

EVALUACIÓN DE LOS METODOS BRAY & KURTZ Nº 2 Y MEHLICH 1 EN LA
EXTRACCIÓN DE FOSFORO DISPONIBLE EN SUELOS DE DOS
LOCALIDADES DEL DEPARTAMENTO DE NARIÑO

JHOANA LILI MORA CAICEDO

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2012

EVALUACIÓN DE LOS METODOS BRAY & KURTZ N° 2 Y MEHLICH 1 PARA LA
EXTRACCIÓN DE FOSFORO DISPONIBLE EN SUELOS DE DOS
LOCALIDADES DEL DEPARTAMENTO DE NARIÑO

JHOANA LILI MORA CAICEDO

Trabajo de Práctica Empresarial presentado como requisito para optar al título de
Químico

Director

HUGO RUIZ ERASO
Ph. D. Suelos y Nutrición de Plantas

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2012

Las ideas y conclusiones aportadas por el presente trabajo de grado, son de responsabilidad exclusiva del autor.

Artículo 1° del acuerdo No. 324 del 11 de octubre de 1966, emanado por el Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.

Nota de Aceptación:

Ph. D. HUGO RUIZ ERASO

JORGE VÉLEZ LOZANO

DAVID ARTURO

San Juan de Pasto, Noviembre 2012

AGRADECIMIENTOS

A Dios Padre Todopoderoso por tomar mi mano en cada uno de los pasos de mi vida y por todas las bendiciones recibidas.

A mi familia, por todo su amor y apoyo incondicional.

Infinitas gracias al Doctor Hugo Ruiz, por la dirección, apoyo y orientación en el desarrollo de este trabajo de grado.

A la jefatura de Laboratorios Especializados, por la financiación y colaboración para el desarrollo de este trabajo.

A María del Rosario Carreño, por su colaboración y orientación en el Laboratorio de Suelos de la Universidad de Nariño.

A David Arturo Perdomo, por su colaboración durante el desarrollo de este trabajo.

A los profesores del Departamento de Química por todas sus enseñanzas.

DEDICATORIA

A mi madre, el ser más maravilloso que Dios me regalo, para que este trabajo sea una retribución a su sacrificio, amor y comprensión.

A mi hijo Juan Sebastián, el motor de mi vida, la luz de mis ojos y la razón de mi existir.

A mi esposo Juan Pablo por todo su amor y comprensión.

A los ángeles que me cuidan y protegen desde el cielo, mis abuelitos y mi gran amigo Michael Gómez Ortiz quien me dio la fortaleza para terminar otra página más de nuestro Libro del Éxito.

RESUMEN

El fósforo (P) es un nutriente de baja movilidad en los suelos lo cual incide en la baja disponibilidad de este macronutriente para las plantas afectando negativamente el crecimiento vegetal. Siendo este elemento fundamental para el desarrollo y productividad de los cultivos es necesario realizar grandes aplicaciones de fertilizante fosforado para compensar dichas deficiencias. Debido a la variabilidad en la evaluación de la disponibilidad de P en el suelo, se realizó este trabajo con el objetivo de comparar los métodos de extracción de P del suelo Bray & Kurtz No. 2 y Mehlich 1, que son metodologías de extracción empleadas ampliamente en América.

Se seleccionaron 9 muestras de suelos de dos regiones de Nariño que se clasificaron en diferentes poblaciones de acuerdo al contenido bajo (nivel I), medio (nivel II) y alto (nivel III) de P-residual. Para cada población se determinó el P-disponible con los dos métodos de extracción realizando 5 ensayos por muestra buscando establecer cual método con relación a la población clasificada obtenía la mejor extracción.

El método estadístico utilizado fue un factorial 2x3 donde el factor A corresponde a los métodos y el factor B son los niveles de fósforo o poblaciones. Los resultados mostraron que en el nivel I, ambos métodos extraen cantidades similares de fósforo disponible. En el nivel II, el método de Bray & Kurtz No. 2 es el que realiza una mayor extracción del nutriente; mientras que en el nivel III, Mehlich 1 es el método de mayor eficiencia.

En la validación se encontró que el método Mehlich 1 es el que presenta una mayor linealidad, coeficiente de correlación, sensibilidad y es el más exacto en términos de porcentaje de error.

Palabras Claves. P-disponible, P-residual, Bray & Kurtz No. 2, Mehlich 1.

ABSTRACT

Phosphorus (P) is a low-nutrient mobility in soils, which affects the low availability of this macronutrient for plants negatively affect plant growth. This being fundamental to the development and productivity of major crops is required phosphorus fertilizer applications to compensate for these deficiencies. Because of the variability in the assessment of the availability of P in soil, this study was performed in order to compare the extraction methods of soil P Bray & Kurtz No. 2 and Mehlich 1, which are widely used extraction methodologies in America.

Nine soil samples were selected from two regions of Nariño that different populations were classified according to low content (level I), medium (level II) and high (level III) of P-residual. For each population was determined the P-available with both extraction methods performing five tests per sample of each population seeking to establish which method relative to the population classified got the better extraction.

The statistical method used was a 2x3 factorial which factor A corresponds to the methods and factor B levels of phosphorus or populations. The results showed that at the level I, both methods extract similar amounts of available phosphorus. At Level II, the method of Bray & Kurtz No. 2 is performing better nutrient extraction, while at level III, Mehlich 1 is the most efficient method.

In the validation was found that the Mehlich 1 is the method which has a higher linearity, correlation coefficient, sensitivity and more accurate in terms of percentage of error.

Keywords. Available P, P-residual, Bray & Kurtz No. 2, Mehlich 1,

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	22
1. OBJETIVOS.....	25
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	25
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
2. MARCO REFERENCIAL.....	26
2.1 ANTECEDENTES.....	26
2.2. MARCO TEORICO.....	26
2.2.1 El suelo bajo el punto de vista Químico.....	26
2.2.1.1 Composición del suelo.....	27
2.2.2 La reacción del suelo o pH.....	29
2.2.2.1 El pH y la disponibilidad de nutrientes.....	30
2.2.3 Elementos Esenciales.....	31
2.2.4 Métodos de Extracción.....	32
2.2.4.1 Principios Químicos de los Extractantes.....	32
2.2.5.1 Dinámica del fosforo en el suelo. Factores Influyentes.....	36
2.2.5.2 Capacidad Máxima de Adsorción de Fosforo (CMAP).....	37
2.2.5.3 Definición de Fósforo Residual.....	37
2.2.5.4 Disponibilidad de Fosforo en el Suelo.....	38
2.2.5.5 Factores que afectan la disponibilidad de P.....	39
2.2.5.5.1 Factores ambientales que modifican la disponibilidad de P.....	40
2.2.5.6 Extracción de Fósforo.....	41
2.2.5.7 Estimación de P disponible y selección del mejor extractante.....	43
2.2.5.7.1 Disolución ácida.....	43
2.2.5.7.2 Sustitución aniónica.....	43
2.2.5.7.3 Complejación y precipitación de cationes combinados con fósforo.....	43
2.2.5.7.4 Hidrólisis de cationes combinados con fósforo.....	43
2.2.6 Método de Bray & Kurtz N° 2 para la Determinación de Fosforo Disponible en el Suelo.....	44
2.2.7 Método de Mehlich 1 para la Determinación de Fosforo Disponible en el Suelo.....	46
2.3.1 Estadística para Comparación de Métodos.....	48
2.3.1 Exactitud.....	48
2.3.2 Precisión.....	49
2.3.4 Sensibilidad.....	50
2.3.5 Limite de Detección.....	50

3. METODOLOGÍA	51
3.1 DETERMINACIÓN DEL SITIO DE RECOLECCIÓN	51
3.2 CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS DE SUELO	58
3.2.1 Determinación Potenciométrica del pH.....	58
3.2.2 Determinación de la Acidez Intercambiable (Al + H) en suelos con pH menor que 5,5.....	58
3.2.3 Determinación Colorimétrica de la Materia Orgánica.....	58
3.2.4 Determinación de la Humedad.....	58
3.2.5 Determinación de la Densidad Aparente	58
3.2.6 Determinación de la Textura	59
3.3 VALIDACION DE CURVA DE CALIBRACIÓN METODO BRAY & KURTZ N° 2	59
3.4 VALIDACION DE CURVA DE CALIBRACIÓN METODO MEHLICH 1	60
3.5 DETERMINACION DE FOSFORO RESIDUAL (P-rem)	60
3.6 MÉTODOS DE BRAY KURTZ N° 2	61
3.7 MÉTODO DE MEHLICH 1	62
3.8 PROCEDIMIENTO ESTADISTICO.....	62
Criterios de Aceptación.....	64
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
4.1 CARACTERIZACION DE LOS SUELOS	65
4.2 CAPACIDAD MÁXIMA DE ADSORCION DE FOSFORO (CMAP).....	66
4.3 DISPONIBILIDAD DE FOSFORO A LA PLANTA	68
4.4 EXPERIMENTOS DE VALIDACIÓN MÉTODO BRAY & KURTZ No. 2.....	70
4.4.1 Selección de la Longitud de Onda	70
4.4.2 Determinación del Rango de Trabajo y Linealidad	70
.....	73
4.4.3 Limite de Detección y Cuantificación	73
4.4.4 Sensibilidad del Método.....	74
4.4.5 Exactitud	75
4.4.6 Precisión (Expresada como %CV).....	79
4.4.6.1 Precisión de Muestras.....	80
4.4.7 Recuperación.....	81
4.5 EXPERIMENTOS DE VALIDACIÓN MÉTODO MEHLICH 1	82
4.5.1 Selección de la Longitud de Onda	82
4.5.2 Determinación del rango de Trabajo y linealidad	82
4.5.4 Sensibilidad del Método.....	85
4.5.5 Exactitud	86
4.5.6 Precisión (Expresada como %CV).....	89
4.4.6.1 Precisión de Muestras.....	90

4.5.7 Recuperación.....	91
4.6 ESTADISTICA DE COMPARACIÓN DE METODOS.	92
4.6.1 Comparación de Parámetros Estadísticos de Validación	93
RECOMENDACIONES.....	97
ANEXOS.....	103

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición centesimal media aproximada en volumen y peso de un suelo superficial franco.....	27
Tabla 2. Elementos químicos esenciales para las plantas.....	31
Tabla 3. Compuestos más comunes de fósforo en el suelo.....	33
Tabla 4. Extractantes más utilizados para determinar P disponible	43
Tabla 5. Ubicación geográfica de los suelos de investigación.....	49
Tabla 6. Actividades de validación.....	63
Tabla 7. Algunas propiedades químicas de los suelos.....	64
Tabla 8. Resultados de análisis granulométricos. Método Bouyucos.....	66
Tabla 10. Poder de Fijación de P	67
Tabla 11. Disponibilidad de P de acuerdo al nivel poblacional.....	68
Tabla 12. Parámetros de Validación Curva de calibración Método Bray & Kurtz No.2.....	71
Tabla 13. Señal ruido del blanco para LD y LC.....	72
Tabla 14. Datos de cada curva de calibración construida en la validación del método Bray & Kurtz No. 2.....	73
Tabla 15. Datos Obtenidos para el Estándar bajo en la Validación del Método Bray y Kurtz No. 2.....	74
Tabla 16. Resumen Estadístico para Estándar Bajo.....	74
Tabla 17. Datos Obtenidos para el Estándar Medio en la Validación del Método Bray & Kurtz No. 2.....	75
Tabla 18. Resumen Estadístico para Estándar Medio	76
Tabla 19. Datos Obtenidos para el Estándar Alto en la Validación del Método Bray y Kurtz No. 2.....	76
Tabla 20. Resumen Estadístico para Estándar Alto.....	77
Tabla 21. Precisión de Patrones en términos de %CV.....	78
Tabla 22. Datos obtenidos para una muestra del Nivel Poblacional I observado a partir de la determinación de Prem.....	78
Tabla 23. Datos obtenidos para una muestra del Nivel Poblacional II observado a partir de la determinación de Prem.....	78
Tabla 24. Datos obtenidos para una muestra del Nivel Poblacional III observado a partir de la determinación de Prem.....	79
Tabla 25. Datos de % Recuperación encontrados en la validación del método Bray & Kurtz No. 2.....	79
Tabla 26. Parámetros de Validación Curva de calibración Mehlich 1.....	82

Tabla 27. Señal ruido del blanco para LD y LC	82
Tabla 28. Datos de cada curva de calibración construida en la validación del método Mehlich 1.....	83
Tabla 29. Datos Obtenidos para el Estándar bajo en la Validación del Método Mehlich 1.....	84
Tabla 30. Resumen Estadístico para Estándar Bajo.....	84
Tabla 31. Datos Obtenidos para el Estándar Medio en la Validación del Método Mehlich 1.....	85
Tabla 32. Resumen Estadístico para Estándar Medio	85
Tabla 33. Datos Obtenidos para el Estándar Alto en la Validación del Método Mehlich 1.....	86
Tabla 34. Resumen Estadístico para Estándar Medio.....	86
Tabla 35. Precisión de Patrones en términos de %CV.....	87
Tabla 36. Datos de P disponible para una muestra del Nivel Poblacional I observado a partir de la determinación de Prem. Método Mehlich.....	87
Tabla 37. Datos de P disponible para una muestra del Nivel Poblacional II observado a partir de la determinación de Prem. Método Mehlich.....	88
Tabla 38. Datos de P disponible para una muestra del Nivel Poblacional III observado a partir de la determinación de Prem. Método Mehlich.....	88
Tabla 39. Datos de % Recuperación encontrados en la validación del método Mehlich 1.....	89
Tabla 40. Comparación de Parámetros de Validación	91

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Fases y Componentes Fundamentales del Suelo	26
Figura 2. Disponibilidad de nutrientes en función del pH del suelo.....	29
Figura 3. Equilibrio de las distintas formas de fósforo en el suelo	35
Figura 4. Relación esquemática entre el P en solución, P lábil y no lábil.....	38
Figura 5. Ubicación de Sandoná y Buesaco en el Departamento de Nariño....	51
Figura 6. Sitio de muestreo El Ingenio – Sandoná.....	54
Figura 7. Finca Pejendino – Sandoná.....	54
Figura 8. El Balsal – Sandoná.....	55
Figura 9. Finca Pajajoy – Buesaco.....	55
Figura 10. Villa Moreno – Buesaco.....	56
Figura 11. Villa Hermosa – Sandoná.....	56
Figura 12. Espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer Lambda 11.....	59

LISTA DE GRÁFICOS

	pág.
Gráfico 1. Determinación de niveles poblacionales de acuerdo al Prem.....	66
Gráfico 2. Fósforo residual.....	67
Gráfico 3. Curva de Ringbom. Método Bray & Kurtz No. 2	69
Gráfico 4. Curva de Calibración. Método Bray & Kurtz No. 2	70
Gráfico 5. Gráfico de Residuos. Método Bray & Kurtz No. 2	71
Gráfico 6. Curva de Ringbom. Método Mehlich 1.....	80
Gráfico 7. Curva de Calibración. Método Mehlich 1.....	81
Gráfico 8. Gráfico de los residuales. Método Mehlich 1.....	82
Gráfico 9. Comparación de métodos.....	90

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Espectro UV-VIS. Método Bray Kurtz No. 2.....	101
Anexo B. ANOVA muestra del nivel poblacional I. Método BrayKurtz No. 2...	102
Anexo C. ANOVA muestra del nivel poblacional II. Método BrayKurtz No.	103
Anexo D. ANOVA muestra del nivel poblacional III. Método BrayKurtz No. 2...	104
Anexo E. Espectro UV-VIS. Método Mehlich1.....	105
Anexo F. ANOVA muestra del nivel poblacional I. Método Mehlich 1.....	106
Anexo G. ANOVA muestra del nivel poblacional II. Método Mehlich 1.....	107
Anexo H. ANOVA muestra del nivel poblacional III. Método Mehlich 1.....	108
Anexo I. Análisis Factorial en el programa estadístico SAS.....	109

GLOSARIO

Analito: El constituyente de interés en una muestra.

