.

[25] Organización de las Naciones Unidas para la agricultura y la alimentación FAO. 2005. *Desarrollo de un sistema integral de aseguramiento de calidad para laboratorios de análisis de alimentos en América del Sur*. Bogota

[26] Universidad Nacional Autónoma de México. Desarrollo Tecnológico: Técnicas Analíticas. <http://www.geofisica.unam.mx/ICP/tecnicas.html>, 22 de Julio del 2009.

[27] Vera, Luis. Prueba T y Anova. http://ponce.inter.edu/cai/reserva/lvera/Prueba_T_ANOVA.pdf, 15 de Agosto de 2009.

[28] Osorio, N. 1999. *Muestreo de suelos*. Universidad Nacional de Colombia. Medellín – Colombia.

[29] Calderón, F. y Pavlova, M., Dr. Calderón LABS. Metodologías para análisis químico de suelos. http://www.drcalderonlabs.com/Metodos/Analisis_De_Suelos/MetodosQuimicosSuelos.htm, 13 de Agosto del 2009.

- [30] Mehlich, A. 1984. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich-2 extractant. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 15(12): 1409-1416.
- [31] Alvarado, S., Córdova, J. y López, M. 2000. *Metodologías de Análisis Físico Químico de Suelos, Aguas y Foliaves. 3ra Aproximación*. Laboratorio del Departamento de Manejo de Suelos y Aguas INIAP, Quito.
- [32] ITESCAM. 2008. Espectroscopía Atómica, <http://www.itescam.edu.mx/principal/sylabus/fpdb/.../r23189.doc>, 12 de Febrero de 2011.
- [33] Varian Inc. Espectrómetro AA-680. “Condiciones de operación AA”.
- [34] Bosnak, C. 2004. High-throughput Analysis of Agricultural Soils. Perkin Elmer Life and Analytical Sciences. Shelton, CT.
- [35] Huertas, R. Manual de procedimientos analíticos para muestras ambientales. Dirección Nacional de Medio Ambiente. Uruguay.
- [36] Chesniuk, Sergio. 2005. *Metroquímica: “La calidad en el laboratorio analítico”* Sergio Chesniuk & Asociados – Metrología para el análisis químico. Argentina.
- [37] Lebourg, A. y Sterckman, T. 1996. *Interpretación de diferentes reactivos de extracción química para evaluación de la disponibilidad de metales en suelos*. Arras - Francia.

ANEXOS