Blanco del método (BK): Muestra que sin contener analito pasa a través de todos los pasos del método.

Calibración: Proceso para asegurar que la señal de la medición dada por un equipo o instrumento es correcta.

Curva de calibración: Resultado de la estandarización que muestra gráficamente como la señal del método cambia respecto a la cantidad de analito.

Determinación: Análisis de una muestra que busca la identidad, la concentración o las propiedades del analito.

Estandarización: Proceso para establecer la relación entre la cantidad de analito y la señal del método.

Error, error sistemático, error aleatorio: Los errores analíticos que se cometen al efectuar los análisis pueden ser determinados o indeterminados. Los errores determinados o sistemáticos van en una sola dirección y se deben a fallos de instrumentos, personas o métodos; deben eliminarse o corregirse sus efectos, puesto que afectan la exactitud del método. Los errores indeterminados o aleatorios son de origen desconocido, actúan en ambas direcciones y determinan la variabilidad de los resultados o precisión del método.

Exactitud de una medición: Proximidad entre el resultado de una medición y el valor verdadero del mesurando.

Incertidumbre: Parámetro, asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mesurando.

Interferencias: Son perturbaciones que alteran una, varias o todas las etapas del proceso analítico y por consiguiente a los resultados analíticos, que se ven afectados por errores sistemáticos.

Intervalo de trabajo, rango: Diferencia en magnitud entre la mayor y menor concentración de analito que puede determinarse satisfactoriamente con adecuada linealidad, exactitud y precisión.

Límite de cuantificación: Es la menor cantidad de analito que puede ser determinada cuantitativamente con una incertidumbre asociada, para un nivel dado de confianza.

Límite de detección: Es la menor cantidad de analito que puede ser distinguida del ruido de fondo, para un nivel dado de confianza.

Linealidad: Capacidad del método para producir resultados proporcionales, directamente o mediante una transformación matemática, a la concentración del analito en las muestras, dentro de un determinado rango.

Matriz: Todos los constituyentes de una muestra a excepción del analito.

Mesurando: Magnitud particular sometida a medición.

Medición: Determinación experimental de una propiedad química o física del analito, usualmente producto de la comparación con un patrón trazable a un estándar definido y aceptado.

Método: Forma de analizar una muestra para un analito específico en una matriz específica.

Muestra: Parte del sistema que se somete a análisis.

Precisión: Indica el grado de concordancia entre los datos obtenidos para replicas de una misma muestra, aplicando el mismo procedimiento experimental bajo condiciones preestablecidas.

Prueba t: Prueba estadística para comparar dos medias y ver si su diferencia es suficientemente grande para explicar errores indeterminados.

Prueba f: Prueba estadística para comparar dos varianzas y ver si su diferencia es suficientemente grande para explicar errores indeterminados.

Recuperación: Es la capacidad que tiene un procedimiento analítico para determinar cuantitativamente una especie química que ha sido adicionada a una muestra, se expresa como (%R).

Regresión lineal: Técnica matemática para ajustar una ecuación, a una tendencia lineal, obtenida experimentalmente.

Relación señal-ruido. Ruido de fondo: En sistemas instrumentales es la señal residual o línea base registrada con concentración cero de analito, es decir, es la señal que proporciona un blanco. Matemáticamente suele expresarse como la desviación estándar de la respuesta de un cierto número de blancos.

Repetibilidad (de los resultados de las mediciones): Proximidad entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mesurando, realizadas bajo las mismas condiciones de medición. (Aplicación de un mismo procedimiento, a un mismo objeto, por el mismo operador, en intervalos cortos de tiempo, con el mismo equipamiento instrumental, en el mismo lugar).

Representatividad: Esta propiedad se refiere al buen muestreo. Se trata de encontrar una concordancia adecuada entre los resultados y el conjunto compuesto por la muestra, el objeto, el problema analítico y la necesidad económica, social, científica y técnica.

Reproducibilidad: Proximidad entre los resultados de mediciones de un mismo mesurando, realizadas bajo distintas condiciones de medición.

Residual: Es la diferencia entre el valor observado experimentalmente y el valor estimado en una recta de regresión o curva de calibración.

Revalidación: Repetición total o parcial de la validación de un método analítico debido a modificaciones en el propio método, equipos, muestras a analizar, etc. Con el objetivo de garantizar que los resultados continúen siendo confiables.

Robustez: Medida de la capacidad de un método analítico de permanecer inalterado ante pequeñas pero deliberadas variaciones en ciertos parámetros proporcionando idea de su fiabilidad o estabilidad durante su empleo de rutina.

Selectividad: Un método analítico se dice que es selectivo si es capaz de originar resultados que dependan exclusivamente del analito para su cuantificación. La selectividad está directamente relacionada con la exactitud.

Sensibilidad: Es una medida del factor de respuesta del instrumento como una función de la concentración. Normalmente se mide como la pendiente de la curva de calibración.

Sesgo: Error sistemático o determinado.

Técnica: Principio químico o físico que puede ser usado para analizar una muestra.

Validación: Confirmación mediante el suministro de evidencia objetiva de que se han cumplido los requisitos de un método de análisis para una utilización o aplicación específica prevista.

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

CMAP. Capacidad Máxima de Adsorción de Fosfatos

msnm. metros sobre el nivel del mar

P. Fósforo

Pi. Fósforo Inorgánico

Prem. Fósforo residual

SAS. Statistical Analysis System (Sistema de Análisis Estadístico)

INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista químico y agrícola el suelo puede considerarse como un sistema disperso constituido por tres fases: sólida, líquida y gaseosa, que constituye el soporte mecánico y, en parte el sustento de las plantas.

Según este concepto, el estudio del suelo debe dirigirse fundamentalmente hacia dos objetivos. Por una parte a considerar sus diversas propiedades, con referencia especial a la producción de plantas, es decir, un aspecto práctico o aplicado. Por otra, a su estudio científico, especialmente químico, para determinar la variación de su productividad y hallar los medios para su conservación y mejora.¹

De esta manera el análisis de suelo, a través de la toma de muestras y su posterior análisis químico permite determinar el nivel de disponibilidad de nutrientes y a partir de allí, a través del conocimiento de las necesidades de los cultivos, hacer planes de fertilización para lograr mejores rendimientos.

El suelo cuenta con una serie de elementos nutricionales denominados esenciales debido a que participan directamente en el metabolismo de la planta, su deficiencia o ausencia impide que la planta complete su ciclo vital, no pueden ser remplazados por ningún otro elemento y están directamente implicados en la nutrición de la planta, con independencia de sus posibles efectos en la corrección de condiciones desfavorables, químicas o microbiológicas, del medio externo.

Actualmente se ha demostrado y admitido que los elementos esenciales para el desarrollo de todas las plantas son dieciséis, y cuatro esenciales solo para algunas de ellas. Estos se clasifican en macronutrientes primarios (Nitrógeno, Fósforo y Potasio), macronutrientes secundarios (Calcio, Magnesio y Azufre) y micronutrientes como el Hierro, Manganeso, Cobre, Zinc, Boro, Molibdeno y Cloro.²

Dentro de estos elementos el fósforo es fundamental dada la importancia que tiene en la nutrición del cultivo, así como su complicada dinámica en el suelo. Ha sido uno de los elementos que más ha llamado la atención a los investigadores de suelos, razón por la cual se han generado una serie de estudios tendientes a determinar los factores que influyen en la disponibilidad del fósforo y su cuantificación.³

¹ NAVARRO, S. y NAVARRO, G. Química Agrícola. Segunda Edición. 2009. Disponible en: elagronomico.blogspot.com/.../quimica-agricola-g-navarro-garcia.html. [Consultado 26 Ago, 2010]

² SANCHEZ, J. Fertilidad del Suelo y Nutrición Mineral de Plantas. FERTITEC 2007. Disponible en: [www.fertitec.com//Fertilidad del Suelo y Nutrición.pdf](http://www.fertitec.com//Fertilidad%20del%20Suelo%20y%20Nutricion.pdf). [Consultado 28 Nov, 2011]

³ RAMIREZ, R. y MORALES, D. Comparación de Cuatro Métodos de Análisis del Fósforo del Suelo para Estimar el Requerimiento de P₂O₅ por el Tomate (*Lycopersicon Esculentum*). Centro Nacional De Investigaciones Agropecuarias. Venezuela, 1988. Disponible en: http://sian.inia.gob.ve/repositorio/revistas_ci/AgronomiaTropical/at3913/Arti/ramirez_r3.htm

El fósforo (P) es un nutriente de baja solubilidad y movilidad en los suelos que se encuentra generalmente en situaciones de deficiencia para el crecimiento vegetal, y sólo puede ser adicionado mediante la fertilización. Una de las formas de evaluar el grado de deficiencia y posteriormente diagnosticar la cantidad de P a agregar al suelo y aumentar su disponibilidad para el crecimiento vegetal, se realiza generalmente mediante soluciones extractantes que remueven del suelo una cierta cantidad de P, considerada asimilable por las plantas⁴. Existen varios métodos utilizados para evaluar el P disponible del suelo que varían en su formulación, mecanismos de remoción, relación suelo-solución extractante, tiempos de agitación, entre otros.^{5,6}

Para la determinación de los nutrimentos disponibles se utilizan diferentes soluciones extractoras y procedimientos analíticos según el tipo de suelo y el cultivo⁷. Por ejemplo, para el fósforo se usan soluciones diluidas de ácidos fuertes (HCl, H₂SO₄, HNO₃) a veces acompañadas de un ión acomplejante (HCl+NH₄F), ácidos débiles diluidos (ácido cítrico, ácido láctico, ácido acético, etc.), y soluciones alcalinas tamponadas, dentro de las cuales la más comúnmente usada es la que contiene NaHCO₃. Las formas de fosfato mineral, fosfatos de Ca, Fe y Al, están estrechamente relacionadas con la disponibilidad de este elemento y reaccionan en forma diferente con cada solución, por lo que es necesario conocer las formas predominantes de fosfatos en los suelos para seleccionar el extractante que podría reflejar mejor el P disponible en determinado grupo de suelos.⁸

Es así como, la génesis del suelo y sus diversas características químicas y físicas debido a su heterogeneidad no han permitido la adopción de un método universal de extracción, de ahí la necesidad de validar los métodos analíticos con respecto a la producción de un cultivo en condiciones de campo.

Los Laboratorios Especializados de la Universidad de Nariño cuentan con un laboratorio para el análisis de muestras de suelo con fines de fertilidad. Dentro de los diferentes parámetros analizados se determina el contenido de fósforo disponible debido a su papel primordial como elemento nutritivo para la planta ya que después del nitrógeno es el macronutriente que en mayor medida limita el rendimiento de los cultivos.

Dada la importancia de confirmar que las metodologías usadas en los análisis rutinarios pueden aplicarse adecuadamente, se hace necesario garantizar la

⁴VARGAS, M.; BERTSCH, F. y CORDERO, A. Comparación de Métodos de Extracción de Fosforo, Potasio, Calcio y Magnesio Disponible en Vertisoles de Guanacaste, Costa Rica. *Agronomía Costarricense* 16 (1).1992, pág.11-15.

⁵LARSEN, S. Phosphorus: a limiting factors in future food production. *Netherlands Journal of Cultural Science*, Wageningen, v.22. 1974, pág. 270-274.

⁶CABALA-ROSAND, P. y SANTANA, M. Disponibilidade e diagnose de fósforo pela análise química do solo com referencia ao Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.7, n.2. 1983, pág.109-118

⁷SILVA, F.C. Avaliação da disponibilidade de fósforo, por diversos extratores, em solos cultivados com cana-de-açúcar (*Saccharum*spp).Piracicaba: USP-ESALQ, 1991, pág. 165.

⁸VARGAS et. al. Op. cit., pág. 115

confiabilidad de las medidas en términos de precisión y exactitud para así asegurar que los datos obtenidos sean de alta calidad y por tanto el resultado de emplear metodologías analíticas seguras, reproducibles y adecuadas para la finalidad a la cual se han destinado, es decir, satisfacer las necesidades de los agricultores⁹

En este sentido el presente trabajo tiene por objeto comparar los métodos de extracción de fósforo disponible denominados Bray & Kurtz N° 2 y Mehlich 1 en muestras de suelo con contenidos bajos, medios y altos, para determinar la eficiencia y confiabilidad mediante la determinación de parámetros como límite de cuantificación, linealidad, exactitud, precisión, sensibilidad y porcentaje de recuperación.

⁹GARCIA, J. y BALLESTEROS, M. Evaluación de Parámetros de Calidad. Universidad Nacional de Colombia. Colombia, 2005. Disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-28042006000100008. [Consultado 12 Dic, 2010]

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar los métodos Bray & Kurtz 2 y Mehlich 1 para la extracción de fósforo disponible en suelos de dos localidades del Departamento de Nariño.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Relacionar la extracción de fósforo disponible y el grado de tamponamiento del suelo por medio de la determinación del fósforo residual (Prem).

Comparar los métodos Bray y Kurtz N° 2 y Mehlich 1 para la cuantificación de fósforo disponible en suelo

Establecer la eficiencia de extracción de los métodos Bray y Kurtz N° 2 y Mehlich 1 en suelos con diferente contenido de fósforo disponible y diferentes grados de tamponamiento.

2. MARCO REFERENCIAL

2.1 ANTECEDENTES

A nivel nacional se han realizado estudios químicos sobre análisis de suelos y sobre la disponibilidad de fósforo para las plantas, entre los que se encuentra la evaluación de los parámetros de calidad para la determinación de fósforo disponible mediante la comparación de dos métodos colorimétricos correspondientes a la reacción con ácido cloromolibdico y cloruro estannoso y mediante la formación de un complejo azul, producto de la reducción del ácido molibdofosfórico obtenido mediante ácido ascórbico más tartrato de antimonio y potasio. Se determinó que el segundo método permite cuantificar un mayor contenido de P disponible y de mayor sensibilidad al obtener un LD de 0.0035 mg/Kg y un LC de 0.012 mg/Kg a una longitud de onda de máxima absorción de 890nm.¹⁰

También se han realizado diversos estudios sobre la disponibilidad de fósforo en diversos suelos, tanto a nivel nacional como internacional.¹¹ Existen publicaciones sobre la eficiencia de extracción de diversas soluciones como Bray, Olsen, Morgan y Mehlich 1 en la evaluación de fósforo disponible siendo la última la de mayor estimación de P.¹² De acuerdo a otros autores¹³ el método de Mehlich 1 está entre los métodos de extracción de carácter ácido que presenta mayores ventajas por su fácil aplicación y porque permite obtener extractos limpios que decantan fácilmente, eliminando la filtración de suelos en suspensión.

2.2. MARCO TEORICO

2.2.1 El suelo bajo el punto de vista Químico.

El término suelo, que 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 las plantas crecen.¹⁴ En términos químico y agrícola puede considerarse como un sistema abierto, dinámico, constituido por tres fases. La fase sólida está formada por los componentes inorgánicos y los orgánicos, que dejan un espacio de huecos (poros, cámaras, galerías, grietas, y otros) en el que se hayan las fases líquida y

¹⁰GARCIA, J. y BALLESTEROS, M. *Ibíd.*, 2005.

¹¹SANTOS, J.; FONSECA, H. y CANTARUTTI, R. Níveis Críticos de Fósforo no Solo e na Planta para gramíneas forrageiras tropicais, em diferentesidades. R. Bras. Ci. Solo, 26. 2002, pág. 174

¹²ANGHINONI, I. y BOHNEN, H. Avaliação da disponibilidade do fósforo para os solos do Rio Grande do Sul. Agronomia Sul riograndense, Porto Alegre, v.10, n.1. 1974, pág.127-336.

¹³RAIJ, B. y UAGGIO, J.A. Método de análise de solo para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agronômico. 1983, pág.31.

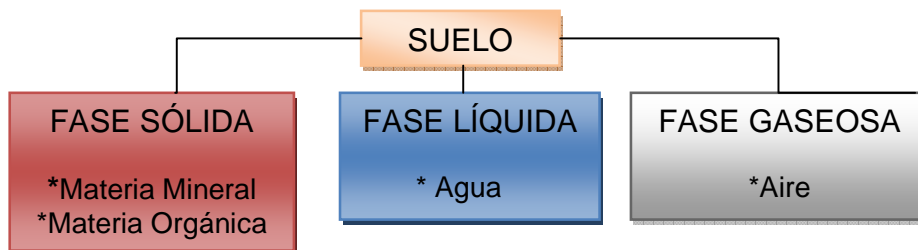
¹⁴CASTILLO, J. El Suelo Bajo el Punto de Vista Agrícola. Agroforestería. Marzo, 2011. Disponible en: <http://agroforesteria.wordpress.com/2011/03/02/el-suelo-bajo-un-punto-de-vista-agricola>. [Consultado 10 Mar, 2011]

gaseosa (principalmente oxígeno y dióxido de carbono). El volumen de poros está ocupado principalmente por agua que puede llevar iones y sustancias en solución o suspensión, por aire y por las raíces y organismos que viven en el suelo. Todos estos elementos le dan sus propiedades físicas y químicas.¹⁵

2.2.1.1 Composición del suelo. El suelo, entre otras funciones sirve de soporte a las raíces de las plantas y provee a éstas de las sustancias necesarias para su alimentación.¹⁶

Si se considera el suelo en su conjunto como un sistema disperso, constituido por tres fases, (sólida, líquida y gaseosa) se pueden distinguir en él cuatro grandes componentes: materia mineral, materia orgánica, agua y aire, íntimamente ligados, mezclados entre sí y originando un medio ideal para el crecimiento de las plantas.

Figura 1. Fases y Componentes Fundamentales del Suelo



Fuente: Esta investigación

La composición de los citados componentes, como es lógico puede variar con el tiempo y de un lugar a otro. Y dentro de ellos, el volumen de agua y el de aire guardan una relación inversamente proporcional entre sí, ya que al eliminarse el agua por drenaje, evaporación o crecimiento de la planta, el espacio poroso que estaba ocupado por ella es llenado de nuevo por aire. Pero de forma aproximada, y considerando un suelo superficial, bien equilibrado, se puede situar dentro de los valores reflejados en la tabla 1

De estas tres fases, la sólida posee una mayor estabilidad, menor capacidad de variación y puede servir, en términos generales, para la caracterización del suelo. La fase líquida, y aún más la gaseosa, tienen fluctuaciones grandes y bruscas y no sirven para ese objeto, lo que no significa que no sean importantes.

¹⁵ Análisis de Suelo. Disponible en: www.infoagro.com. 2008. [Consultado 20 Sep, 2010]

¹⁶ CARRILLO PACHON, F. Guía para el Servicio Nacional de Suelos. Programa de Agronomía, Centro Nacional de Investigaciones de café. Colombia. 1997, pág. 15

Tabla 1. Composición centesimal media aproximada en volumen y peso de un suelo superficial franco¹⁷

Componente del suelo	% Volumen	% Peso
Materia mineral	45	81
Materia Orgánica	5	2
Agua	25	17
Aire	25	-

La fase sólida mineral es una mezcla de materiales que se diferencian entre sí en su composición y en sus propiedades. Estas características están íntimamente relacionadas con su tamaño.

Existen partículas más o menos gruesas que tienen una analogía casi total con el material original de donde proceden; se caracterizan por su escasa actividad físico-química y constituyen las llamadas fracciones gruesas: piedras, gravas y arenas. Otras han sufrido una mayor transformación e incluso no se puede reconocer su parentesco con el material originario; son partículas con una mayor actividad, de menor tamaño y constituyen las fracciones finas, limos y arcillas.

La materia orgánica del suelo constituye sólo una pequeña parte de la fase sólida, pero desempeña una gran función, no solo en la mejora de las propiedades físicas y químicas del suelo, sino también en lo que respecta al desarrollo de los cultivos. Representa todas las sustancias de origen animal y vegetal que se acumulan o aplican a los suelos, independientemente de la fase de descomposición.

Así, el término materia orgánica comprende no solo la fracción del suelo sumamente descompuesta, oscura y de naturaleza coloidal conocida como humus, sino también otros materiales como raíces y parte aérea de las plantas, cuerpos de microorganismos, gusanos, insectos y otros animales, que se depositan normalmente en el suelo y contribuyen a incrementar su fertilidad.

La fase líquida del suelo está constituida por el agua que queda retenida dentro de los poros con distinta intensidad, según la cantidad presente y el tamaño de los poros. Desempeña una gran función, no solo en la formación, erosión y estabilidad estructural del suelo, sino también por los efectos directos que ejerce sobre las plantas y organismos que en él habitan. Para la planta concretamente, el agua tiene cuatro funciones básicas: es el mayor constituyente del protoplasma (85-95%), es esencial para la fotosíntesis, es el disolvente en el cual los nutrientes se mueven a través de ella, y es la que proporciona la turgidez necesaria para mantenerla en condiciones apropiadas para la recepción de la luz solar.

¹⁷ NAVARRO. Op. cit. Pág. 48

La tercera fase del suelo, considerado este como un sistema disperso, es la fase gaseosa, constituida por lo que se conoce como atmosfera o aire del suelo. En ella, el oxígeno que entra en su composición es indispensable para la respiración de las raíces de las plantas, y por tanto para adquirir un desarrollo correcto. Si el suelo tiene una pobre aireación, la absorción de agua y nutrientes por la planta queda notablemente disminuida, con la consiguiente repercusión en su producción, incluso en suelos bien abastecidos de elementos nutrientes asimilables.

2.2.2 La reacción del suelo o pH

La reacción de un suelo hace referencia al grado de acidez o basicidad del mismo y generalmente se expresa por medio de un valor de pH del sistema suelo-agua.¹⁸ Las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo están influenciadas por la acidez o basicidad del medio, que a su vez condicionan el uso agronómico del suelo. Así, la mayoría de las plantas prefieren rangos de pH de 5,5 a 7,5, pero algunas especies prefieren suelos ácidos o alcalinos. Sin embargo, cada planta necesita un rango específico de pH, en el cual poder expresar mejor su potencialidad de crecimiento.

Del pH también dependen los procesos de humificación. En función del pH se producen distintos tipos de materia orgánica del suelo y propiedades que influyen directamente sobre el crecimiento vegetal como el movimiento y disponibilidad de los nutrientes o los procesos de intercambio catiónico.

El pH influye sobre la movilidad de los diferentes elementos del suelo: en unos casos disminuirá la solubilidad, con lo que las plantas no podrán absorberlos; en otros el aumento de la solubilidad debida al pH, hará que para determinados elementos sea máxima (por ejemplo, cuando hay mucha acidez se solubiliza enormemente el aluminio pudiendo alcanzarse niveles tóxicos). Cada planta necesita elementos en diferentes cantidades y esta es la razón por la que cada planta requiere un rango particular de pH para optimizar su crecimiento. Por ejemplo, el hierro, el cobre y el manganeso no son solubles en un medio alcalino.

Esto significa que las plantas que necesiten estos elementos deberían teóricamente estar en un tipo de suelo ácido. El nitrógeno, el fósforo, el potasio y el azufre, por otro lado, están disponibles en un rango de pH cercano a la neutralidad.¹⁹

La medida del pH del suelo en agua es una determinación sencilla, pero de gran valor, pues sirve como criterio para decidir la necesidad de otros análisis y las técnicas a utilizar. Sin embargo, también se puede medir el pH en KCl que, junto

¹⁸ Análisis de Suelo. Op. cit., 2008

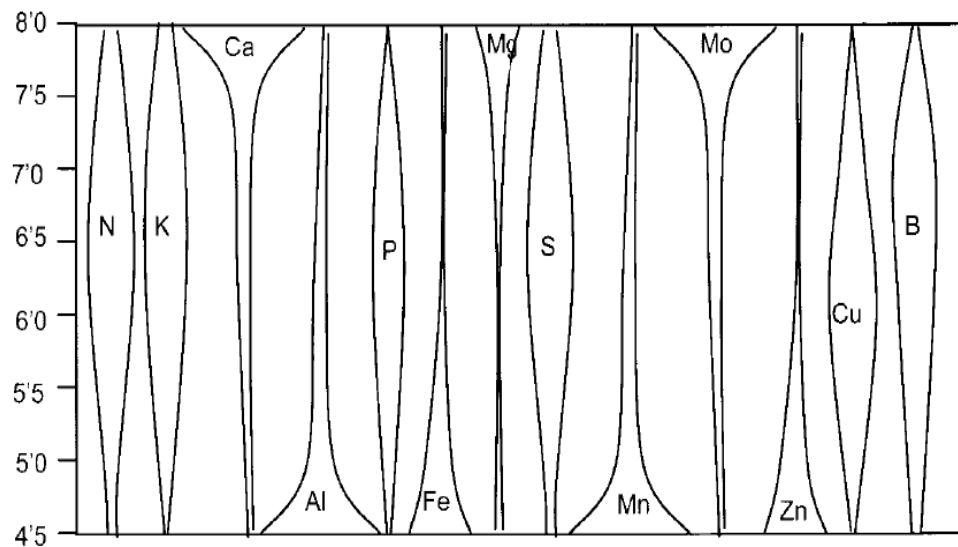
¹⁹ LOTTI, G. y GALOPPINI, C. 1986. Análisis químico agrario. Ed. Alambra. Madrid. 1998, pág. 440

con el pH en agua, da una idea del grado de saturación del complejo de cambio; el pH en NaF es útil para detectar la presencia de compuestos amorfos en posibles horizontes andisoles.

2.2.2.1 El pH y la disponibilidad de nutrientes

La relación general entre el pH del suelo y la disponibilidad de los elementos esenciales se muestra en la figura 2.

Figura 2. Disponibilidad de nutrientes en función del pH del suelo.²⁰



Los puntos más interesantes a resaltar al considerarlas relaciones expuestas son:

- ✚ La solubilidad de las sales amónicas y nítricas es elevada en todo el intervalo de pH que puede presentar el suelo.
- ✚ La disponibilidad del fósforo disminuye a pH inferior a 6.5, debido a que el hierro y el aluminio se encuentran tanto más solubilizados cuanto menor es el pH, y provocan la precipitación del fósforo como fosfatos insolubles. A pH = 6.5, las cantidades de hierro y aluminio solubles son muy pequeñas, con lo que la precipitación se reduce. Entre 6.5 y 7, la utilización del fósforo es máxima. A pH superior a 7.5, el calcio provoca su precipitación. Por encima de 8.5, el exceso de sales sódicas contribuya a su solubilización.

²⁰FOLLET, R. H.; MURPHY, L. S. y DONAHUE, R. L. Fertilizers and soils amendments. Ed. Prentice Hall. Londres. 1981, pág. 133

- ✚ El calcio y el magnesio son más asimilables a valores de pH elevados. La acidez alta provoca su lixiviación, y ello justifica su menor disponibilidad en estas condiciones.
- ✚ El hierro, manganeso, cobre y cinc, son altamente disponibles a pH inferior a 5. Al aumentar el pH tienden a insolubilizarse bajo la forma de hidróxidos, de tal forma que en la zona alcalina sus posibilidades de utilización son extremadamente escasas.

2.2.3 Elementos Esenciales

En 1939 se establecieron algunos criterios que permitieron determinar cuándo un elemento podía considerarse esencial, fueron propuestos por D. I. Arnon y P. S. Stout, y son los siguientes:²¹

Un elemento no puede considerarse como esencial al menos que su ausencia haga imposible completar las etapas vegetativas o reproductivas de su ciclo vital.

- a. La deficiencia ha de ser específica del elemento en cuestión y, sólo puede ser evitada o corregida mediante suministro de aquel.
- b. El elemento ha de estar directamente implicado en la nutrición de la planta, con independencia de sus posibles efectos en la corrección de condiciones desfavorables, químicas o microbiológicas, del medio externo.

Aunque estos criterios han sido aceptados como válidos y plenamente aplicados a todos los seres vivos, algunos investigadores consideran que el segundo criterio no es totalmente correcto, por ejemplo el cloro, elemento reconocido como esencial para el crecimiento de los vegetales superiores puede ser sustituido, en parte, por el bromo sin que el desarrollo normal de la planta se vea alterado.

Los elementos esenciales para el desarrollo de todas las plantas son 16, y 4 esenciales solo para algunas. Todos ellos desempeñan funciones muy importantes en la vida de la planta y, cuando están presentes en cantidades insuficientes, pueden producir en ella graves alteraciones y reducir notablemente el crecimiento.²²

En la tabla 2 se clasifican según sus fuentes, su total o parcial esencialidad, y según la magnitud de su utilización por la planta.

²¹ROCA FERNANDEZ, A. I. Elementos del Suelo Esenciales para las Plantas. Departamento de Producción Animal Centro de Investigaciones Agrarias de Mabegondo. Disponible en: http://www.infoagro.com/abonos/elementos_suelo_esenciales_plantas.htm. [Consultado 16 Feb, 2011]

²²NAVARRO. Op. cit., Pág. 141

Tabla 2. Elementos químicos esenciales para las plantas²³

NUTRIENTES ESENCIALES PARA LAS PLANTAS			
PARA TODAS		PARA ALGUNAS	
En cantidades relativamente grandes		En cantidades relativamente pequeñas	En cantidades relativamente pequeñas
Extraídos por lo general del aire, en forma de CO ₂ , o del agua del suelo.	De los sólidos del suelo	De los sólidos del suelo	De los sólidos del suelo
1. Carbono 2. Hidrogeno 3. Oxigeno	4. Nitrógeno 5. Fosforo 6. Potasio 7. Calcio 8. Magnesio 9. Azufre	10. Hierro 11. Manganeseo 12. Boro 13. Molibdeno 14. Cobre 15. Cinc 16. Cloro	17. Sodio 18. Silicio 19. Cobalto 20. Vanadio

De los dieciséis elementos esenciales para todas las plantas obtenidos del suelo, seis son requeridos relativamente en grandes cantidades: nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, calcio y magnesio, y se designan con el nombre de Macronutrientes o elementos primarios. Los otros elementos como el hierro, manganeso, cobre, cinc, boro, molibdeno y cloro, son utilizados por las plantas superiores en muy pequeñas cantidades y, en consecuencia son llamados Micronutrientes u oligoelementos.

2.2.4 Métodos de Extracción

Los métodos químicos para evaluar la fertilidad del suelo suelen ser sencillos, relativamente exactos, precisos y económicos; estas son las características que se buscan de una metodología, puesto que con ellas, se analizan gran cantidad de muestras rápida y rutinariamente. Los resultados de los análisis de suelo son agrupados en categorías de alto, medio y bajo, dependiendo del grado de respuesta relativa a la fertilización. Para el caso de P, estas categorías pueden ser mayores de 40ppm, entre 40 y 20 ppm y menores de 20 ppm.²⁴

2.2.4.1 Principios Químicos de los Extractantes

El análisis químico de suelos tiene tres propósitos:

- ✚ Agrupar los suelos en clases en cuanto a su fertilidad

²³ Navarro, Ibíd. 2009

²⁴ UNIGARRO, A. Diagnostico Químico de la Fertilidad del Suelo. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. 1999, pág. 9

- ✚ Predecir la fertilidad de respuesta de un cultivo a la aplicación de fertilizantes
- ✚ Recomendar una cantidad de fertilizante que debe ser aplicada al suelo

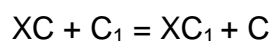
Para lograr lo anterior, el extractante químico utilizado en el análisis debe tener las siguientes características:

- ✚ Extraer todo o parte de la forma disponible del nutriente en diferentes suelos.
- ✚ Medir con relativa precisión, exactitud y rapidez la cantidad extraída.
- ✚ Correlacionar la respuesta del cultivo con la cantidad extraída en diferentes suelos y en varias condiciones.

Los extractantes químicos pueden ser: el agua o soluciones acuosas, formadas por uno o varios ácidos, por ácidos y sales, por sales, por bases, etc. Las soluciones extractoras más utilizadas en el análisis de suelo con fines de fertilidad se pueden agregar en la forma siguiente:

- Agua desionizada
- Soluciones diluidas de ácidos fuertes: los ácidos usados más frecuentemente son: HCl, HNO₃ y H₂SO₄. Las concentraciones varían desde 0.002N hasta 1.0N aproximadamente. El pH de estas soluciones están en un rango de 1 y 3.
- Soluciones diluidas de ácidos fuertes más un ion formador de complejos.

El fundamento químico de la extracción se basa en que los cationes que están balanceando las cargas de los coloides, sufren un intercambio estequiométrico, reversible y rápido con cationes de una solución que se coloque en contacto. Aunque existen algunas situaciones en las que unos cationes son retenidos específicamente y no es posible intercambiarlos. Este intercambio se puede expresar como una reacción de acción de masas:



Donde X representa el coloide del suelo que tiene las cargas negativas, C representa a todos los cationes que retienen el coloide y C₁ es el catión índice en la solución extractora utilizada para desplazar a C del coloide.

Debido al carácter reversible de la reacción, las reacciones de intercambio catiónico cumplen el principio de Le-chatelier, se pueden desplazar a la izquierda o a la derecha según se manipulen los productos o reactivos. En la práctica se busca que la reacción se desplace a la derecha, para lo cual se utiliza una alta concentración del catión índice.²⁵

²⁵UNIGARRO. *Ibid.*, Pág. 13

2.2.5 El Fósforo

El fósforo en el suelo se encuentra en dos formas: como fósforo orgánico en forma de ésteres del ácido fosfórico que son moléculas complejas componentes de la materia orgánica; y como fósforo inorgánico (Pi) formando parte de las apatitas (fluorapatitas en mayor cantidad, hidroxiapatitas y cloroapatitas), en forma ocluida (combinado con otros compuestos de forma insoluble), en forma lábil (absorbido por las arcillas) o en la solución del suelo en forma de ortofosfatos primarios ($H_2PO_4^-$) y ortofosfatos secundarios (HPO_4^{2-}), las cuales son las formas asimilables por las plantas.

La fracción orgánica representa entre el 20 y 60% del fósforo total del suelo. Cuanto mayor es el tenor de materia orgánica de los suelos, mayor es la acumulación y mineralización de las formas orgánicas, las cuales pueden incrementar el suministro de este nutriente a las plantas.

Son muy numerosos los compuestos inorgánicos que se encuentran en los suelos, pero la mayor parte pueden clasificarse en dos grandes grupos: primero, los que contienen calcio; y segundo, los que contienen hierro y aluminio. Los primeros son los que verdaderamente predominan y los que, bajo el punto de vista agronómico, tienen mayor importancia. En la tabla 3 se expone una relación de los más comunes en cada grupo.

Tabla 3. Compuestos más comunes de fósforo en el suelo²⁶

COMPUESTOS QUE CONTIENE CALCIO	COMPUESTOS QUE CONTIENEN HIERRO Y ALUMINIO
Flúor apatito: $(PO_4)_2Ca_3.F_2Ca$	Variscita: $PO_4Al.2H_2O$
Carbonato apatito: $(PO_4)_2Ca_3.CO_3Ca$	Stremgita: $PO_4Fe.2H_2O$
Hidroxi-apatito: $(PO_4)_2Ca_3.Ca(OH)_2$	Vivianita: $(PO_4)_2Fe_3.8H_2O$
Oxi-apatito: $(PO_4)_2Ca_3.CaO$	Dufrenita: $PO_4Fe_2(OH)_3$
Fosfato tricálcico: $(PO_4)_2Ca_3$	Wavellita: $(PO_4)_2Al_3(OH)_3.5H_2O$
Fosfato bicálcico: $PO_4HCa.2H_2O$	Taranakita: $(PO_4)_8H_6Al_5K_3.18H_2O$
Fosfato monocálcico: $(PO_4H_2)_2Ca.H_2O$	

Entre los fosfatos de calcio, el flúor-apatito es el más insoluble del grupo y, por consiguiente, el que contiene el fósforo en forma menos aprovechable. Sólo los fosfatos mono y dicálcico son fácilmente asimilables por las plantas; pero excepto en suelos recientemente fertilizados, estos compuestos están presentes en cantidades extremadamente pequeñas, ya que con facilidad se transforman en compuestos más insolubles.

²⁶ NAVARRO, S. Op cit. 2009

Los fosfatos de hierro y aluminio son fosfatos hidroxilados, extremadamente insolubles y muy estables en suelos ácidos. Es posible que estos fosfatos aparezcan en muchos suelos en forma de películas de pequeño grosor, retenidas en la superficie de los cristales de arcilla.

Desde el punto de vista edafológico interesa clasificar el fósforo inorgánico de acuerdo a su disponibilidad mediata o inmediata para las plantas en: fósforo soluble, intercambiable e insoluble.

- ❖ **FÓSFORO SOLUBLE:** son las formas aprovechables para las plantas en forma inmediata, es decir son fosfatos en la solución del suelo. Su concentración es muy débil y fluctúa entre 0,2 y 0,5 mg/L, o sea 200 a 400 g/ha en 30 centímetros de espesor. En suelos muy ricos la concentración puede llegar hasta 1ppm y en suelos pobres a 0,1ppm. Generalmente es una concentración constante y permanece así aunque varíe la relación suelo-agua. Para que los cultivos se abastezcan convenientemente es necesario que ocurra una renovación del fósforo en solución. El equilibrio entre las distintas formas fosfatadas es lo que asegura la nutrición de los vegetales. Las formas solubles de fósforo en el suelo son los fosfatos diácidos (H_2PO_4^-) y monoácidos (HPO_4^{2-}). La concentración de los iones fosfatos en solución está relacionada con el pH de la misma. El ion H_2PO_4^- es favorecido por los pH bajos, mientras que el ion HPO_4^{2-} por los pH más altos.
- ❖ **FÓSFORO INTERCAMBIABLE:** es también llamado fósforo lábil o adsorbido, y su disponibilidad es más lenta que el anterior. La adsorción de fosfatos, como en general toda adsorción aniónica en el suelo, es un fenómeno que depende del pH. A pH ácidos aumentan las cargas positivas de los coloides y por ende, aumenta la adsorción. Estos iones forman parte del enjambre de iones que rodean a las partículas coloidales y están en constante movimiento. Representan del 15 al 30% del fósforo inorgánico, lo que significa 800 a 2500 kg de P_2O_5 / ha. Este fósforo lábil puede estar adsorbido directamente por los bordes de las arcillas o por uniones que usan al calcio como puente (en las arcillas de tipo 2:1). También puede estar adsorbido por los óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio, que tienen un poder de fijación mucho mayor que el de las arcillas.
- ❖ **FÓSFORO INSOLUBLE:** es el que está formando parte de los minerales primarios y secundarios, y constituye la gran reserva de fósforo inorgánico en el suelo. La insolubilización se puede deber a la precipitación como fosfatos cálcicos en medio alcalino, o como fosfatos de hierro y aluminio en medio ácido. Tanto en suelos ácidos como alcalinos, el fósforo tiende a sufrir una cadena de reacciones que producen compuestos fosforados de baja solubilidad. Por lo tanto, durante el largo tiempo que el fósforo permanece en el suelo, las formas menos solubles, y por ende las menos

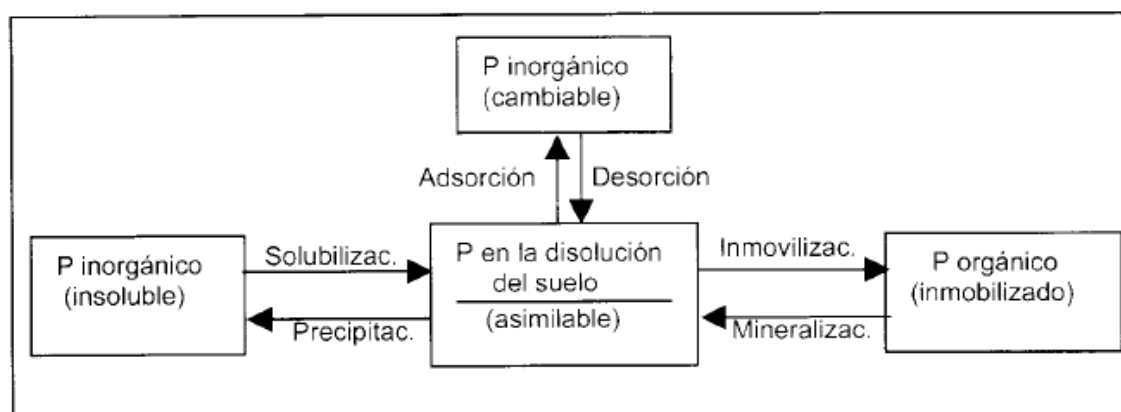
disponibles para la planta, tienden a aumentar. Cuando se agrega fósforo soluble al suelo, usualmente ocurre una rápida reacción (de unas pocas horas) que remueve el fósforo de la solución (fija el fósforo). Lentas reacciones posteriores continúan gradualmente reduciendo la solubilidad durante meses o años, según la edad de los compuestos fosfatados. El fósforo recientemente fijado puede ser débilmente soluble y de algún valor para las plantas. Con el tiempo, la solubilidad del fósforo fijado tiende a decrecer a niveles extremadamente bajos. Este fenómeno se conoce como envejecimiento del fósforo

2.2.5.1 Dinámica del fosforo en el suelo. Factores Influyentes

La mayor parte del fósforo normalmente presente en los suelos no es aprovechable por las plantas; debido a su gran insolubilidad; y que el elemento, para que pueda ser asimilado, es necesario que se encuentre como HPO_4^{-2} ó H_2PO_4^- en la disolución del suelo. En consecuencia, el mantenimiento de una adecuada concentración de fósforo en éste será condición indispensable para que la planta adquiera el desarrollo satisfactorio.

Normalmente en todos los suelos, la cantidad de fosfato asimilable que contiene la disolución es muy pequeña (en la mayor parte de los casos del orden de 0.1 a 1mg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{L}$). Esta cantidad depende de la modificación del equilibrio dinámico que mantiene la disolución con los compuestos inorgánicos insolubles o fijados por una parte, y la formación y descomposición de la materia orgánica por otra. Este equilibrio puede representarse esquemáticamente de acuerdo a la siguiente figura.

Figura 3. Equilibrio de las distintas formas de fósforo en el suelo



Fuente. Navarro Ginés. Química Agrícola, 2009

2.2.5.2 Capacidad Máxima de Adsorción de Fosforo (CMAP)

La capacidad de los suelos de adsorber P, influye directamente en la respuesta de las plantas a la aplicación de fertilizantes y en la disponibilidad de P para el suelo. Por tanto, el conocimiento de la capacidad máxima de adsorción de fosfatos es una de las propiedades del suelo que al correlacionarla podría mejorar la interpretación del análisis de los suelos y la estimación del requerimiento de fosforo para los cultivos.

Para la determinación de la capacidad de adsorción de P por los suelos, dos métodos se han utilizado normalmente. En primer lugar se equilibran muestras de suelo con soluciones diluidas de fosforo determinándose la cantidad de fosforo adsorbida. Esta determinación se conoce como fosforo residual y es ampliamente realizada en países como Brasil. Para la segunda alternativa, se identifican propiedades del suelo que han indicado estrecha relación con la capacidad de adsorción de los suelos. Dentro de estas propiedades podemos incluir la textura, pH, materia orgánica, Fe y Al, etc.²⁷

2.2.5.3 Definición de Fósforo Residual

El fósforo residual (Prem) mide la cantidad de P que permanece en solución de equilibrio en respuesta a una concentración de P adicionada al suelo.

Esta determinación propuesta por Bachey Williams en 1971 ha sido una solución práctica para obtener un índice del Factor Capacidad de Adsorción de P del suelo. En Brasil, la determinación de Prem es realizada mediante el uso de una solución de CaCl_2 10mmolL^{-1} que contiene de 30 a 60 mg/Kg de P en una relación suelo/solución de 1:10. En la actualidad, la concentración de 60 ppm de P ha sido considerada como patrón.²⁸

El Prem también se ha utilizado para definir las concentraciones de P en las soluciones que se colocan en equilibrio para determinar la capacidad máxima de adsorción de fosfatos²⁹ porque muestra una correlación estrecha con esta característica y también con la capacidad tampón de fosfatos.^{30,31} La cantidad de P que permanece en solución depende de la acción combinada de la concentración

²⁷ BOSCHETTI, A.; QUINTERO, C. y BENAVIDES, R. Caracterización del Factor Capacidad de Fósforo en Suelos de Entre Ríos, Argentina. Universidad Nacional de Entre Ríos. R. Bras. Ci. Solo, 22.1998, pág. 95-99.

²⁸NOVAIS, R.F. y SMYTH, T. J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa. 1999, pág. 399

²⁹ALVAREZ V. y FONSECA, D.M. Definição de doses de fósforo para a determinação da capacidade máxima de adsorção de fosfato e para ensaios de casa de vegetação. R. Bras. Ci. Solo, 14. 1990, pág. 49-55

³⁰BAHIA FILHO, A.F.C. Índice de disponibilidade de fósforo em Latossolos do Planalto Central com diferentes características texturais e mineralógicas. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa. 1982, pág. 179

³¹RESENDE, J.M.A. Comparação de índices de sorção de fósforo no solo. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa. 1983, pág. 79

de P adicionado y el tiempo de contacto junto con la capacidad de adsorción de fosfatos del suelo, que, a su vez, es dependiente de la cantidad de materia orgánica, textura y mineralogía de las arcillas³². Cuanto mayor sea la cantidad de MO, en general, menor será la adsorción de fosfatos y mayor el Prem, ya que los ácidos orgánicos de bajo peso molecular como malato, oxalato y citrato pueden bloquear los sitios de adsorción de fosfato. Con la eliminación de una parte de la MO, existe una exposición de cargas positivas que se adsorben a los grupos fosfato, disminuyendo de esta manera su concentración en la solución de equilibrio.³³

Varios autores han demostrado que las arcillas son componentes del suelo importantes en la retención de fosfatos. En relación al papel representado por la arena se reconoce que no es un agente fijador de fosfatos en el suelo. Más bien, actúa como un agente que diluye los componentes que causan su fijación, esto es, cuanto más porcentaje de arena menor es la retención, es decir la correlación es negativa.

2.2.5.4 Disponibilidad de Fosforo en el Suelo

La disponibilidad de fosforo en el suelo, corresponde a una pequeña fracción del fósforo total contenido en el suelo, reflejando parte del fosforo de la solución suelo y aquella que se encuentra en la fase sólida, susceptible de ser asimilada por las plantas.

El fosforo forma compuestos débilmente solubles con cationes divalentes y monovalentes. Por esta razón, la cantidad de fósforo de la solución suelo es muy pequeña. Las plantas que crecen en el suelo, absorben esta pequeña cantidad de la solución suelo, que a su vez se encuentra en equilibrio con el fósforo de la fase sólida.³⁴ Así, cada una de las formas químicas del suelo contribuye de manera distinta a enriquecer el fósforo disponible para el cultivo.

Una vez removido el fósforo de la solución del suelo, el resultado será una transferencia de fosfatos desde la fase sólida del suelo. La relación entre fósforo en solución y fósforo fijado o lentamente soluble es un ejemplo del balance entre los factores capacidad e intensidad en la fertilidad del suelo. El factor intensidad es la cantidad de un nutriente disuelto en la solución del suelo. El factor capacidad es la cantidad del nutriente asociado con la matriz del suelo y en equilibrio con los iones del mismo nutriente en solución.³⁵

³²NOVAIS. Op. cit., Pág. 408

³³ KANGUSSÚ DONAGEMMA, G. Fósforo Remanescente em Argila e Silte Retirados de Latossolos Após Pré-Tratamentosna Análise Textural. R. Bras. Ci. Solo, 32: 2008, pág. 1786

³⁴ROJAS W., F. Interpretación de la Disponibilidad de Fósforo en los Suelos de Chile. Centro Regional de Investigación INIA. 2000, pág. 25

³⁵FERREIRA, R. y SMYTH T. Fertilidade do solo. Editores Roberto Ferreira Nováis... [et al.]. Viçosa, MG. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2007, pág. 475-525

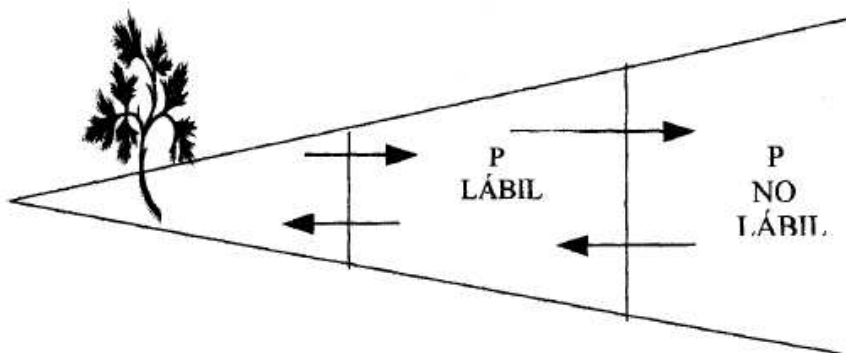
Las plantas absorben únicamente el fósforo que está en la solución del suelo en forma de HPO_4^{-2} (ortofosfato secundario) y $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ (ortofosfato primario). Los iones fosfato pasan rápidamente a formar compuestos insolubles o reaccionan fuertemente con los coloides del suelo en donde la concentración ideal de P en la solución del suelo varía entre 0.2 y 0.3 ppm para la mayoría de los cultivos.

2.2.5.5 Factores que afectan la disponibilidad de P.

Factores del Suelo: el contenido de fósforo disponible en el suelo es una variable dinámica, fuertemente influenciada por las propiedades del suelo, la planta y las condiciones ambientales.

Cualquier cambio en las propiedades del suelo se encuentra relacionada con la concentración de fósforo en la solución (Factor Intensidad); la magnitud del fósforo de la fase sólida del suelo susceptible de pasar a la solución o fósforo lábil (Factor Cantidad), la capacidad del suelo de restablecer el fósforo de la solución (Capacidad o poder tampón del fosforo) y las características del suelo que permiten el paso de iones fosfato desde las zonas de alta concentración a la superficie de las raíces (difusión), explican los cambios producidos en la cantidad de fósforo disponible como se observa en la figura 4.

Figura 4. Relación esquemática entre el P en solución, P lábil y no lábil³⁶



Factores de la planta: todas las especies exhiben característicos sistemas radiculares, refiriéndose a la longitud y densidad de los pelos radiculares, así como a la morfología de su sistema radicular³⁷, lo que afecta sensiblemente la capacidad de extracción de P por las raíces de las plantas. Al respecto, se afirma que menos de un 1% del volumen total del suelo está ocupado por las raíces.

³⁶ROJAS, C. Disponibilidad de Fosforo y su Corrección. Centro Regional La Platina. Santiago de Chile. 2002

³⁷SANTOS, FONSECA, H., CANTARUTTI, R.B. Níveis Críticos de Fósforo no Solo em Planta para gramíneas forrageiras tropicais, em diferentesidades. R. Bras. Ci. Solo, 26:173-182. 2002, pág. 174

Otra de las características de la planta que afecta la capacidad de remoción del P disponible, se refiere a la capacidad individual de las especies de absorber fósforo por cm^2 de raíz o poder de absorción de fósforo. Además, ciertas condiciones ambientales afectan la capacidad específica de absorción de fósforo por las raíces, tales como la infección por micorrizas activas (ciertos hongos del suelo), uso de altas densidades de siembra, etc.

2.2.5.5.1 Factores ambientales que modifican la disponibilidad de P

Aunque son numerosos los factores ambientales que modifican la disponibilidad del fósforo, los más relevantes son:

Acidez del suelo y pH

El óptimo rango de pH del suelo dentro del cual se observa la máxima disponibilidad de fósforo se encuentra entre 6.5 y 7.5. Las causas de este comportamiento se asocian fundamentalmente a que en este rango ocurre la máxima solubilidad de las formas de fósforo inorgánico del suelo. Así, en rangos de pH ácido hasta 6.5, se reduce la solubilidad de fosfatos de hierro y aluminio y aumenta la solubilidad de las formas ligadas al calcio. Después de cierto nivel de pH alcalino (sobre 7.5) comienzan a precipitar ciertas formas de fosfatos de calcio y nuevamente se reduce la disponibilidad de P.

Materia Orgánica

Es fuente permanente de fósforo a través de los procesos de descomposición y mineralización que liberan nutrientes a la solución del suelo. La materia orgánica generalmente tiene poca capacidad para fijar fuertemente los iones fosfato. Los suelos ricos en materia orgánica, especialmente de fracciones activas de la misma, casi siempre exhiben relativamente bajos niveles de fijación de fósforo.³⁸

La materia orgánica del suelo, se encuentra predominantemente cargada en forma negativa, por lo que los ácidos orgánicos forman con cationes hidroxilados tales como $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$ 21 combinaciones complejas que inmovilizan éstos iones dejando en libertad los iones fosfatos. Por esta razón, la adición de compuestos orgánicos favorece la asimilación de fósforo e incrementan el contenido de P disponible de los suelos.

La materia orgánica favorece la formación de una estructura estable de agregados en el suelo por medio de la estrecha asociación de las arcillas con la materia orgánica. Esta asociación incrementa la capacidad de retención de agua ya que puede absorber de tres a cinco veces más de su propio peso, lo cual es especialmente importante en el caso de los suelos arenosos.

³⁸SANZANO, A. El fósforo en el Suelo. Cátedra de Edafología. Universidad Nacional de Tucumán. Disponible en: <http://www.edafo.com.ar/Descargas/Cartillas/Fosforo%20del%20Suelo.pdf>. [Consultado 24 Ago, 2010]

Relación Sílice/Sesquióxidos

Según la naturaleza mineralógica de los suelos, éstos varían en su contenido de silicio, hierro y aluminio. Los suelos que contienen una baja relación Sílice (SiO_2); Sesquióxidos ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$), están generalmente más fuertemente intemperizados y por lo tanto contienen más hierro y aluminio libres que pueden inmovilizar a los fosfatos; en cambio, una más alta eficiencia en el uso de fertilizantes fosforados se logra con una alta relación sílice/sesquióxidos incrementando rápidamente el P disponible. Esta relación, se puede afectar con el uso de la cal inmovilizando los sesquióxidos, lo que tiende a incrementar la disponibilidad de fósforo.

Relación humedad del suelo y P disponible

El incremento del contenido de agua en el suelo, induce necesariamente a un incremento de iones fosfato en solución, este hecho está estrechamente ligado a las características de las formas inorgánicas de fósforo presentes en el suelo (P-Ca, P-Fe, y P-Al) cuya naturaleza cristalina relativamente insoluble, tiene en realidad variables constantes de productos de solubilidad. Así, solo una cierta cantidad del compuesto se disuelve alrededor de las partículas cristalinas, sin embargo, aunque la concentración se mantiene relativamente constante, la cantidad de iones fosfato se amplifica si se incrementa la cantidad de agua en la solución.

Capacidad Tampón

Dentro de la eficiencia y disponibilidad de fósforo, el tamponamiento del suelo es fundamental en la disponibilidad de este elemento y se explica como la capacidad de resistencia al cambio de pH de la solución del suelo, Los factores que hacen variar la capacidad tampón (CT) están relacionados con la acidez intercambiable.

De esta forma, se ha indicado que la CT se relaciona con la capacidad de intercambio catiónico (CIC) del suelo, que sería un parámetro integral entre su mineralogía, contenido de arcilla y cantidad de MO^{39} . Suelos arcillosos y ricos en MO, con una alta CIC, tienen mayor CT, y en consecuencia una baja liberación de fósforo disponible por parte del suelo para la planta afectando prácticamente la eficiencia del nutriente y conllevando a una posible deficiencia de la planta. La solubilidad del fósforo es máxima en las proximidades del pH 7.⁴⁰

2.2.5.6 Extracción de Fósforo

La determinación de fósforo en suelos es de suma importancia para evaluar la fertilidad del mismo, ya que con el nitrógeno, potasio y calcio es el elemento más extraído por los vegetales. El P es necesario para el desarrollo de las raíces, para

³⁹PINOCHET, D.; Ramírez, F.; Suárez, D. Variation of the Buffer Capacity in Soils derived from Volcanic Ashes. Universidad Austral de Chile. 2005. Disponible en: <http://alerce.inia.cl/agriculturatec/Documentos.pdf>. [Consultado 24 Mayo, 2012]

⁴⁰ THOMPSON, L. y TROEH, F. Los Suelos y su Fertilidad. Editorial Reverté. España. 2004, pág. 338

controlar la madurez de la planta y la formación de semillas. El P es un componente esencial de los portadores de energía ADP y ATP, moléculas que tienen un papel fundamental en la fotosíntesis y también forma parte de ADN y ARN. La forma de fósforo directamente aprovechable para las plantas es el ortofosfato disuelto en forma de H_2PO_4^- ó HPO_4^{2-} , dependiendo del pH. La cantidad de ortofosfato disuelto es habitualmente baja pero puede ser repuesto rápidamente a partir del fósforo inorgánico. De ello se desprende que el índice de fertilidad de un suelo responderá más a la cantidad de fósforo disponible para las plantas que a los valores concretos de una u otra formas.

El análisis de suelo, proporciona solo un índice del fósforo disponible para las plantas, es decir que este valor corresponde a un reflejo del suministro natural del suelo, lo que por diferencia con los requerimientos de fósforo de la especie, permiten estimar las necesidades de fósforo a suplementar como fertilizante.

Investigaciones han mostrado que el contenido total de P en el suelo no era un buen indicador de la disponibilidad del elemento para las plantas y provocó la búsqueda de extractores que simularan mejor la acción de las raíces de las plantas, como fue el caso del ácido cítrico 1%. Un avance importante fue la conceptualización de los factores de intensidad, cantidad, capacidad y difusión, que sin duda impulsaron muchos estudios sobre la disponibilidad de P en los suelos^{41, 42} y, de alguna manera, guió a los estudios de métodos de extracción. El uso de los conceptos de intensidad (I) y capacidad (Q) proporcionan una mejor explicación del comportamiento de P en el suelo. Así mismo fue importante para la aplicación de nuevos conceptos relacionados con la disponibilidad de P, el uso del radioisótopo ^{32}P , el cual permitió determinar el llamado "P isotópicamente intercambiable"⁴³, también llamado fosfato lábil, importante para la evaluación del "factor cantidad" a menudo utilizado como referencia en trabajos de investigación.

La estimación de fósforo disponible por un extractante es fundamentalmente una medición empírica, ya que aun empleando el mejor extractante de fósforo, es necesario correlacionar sus valores con mediciones reales de absorción y rendimientos de plantas para que los resultados adquieran una interpretación agronómica y el procedimiento pueda ser empleado en una gran gama de suelos.

La cantidad de fósforo removida por cualquier extractante único, está determinada no solamente por la composición de la solución, sino también por la forma en que

⁴¹MATTINGLY, G.E.G. The influence of intensity and capacity factors on the availability of soil phosphate. Oslo: Minist. Agriculture Fish of Food. 1965, pág.1-9

⁴²GUNARY, D. y SUTTON, C.D. Soil factors affecting plant uptake of phosphate. The Journal of Soil Science, Oxford, v.18, n.1, 1967, pág.167-173

⁴³McAULIFFE, C.D.; HALL, N.S.; DEAN, L.A.; HENDRICKS, S.B. Exchange reactions between phosphates and soils: hydroxolysulfate of soil minerals. Soil Science Society of America. Proceedings, Madison, v.12. 1948, pág. 115-123

se realiza la extracción⁴⁴. Así, influyen en la cantidad de fósforo extraído, la concentración de las soluciones, el tiempo de contacto suelo-solución extractora, la velocidad de agitación, el tamaño del recipiente de extracción, el tamaño de la muestra y otras variables.⁴⁵

2.2.5.7 Estimación de P disponible y selección del mejor extractante.

Todos los métodos universales empleados, tienen uno o más principios químicos que permiten la liberación del fósforo disponible del suelo. Algunos de los principios más comúnmente utilizados son:

2.2.5.7.1 Disolución ácida. Se emplean ácidos fuertes como HCl, HNO₃ y H₂SO₄, además de ácidos débiles como acético, cítrico y láctico. Estos extractantes generalmente disuelven formas de P inorgánico asociados al calcio, aluminio y hierro en el mismo orden.

2.2.5.7.2 Sustitución aniónica. Los fosfatos adsorbidos en la superficie de las arcillas pueden ser substituidas por otros aniones de la solución como sulfatos, bicarbonatos, citratos, lactatos, acetatos y también por radicales de resinas de intercambio aniónico.

2.2.5.7.3 Complejación y precipitación de cationes combinados con fósforo. Ciertos aniones orgánicos y el flúor, completan al aluminio de los compuestos ligados a este elemento liberando fósforo. El bicarbonato (HCO₃) precipita el calcio como CaCO₃, liberando fosfatos de calcio.

2.2.5.7.4 Hidrólisis de cationes combinados con fósforo. Algunos cationes son hidrolizados a pH alto y así una fracción de fósforo de fosfatos de aluminio y hierro son liberados a la solución. Esta es una de las acciones del NaHCO₃ buffer a pH 8.5, el que puede remover algunas formas de fosfato de aluminio y fosfatos de hierro por la alta concentración de OH⁻.

Al respecto, los extractantes que reúnen algunos de estos principios y que son los más utilizados se indican en la tabla 4.⁴⁶

⁴⁴ CARILLO Op. cit., Pág. 58

⁴⁵ VARGAS, M.; BERTSCH, F.; CORDERO, A. Comparación de Metodos de Extracción de Fosforo, Potasio, Calcio y Magnesio Disponible en Vertisoles de Guanacaste, Costa Rica. Agronomía Costarricense, 1992. Disponible en : www.mag.go.cr/rev_agr/v16n01_115.pdf. [Consultado 25 Sep, 2010]

⁴⁶ ROJAS. Op. cit., pág. 27

Tabla 4. Extractantes más utilizados para determinar P disponible

Bray 1	0.03 M NH ₄ F + 0.025 M HCl
Bray&Kurtz 2	0.03 M NH ₄ F + 0.1M HCl
Olsen	0.5 M NaHCO ₃ – pH 8.5
Mehlich 1	0.025 N H ₂ SO ₄ + 0.05N HCl
Resina de Intercambio Aniónico	Resina fuertemente alcalina

Aunque la estimación de fósforo lábil a partir de los procedimientos de rutina, presenta una gran dificultad, ya que todos los extractantes solubilizan solo una fracción del fósforo adsorbido, en Colombia, el método de Bray y Kurtz 2 es el que se ha estandarizado por la Norma Técnica Colombiana para estimar el P disponible en la amplia gama de suelos del país.⁴⁷

2.2.6 Método de Bray & Kurtz N° 2 para la Determinación de Fosforo Disponible en el Suelo

En 1945, Bray y Kurtz proponen un método rápido para estimar las formas de fósforo disponible para las plantas. El método conocido como Bray & Kurtz 2 se trata de una extracción con una solución mezcla de NH₄F 0,03N y HCl 0,1N que ha demostrado estar bien correlacionado con la respuesta de rendimiento de los cultivos en la mayoría de los suelos ácidos y neutros. Para los suelos ácidos, el fluoruro presente en el extracto Bray y Kurtz, mejora la liberación de P de los fosfatos de aluminio por la disminución de la actividad de Al³⁺ en la solución del suelo a través de la formación de varios complejos Al-F. El fluoruro es también eficaz en la supresión de la re-absorción de fósforo solubilizado en los coloides del suelo.⁴⁸ Investigaciones realizadas indican que para obtener resultados favorables se debe tener en cuenta un tiempo de agitación de 5 minutos, en una relación suelo: solución 1:7 a 1:8, y agitando en tubos acostados.⁴⁹

La naturaleza ácida del extractante (pH 2,6) también contribuye a la disolución del P disponible del Al, Ca y Fe, formas enlazadas en la mayoría de los suelos. El método de Bray & Kurtz N°2 no es adecuado para:

- Suelos arcillosos con un grado moderadamente alto de saturación con bases.
- Suelos arcillo limosos o con textura más fina que sean calcáreos o que tenga un valor de pH alto (pH> 6,8) o un alto grado de saturación con bases.

⁴⁷ Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación, ICONTEC. NTC 5350

⁴⁸ SILVA, F. C. y RAIJ, B. Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. Pesquisa agropecuária brasileira.1999, Vol. 34, N.2 Pág. 267-288. Disponible en: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-204X1999000200016. [Consultado 18 Jul, 2010]

⁴⁹ BOSCHETTI, G.; QUINTERO, C. y BARRACO, M. Determinación del Fosforo Disponible en el Suelo por el Método de Bray. Actividad del Comité de Química de la AACS. Facultad Ciencias Agropecuarias UNER. 2003. Disponible en www.lpni.net/ppiweb/iaarg.nsf. [Consultado 26 May, 2010]

- Suelos con un equivalente de carbonato de calcio mayor al 7% de la saturación de bases.
- Los suelos con grandes cantidades de cal (mayor al 2% de carbonato de calcio).

En suelos como éstos, el CaF_2 , formado a partir de la reacción de Ca^{2+} soluble en el suelo con el flúor agregado del extractante, puede reaccionar con el fósforo del suelo e inmovilizarlo. Estas reacciones reducen la eficiencia de la extracción del P y esto resulta en valores ínfimos de P en el suelo.

La solución extractante conduce a la disolución de algunos fosfatos presentes en el suelo; además, la presencia de fluoruro de amonio en la disolución ácida forman complejos con iones trivalentes de hierro y aluminio, con la consecuente liberación del fósforo.⁵⁰

Una vez extraído el fósforo, éste es cuantificado por medio de la reacción con molibdato de amonio y tartrato de potasio y antimonio en medio ácido para la formación de un complejo antimonio-fosfo-molibdato. Este complejo desarrolla una coloración azul que se obtiene como producto de la reducción del ácido molibdofosfórico, mediante el uso de cualquiera de los siguientes agentes reductores. El primero es el cloruro estannoso en medio acidificado con ácido clorhídrico cuya intensidad se determina mediante espectrofotómetro UV-VIS a 660nm. También se puede desarrollar el color azul al reducirse el ácido ascórbico y haciendo la correspondiente determinación a 890nm.⁵¹

El uso de cloruro estannoso como agente reductor presenta, sin embargo, una serie de desventajas, entre las cuales cabe destacar: corto tiempo en el cual se produce la estabilidad en el desarrollo del color (5 minutos), el color se disipa con bastante rapidez, y se obtienen valores subestimados de la cantidad de fosforo.⁵²

La reducción con ácido ascórbico permite la formación de la tonalidad azul de los grupos ortofosfatos. Los polifosfatos (y algunos compuestos orgánicos fosforados) pueden convertirse a ortofosfatos mediante hidrólisis con ácido sulfúrico. El ácido ascórbico ha sido empleado en las determinaciones de fosforo asimilable del suelo debido a su alta sensibilidad y precisión.⁵³

Las reacciones que se llevan a cabo para la liberación del fosforo y su consiguiente cuantificación son las siguientes:

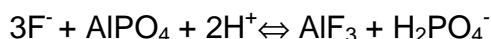
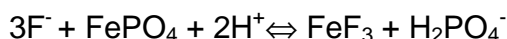
⁵⁰ GARCIA y BALLESTEROS Op. cit. 2008

⁵¹ BLANCO, R. y Otros. Sustitución del Cloruro Estannoso en el Desarrollo del Color en la Determinación del Fósforo Asimilable en el Suelo. Cuba, 2009. Disponible en: <http://www.inica.minaz.cu/trabajos/40ANIVERSARIO/tec/t14.htm>. [Consultado 05 Feb, 2012]

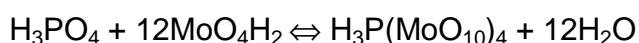
⁵² MURPHY, B. y RILEY, J. A Single-Solution Method for the Determination of Soluble Phosphate in Sea Water. Gran Bretaña. 1958, pág. 9

⁵³ Gales, M.; y Kroner, R. "Method for Quantitative Determination of Total Phosphorus in Water", Jour. AWWA, 58, No. 10. 1966, pág. 1363

1. Extracción de iones fosfato a partir de los iones F^-



2. Los iones fosfato forman el complejo fosfo-molibdico el cual es reducido por el ácido ascórbico



El método de Bray & Kurtz presenta como principal ventaja que es expeditivo, ya que dan resultados que se encuentran en buena concordancia con la respuesta de los cultivos a la fertilización con fosfatos. Sin embargo, bajo ciertas circunstancias se han detectado subestimaciones, probablemente relacionadas con el escaso tiempo de agitación que impiden alcanzar condiciones de equilibrio entre el suelo y el extractante. Se sabe también que el método de Bray-Kurtz es sensible a la capacidad de retención de fosfatos del suelo o índice de sorción.⁵⁴

2.2.7 Método de Mehlich 1 para la Determinación de Fosforo Disponible en el Suelo

El extractante Mehlich-1 implementado en 1953 fue desarrollado por el Dr. Adolfo Mehlich para el Departamento de Agricultura de Carolina del Norte, División de Análisis de Suelos⁵⁵. Es un método de extracción versátil que se utiliza para determinar la cantidad de fósforo, hierro, potasio, calcio, magnesio, zinc, manganeso, cobre y boro. Se compone de una solución diluida de ácido clorhídrico y sulfúrico, en concentraciones de 0.05N y 0.025N respectivamente, por lo que se refiere a menudo como el ácido de la "doble" extracción.⁵⁶

Este método se basa en el principio de la disolución de P y/o en el desplazamiento del P retenido en las superficies sólidas del suelo hacia la solución por aniones capaces de competir con el fósforo en los sitios de retención.⁵⁷

⁵⁴ZALBA, P.; BRAVO, O. y PEINEMANN, N. Métodos Alternativos para Determinar las Disponibilidades de Fosforo en Suelos Agrícolas. Universidad Nacional del Sur, Argentina. 2002, pág. 59

⁵⁵CORREA, L. de A. y HAAG, H. Disponibilidade de fósforo pelos extratores de Mehlich 1 e Resina em Latossolo Vermelho Amarelo, álico cultivado com três gramíneas forrageiras. Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.), Piracicaba, v. 50, n. 2. 1993

⁵⁶ LIPPERT, B. Frequently Asked Questions Regarding Soil Testing, Plant Analysis and Fertilizers. Departamento de Producción Vegetal y Suelo. Ciencias Ambientales, Universidad de Clemson, Carolina del Sur, EE.UU. Disponible en: <http://hubcap.clemson.edu>. [Consultado 10 Oct, 2009]

⁵⁷VOLKWEISS, S.J.; RAIJ, B. Retenção e disponibilidade de fósforo em solos. In: SIMPÓSIO SOBRE O CERRADO: BASES PARA A UTILIZAÇÃO AGROPECUARIA, Vol. 4., 1976, Brasília, São Paulo, EDUSP; Belo Horizonte, Ed. Itatiaia. 1977, pág.317-332.

El método Mehlich 1 extrae el fósforo combinado con el aluminio, el hierro y en forma de fosfatos de calcio y además se adapta mejor a los suelos ácidos (pH < 6,5) con baja capacidad de intercambio catiónico y con contenido de materia orgánica menor al 5%.⁵⁸ Algunos investigadores afirman que el análisis de suelo con el método Mehlich 1 es poco fiable para suelos calcáreos o alcalinos, ya que éste extrae grandes cantidades de P no lábil en suelos con pH > 6,5, suelos que han sido tratados recientemente con roca fosfórica, suelos con alta capacidad de intercambio catiónico (CIC) o con alta saturación de bases. En suelos con estas características, la acidez de la solución Mehlich 1 correspondiente a 1,2; se neutraliza, reduciendo la capacidad del ácido diluido para extraer el fósforo.⁵⁹

El método de Mehlich-1 se utiliza en la mayoría de los laboratorios de análisis de suelos que trabajan en la República de Brasil para determinar el P Disponible. El uso de este tipo de extractor de carácter ácido tiene la ventaja de permitir extractos limpios y de fácil ejecución para los análisis.

2.3 VALIDACION DE METODOS

Actualmente, los laboratorios deben demostrar que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables y adecuados para su finalidad ya que muchas de las decisiones que se toman están basadas en la información que estos resultados proporcionan. La validación de las metodologías, junto a otras actividades englobadas en el control del aseguramiento de la calidad, permite demostrar a los laboratorios que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables.⁶⁰

Los laboratorios deben validar todos los métodos que se utilicen, tanto los desarrollados por ellos mismos como aquellos procedentes de fuentes bibliográficas o desarrollados por otros laboratorios.⁶¹ Además, también es necesario que el laboratorio valide los métodos de referencia aunque, en este caso, no es necesario que el laboratorio realice una validación completa. Así mismo, el laboratorio debe validar todo el procedimiento analítico teniendo en cuenta el intervalo de concentraciones y de matrices de las muestras de rutina. Los criterios de calidad que al menos deben verificarse son la linealidad, la precisión y la exactitud de los resultados obtenidos con el método ya que, de esta forma se obtienen resultados confiables y comparables.

⁵⁸SILVA, F. C. y RAIJ, B. Op. cit . Pág. 270

⁵⁹FERREIRA, R. y SMYTH, T. Op. cit, Pág. 528

⁶⁰ MAROTO SANCHEZ, A. Incertidumbre en Métodos Analíticos de Rutina. Tesis Doctoral, Universidad Rovira I Virgili. Tarragona. Octubre 2002, pág. 23

⁶¹ MAROTO. *Ibid.*, pág. 27

2.3.1 Estadística para Comparación de Métodos

El interés principal al realizar comparación de métodos es la identificación de errores sistemáticos. Cuando se comparan dos métodos a diferentes concentraciones de analito, se adopta generalmente el uso de rectas de regresión, uno de los ejes del gráfico de regresión se usa para los resultados obtenidos por el nuevo método, y el otro para los resultados obtenidos aplicando a las mismas muestras el de referencia. En estas circunstancias, cada punto del gráfico representa una muestra única analizada por dos métodos distintos.⁶²

Mediante la aplicación de análisis estadístico para comparación de métodos y mediante un protocolo de validación se obtiene en forma experimental y para las condiciones particulares de cualquier laboratorio, los valores de los parámetros que sirven como criterios de confianza del método analítico más adecuado.⁶³

2.3.1 Exactitud

Esta variable indica la veracidad de un resultado experimental. Mide el grado de proximidad de un resultado experimental frente a un valor verdadero; se toma como valor verdadero un estándar certificado o el valor obtenido por un método de referencia. El término exactitud, cuando se aplica a un conjunto de resultados de ensayo, implica una combinación de componentes aleatorios y un error sistemático común o componente de sesgo.⁶⁴

La exactitud suele expresarse como: error, error relativo o la recuperación, siendo esta última la más utilizada ya que en muchos casos no es posible contar con estándares certificados.

✚ Porcentaje de Recuperación Muestras Adicionadas:

$$\%R = \frac{C_{MA} - C_M}{C_A} \times 100$$

Donde C_{MA} = Concentración muestra adicionada

C_M = Concentración de muestra

C_A = Concentración de la adición

✚ Porcentaje de Error: $\% \text{ Error} = \frac{X_{exp} - X_{real}}{X_{real}} \times 100$

⁶² MILLER, J. C. y MILLER, J. N. Estadística para Química Analítica. Editorial Prentice Hall. España. 2002, pág. 130

⁶³ MAROTO Op. Cit., Pág. 26

⁶⁴ RIU, J.; BOQUÉ, R.; MAROTO, A.; RIUS, X. Exactitud y Trazabilidad. Instituto de Estudios Avanzados. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona. España. 2007

2.3.2 Precisión

Indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos para replicas de una misma muestra, aplicando el mismo procedimiento experimental bajo condiciones prefijadas.⁶⁵ Es una forma de medir el error aleatorio o indeterminado. Usualmente se expresa mediante tres parámetros: la desviación estándar, varianza y coeficiente de variación.

La precisión de un método analítico se estudia sobre el sistema y sobre el método. El sistema se evalúa con la dispersión de al menos seis estándares. El método se evalúa con la dispersión de varias preparaciones de la muestra final homogénea, iniciando desde la preparación de la muestra hasta la lectura del instrumento.

La precisión debe medirse en condiciones repetitivas y reproducibles.

Repetibilidad: Precisión en condiciones de repetibilidad, es decir, condiciones según las cuales los resultados independientes de una prueba se obtienen con el mismo método, sobre objetos de prueba idénticos, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y dentro de intervalos de tiempo cortos.⁶⁶

Reproducibilidad: Es una medida de la precisión de los datos obtenidos entre dos o más analistas y/o laboratorios que utilizan el mismo método y similares condiciones.

2.3.3 Linealidad

Es la capacidad de un ensayo para obtener resultados directamente proporcionales a la concentración del analito en una muestra.⁶⁷ Se confirma la linealidad si se cumplen los siguientes criterios:

- ✓ Homocedasticidad: se dice que un grupo de valores son homocedásticos cuando todos ellos tienen igual ponderación al calcular la pendiente y la ordenada al origen de la recta de regresión.
- ✓ El coeficiente de correlación de la regresión lineal debe encontrarse entre 0.99 y 1.00 y el coeficiente de determinación debe ser mayor que 0.995.⁶⁸ Para comprobar si el coeficiente de correlación r es realmente significativo se debe practicar una prueba estadística t , así:

⁶⁵ GUIA DE Estandarización de Métodos Analíticos. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. Versión 02. Pag.3

⁶⁶ ISO 3534-1

⁶⁷ OJEDA, A.; ORTEGA, A. Evaluación del Cianuro en Lixiviados Originados en el Relleno Sanitario Antanas de la Ciudad de San Juan de pasto. Tesis de Grado, Universidad de Nariño. Pasto. 2006 pág. 34

⁶⁸ GUIA, Op. cit. , pág. 8

$$t = \frac{r_{xy} \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

donde r corresponde al coeficiente de correlación, r^2 es el coeficiente de correlación al cuadrado y el valor de t obtenido se compara con el tabulado al nivel de significación deseado, usando una prueba t de dos colas y $n-2$ grados de libertad.⁶⁹

2.3.4 Sensibilidad

Corresponde a la mínima cantidad de analito que puede producir un resultado significativo. Hay dos tipos de sensibilidad: la de calibración que corresponde a la pendiente de la curva de calibración y la analítica que es el cociente entre la pendiente y la desviación estándar.

2.3.5 Limite de Detección

Corresponde a la cantidad o concentración mínima del analito que produce una señal significativamente diferente de la señal que produce un blanco analítico. Generalmente se calcula como la concentración mínima de analito que produce una señal igual a la del blanco más K veces la desviación estándar del blanco, tomando el valor de K igual a 3.

2.3.6 Limite de Cuantificación

Se define como la menor concentración de analito que puede detectarse con precisión y exactitud razonables en las condiciones establecidas y se expresa también en unidades de concentración. En este caso, generalmente se mide la señal de fondo (relación señal / ruido), efectuando mediciones repetidas sobre un blanco o placebo, se mide su desviación estándar y se calcula el límite de cuantificación multiplicando la desviación estándar por un factor generalmente igual a 10.

⁶⁹MILLER, Op. cit. , pág. 94

3. METODOLOGÍA

3.1 DETERMINACIÓN DEL SITIO DE RECOLECCIÓN

La investigación se llevó a cabo en tres veredas del municipio de Sandoná y tres del municipio de Buesaco del departamento de Nariño, dedicadas principalmente al cultivo de café. Sandoná tiene una superficie de 101 km², temperatura promedio de 19 °C y precipitación promedio mensual que oscila entre 30 y 150mm para una media anual de 1.133 mm, dista 48 Km de la ciudad de Pasto y sus coordenadas son: 1° 17' 22" de latitud norte y 77° 28' 53" de longitud oeste de Greenwich .⁷⁰

Sandoná se caracteriza por suelos que pertenecen a la asociación Sandoná con predominio de suelos Typic Humitropept con pH entre 5.2 y 6.3; capacidad de intercambio catiónico alta que aumenta a medida que se incrementa el contenido de arcilla y saturación total alta (cercana al 50%).⁷¹

Buesaco tiene una superficie de 682 km², temperatura promedio de 18 °C, altitud de 1959 msnm, dista 37 Km de la ciudad de Pasto y sus coordenadas son: 1° 23' de latitud norte y 77° 8' de longitud oeste de Greenwich⁷²

Los suelos de las veredas de Buesaco, objeto de estudio de esta investigación pertenecen a la Asociación Villa Moreno y a la Asociación Buesaco. Se caracterizan por ser suelos superficiales, moderadamente profundos, de textura arcillosa fina, franco fina y franco gruesa. Están limitados por deficiencias de fósforo y nitrógeno; son suelos ácidos y con buena disponibilidad de bases.⁷³

Se eligieron estos sitios de muestreo debido a que éstos se caracterizan por ser suelos cafeteros que corresponden a la mayoría de muestras que llegan al Laboratorio de Suelos de la Universidad de Nariño para ser analizados.

Las muestras se tomaron a una profundidad de 20 cm sacando 10 submuestras de puntos en zigzag a lo largo y ancho de cada terreno geoposicionando cada punto de muestreo; a continuación se mezclaron homogéneamente para derivar una muestra compuesta de cada suelo que se secó al aire y se tamizó por malla de 2 mm para ser caracterizado física y químicamente.

⁷⁰ Alcaldía Sandoná. Disponible en: <http://www.sandona-narino.gov.co/nuestromunicipio.shtml?apc=mlxx-1-&m=f>. [Consultado 18 Oct, 2012]

⁷¹Alcaldía de Sandoná. Plan de Ordenamiento Territorial. Disponible en: <http://sandona-narino.gov.co/planeacion.shtml?apc=plxx-1-&m=l>. [Consultado 18 Oct, 2012]

⁷² <http://www.buesaco-narino.gov.co/nuestromunicipio.shtml?apc=mlxx-1-&m=f>

⁷³ Alcaldía de Buesaco. Esquema de Ordenamiento Territorial. Disponible en: http://cdim.esap.edu.co/BancoMedios/Documentos%20PDF/e.o.t_buesaco.pdf. Consultado [12 Oct, 2012]

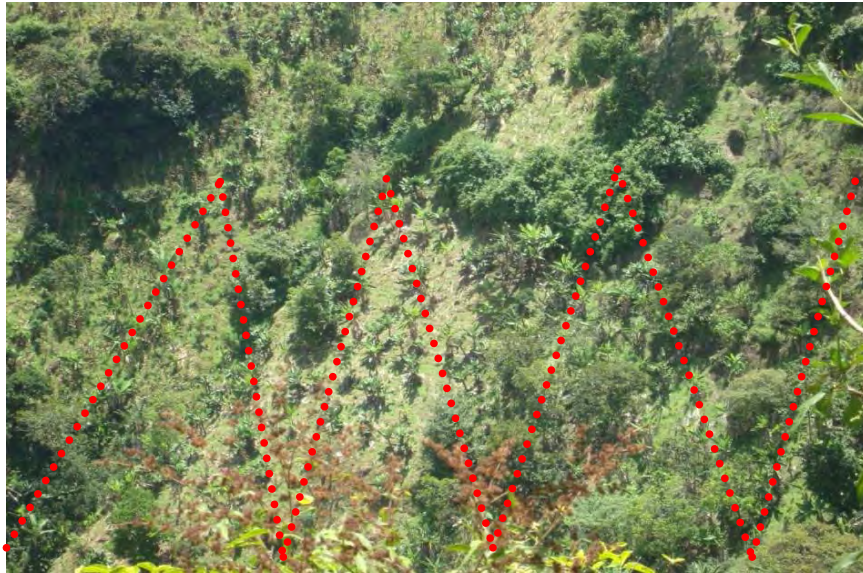
Tabla 5. Continuación				
MUESTRA	Submuestra	Coordenadas Submuestras		LOCALIDAD (Finca)
		Latitud (N)	Longitud (W)	
2	1	01.36412	77.17823	Buesaco Pajajoy
	2	01.36418	77.17819	
	3	01.36424	77.17825	
	4	01.36417	77.17820	
	5	01.36428	77.17814	
	6	01.36421	77.17821	
	7	01.36414	77.17820	
	8	01.36408	77.17816	
	9	01.36402	77.17813	
	10	01.36410	77.17821	
3	1	01.30228	77.44789	Sandóna Ingenio Finca: Pejendina
	2	01.30221	77.44785	
	3	01.30214	77.44783	
	4	01.30216	77.44782	
	5	01.30203	77.44779	
	6	01.30200	77.44776	
	7	01.30198	77.44781	
	8	01.30205	77.44776	
	9	01.30203	77.44778	
	10	01.30198	77.44775	
4	1	01.29856 01.29849 01.29841 01.29831 01.29817 01.29831 01.29817 01.29813 01.29823 01.29837	77.45100	Sandóna San José Finca: Pejendina
	2		77.45099	
	3		77.45093	
	4		77.45093	
	5		77.45090	
	6		77.45093	
	7		77.45090	
	8		77.45075	
	9		77.45074	
	10		77.45068	
5	1	01.32233	77.48005	Sandóna Bolívar Finca: El Basal
	2	01.32243	77.47999	
	3	01.32251	77.47990	
	4	01.32255	77.47985	
	5	01.32252	77.47966	
	6	01.32248	77.47972	
	7	01.32241	77.47966	
	8	01.32254	77.47966	
	9	01.32261	77.47964	
	10	01.32272	77.47966	

Tabla 5. Continuación				
MUESTRA	Submuestra	Coordenadas Submuestras		LOCALIDAD (Finca)
		Latitud (N)	Longitud (W)	
6	1	01.38254	77.15836	Buesaco Pajajoy Finca: Villa Hermosa
	2	01.38250	77.15838	
	3	01.38259	77.15846	
	4	01.38242	77.15851	
	5	01.38246	77.15850	
	6	01.38239	77.15856	
	7	01.38245	77.15844	
	8	01.38247	77.15840	
	9	01.38242	77.15851	
	10	01.38239	77.15858	
7	1	01.29856	77.45100	Sandóna Ingenio Finca La Soledad
	2	01.29849	77.45099	
	3	01.29846	77.45096	
	4	01.29841	77.45093	
	5	01.29836	77.45093	
	6	01.29835	77.45078	
	7	01.29834	77.45083	
	8	01.29830	77.45084	
	9	01.29828	77.45088	
	10	01.29839	77.45082	
8	1	01.33412	77.19823	Buesaco Naranjal
	2	01.33418	77.19819	
	3	01.33424	77.19825	
	4	01.33417	77.19820	
	5	01.33428	77.19814	
	6	01.33421	77.19821	
	7	01.33414	77.19820	
	8	01.33408	77.19816	
	9	01.33402	77.19813	
	10	01.33410	77.19821	
9	1	01.37228	77.46789	Sandóna Bella Vista
	2	01.37221	77.46785	
	3	01.37214	77.46783	
	4	01.37216	77.46782	
	5	01.37203	77.46779	
	6	01.37200	77.46776	
	7	01.37198	77.46781	
	8	01.37205	77.46776	
	9	01.37203	77.46778	
	10	01.37198	77.46775	

Fuente: Esta investigación

Las siguientes corresponden a imágenes de los sitios de muestreo:

Figura 6. Sitio de muestreo El Ingenio – Sandoná



Fuente: Esta investigación

Figura 7. Finca Pejendino – Sandoná



Fuente: Esta investigación

Figura 8. El Balsal - Sandoná



Fuente: Esta investigación

Figura 9. Finca Pajajoy - Buesaco



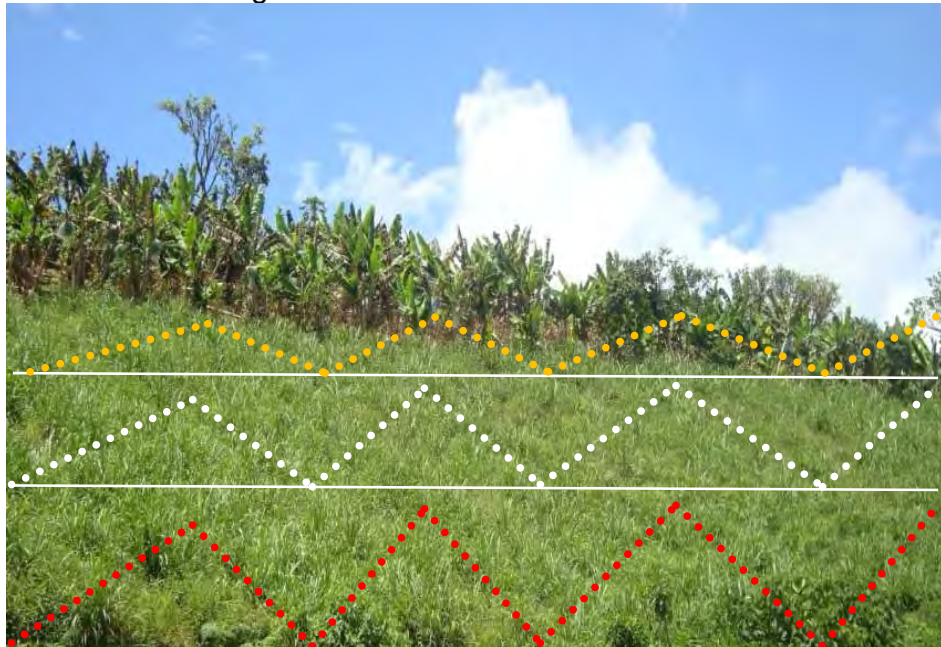
Fuente: Esta investigación

Figura 10. Villa Moreno - Buesaco



Fuente: Esta investigación

Figura 11. Villa Hermosa – Sandoná



Fuente: Esta investigación

3.2 CARACTERIZACION DE LAS MUESTRAS DE SUELO

Para caracterizar las muestras objeto de estudio se determinaron algunas propiedades químicas y físicas, cada una de ellas influyen directamente en la determinación de fósforo disponible de acuerdo a la metodología del laboratorio de suelos de la Universidad de Nariño.

3.2.1 Determinación Potenciométrica del pH. Se pesaron 20g de suelo seco al aire y se transfirieron a un frasco de vidrio de 125mL. Se añadió 20mL de agua destilada y se agito la suspensión con una varilla de vidrio tres veces (durante 30 segundos) en una hora.

Una vez calibrado el potenciómetro se procedió a determinar el pH de cada muestra de suelo, previa agitación enérgica de la suspensión.

3.2.2 Determinación de la Acidez Intercambiable (Al + H) en suelos con pH menor que 5,5. Se pesaron 5g de suelo y se adicionaron 50mL de cloruro de potasio 1M, la solución se agito filtro. Al filtrado recibido se agregaron 3 gotas de fenolftaleína para titular con una solución de NaOH 0,05N, hasta la aparición de un color rosado pálido. Para la determinación volumétrica del aluminio intercambiable después de la titulación del extracto con hidróxido de sodio se agregó una gota de HCl 0,05N para volver la solución incolora. Se adicionaron 10mL de NaF 4% titulando finalmente la solución con HCl 0,05N para que la solución se torne incolora permanentemente.

3.2.3 Determinación Colorimétrica de la Materia Orgánica. Se pesaron 0,15g de suelo seco al aire y tamizado con malla No. 30 y se añadieron 5mL de solución de dicromato de potasio 2N, 10mL de ácido sulfúrico concentrado. La solución se diluyo con 50mL de agua destilada, se enfrió y sedimentó durante 2 horas. El sobrenadante se transvaso a tubos de ensayo y se dejó en reposo 16 horas. Se realizó la lectura en espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer lambda 11 a una absorbancia de 585nm, cuadrando el cero con el blanco de la tanda.

3.2.4 Determinación de la Humedad (Pw %). Se tararon capsulas de aluminio y se pesaron en ellas aproximadamente 20g de suelo seco al ambiente. Las capsulas se metieron a la estufa y se dejaron durante una noche a 105°C. Al día siguiente se enfriaron las capsulas en desecador para proceder a pesarlas nuevamente.

3.2.5 Determinación de la Densidad Aparente. Se pesó una probeta de 10mL de capacidad y se llenó hasta una quinta parte de su volumen con las muestras de suelo que se utilizaron para el cálculo de la humedad. El suelo de la probeta se compactó, se pesó nuevamente la probeta y se anotó el volumen ocupado por el suelo.

3.2.6 Determinación de la Textura. Teniendo en cuenta el porcentaje de humedad de cada muestra de suelo y haciendo uso de la siguiente fórmula se procedió a pesar el valor correspondiente para cada suelo.

$$P_{\text{muestra}} = P_w + 100/2$$

El suelo se pasó a una copa de dispersión y se agregó agua destilada y 10mL de solución dispersante. La muestra se sometió a dispersión durante 12 minutos y se transfirió el contenido a un cilindro graduado hasta alcanzar un volumen aproximado de 1,130mL teniendo el hidrómetro dentro. Después se sacó el hidrómetro, se agitó la suspensión verticalmente durante 40 segundos utilizando un agitador manual con émbolo. Pasado este tiempo se sacó el agitador, se esperó 30 segundos y se sumergió cuidadosamente el hidrómetro en la suspensión para hacer la lectura. También se tomó lectura de la temperatura para hacer corrección de la misma. Transcurridas 2 horas se realizó otra lectura.

3.3 VALIDACION DE CURVA DE CALIBRACION METODO BRAY & KURTZ N°2

Se prepararon diez (10) soluciones patrón en un rango de concentración de 1 a 15 mg/Kg de P a partir de Fosfato diácido de potasio (Merck) al 97%. Para su lectura en el espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer Lambda 11 se formó un complejo de color de la siguiente manera:

Se tomaron 18mL de la solución que desarrolla color en un tubo de ensayo de 25mL y se adicionaron 2mL de la solución patrón, se agitó durante 40 segundos y se dejó que se estabilice el color durante 15 min para efectuar la lectura de la muestra cuadrando a cero de absorbancia con el blanco de tanga y a la longitud de onda establecida mediante la medición del espectro UV-VIS entre 400 - 900nm.⁷⁴ La lectura de cada uno de los patrones (λ_{max} . 890nm) se realizó por triplicado durante 10 días continuos.

Figura 12. Espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer Lambda 11



Fuente: Sección de Laboratorios Especializados. Universidad de Nariño.

⁷⁴CARRILLO. Op. cit., Pág. 31

3.4 VALIDACION DE CURVA DE CALIBRACIÓN METODO MEHLICH 1

Se prepararon 10 soluciones patrón de fosforo en un rango de concentración entre 0.1 y 2.5 ppm de P. Para determinar la longitud de onda de trabajo se realizó la medición del espectro UV VIS entre 400 -900nm.

La lectura de cada uno de los patrones (λ_{max} . 725nm) se realizó por triplicado durante 10 días continuos.

3.5 DETERMINACION DE FOSFORO RESIDUAL (P-rem)

REACTIVOS

- Solución de equilibrio:

Se pesaron 1.4702g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 0.2637g de KH_2PO_4 , se disolvieron en agua y se transvasaron a un balón volumétrico de 1L. Se complementó el volumen y se homogenizó. Esta solución contiene 0.01 M de CaCl_2 y 60ppm de P.

- Solución 725

Solución A: se disolvió 1g de bicarbonato de bismuto $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ en aproximadamente 200mL de agua y en seguida se adicionó 138.8 mL. de ácido sulfúrico concentrado lentamente.

Solución B: se disolvió 20g de molibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en aproximadamente 500mL de agua.

Se mezclaron las soluciones A y B en un balón aforado de 1L y se complementó el volumen con agua destilada. Esta solución se guardó en un frasco de vidrio ámbar y sellado herméticamente.

- Solución Coctel

En un balón aforado de 1 L. se adicionaron 1.6g de ácido ascórbico en aproximadamente 200mL de agua destilada. Se adicionaron 200mL de solución 725. Se completó el volumen del balón con agua destilada y se homogenizó la solución.

Esta solución se preparó una hora antes de ser utilizada.

PROCEDIMIENTO

Se colocaron 5 cm^3 de suelo seco al aire en un Erlenmeyer de 125 mL y se adicionaron 50mL de solución de CaCl_2 0.01M que contenía 60 ppm de fosforo (solución de equilibrio). Se agitó por cinco minutos y se dejó en reposo durante

una noche (aprox. 16 horas). Se tomó una alícuota de 10mL del sobrenadante en un balón volumétrico de 50mL, se complementó el volumen y se homogenizó.

Se mezclaron 5mL de la solución diluida con 5 mL. de la solución coctel. Transcurridos 5 minutos se hizo la lectura de absorbancia a la longitud de onda determinada con anterioridad.

3.6 MÉTODOS DE BRAY KURTZ N° 2 ⁷⁵

REACTIVOS

- Ácido clorhídrico 4N: se tomó 500 mL de HCl concentrado y se adicionó un litro de agua.
- Solución extractora: (HCl 0.1N + NH₄F 0.03N), se disolvieron 1,11g de NH₄F y 25mL de HCl 4N en agua y se llevó a un litro. La solución se debe guardar en frasco oscuro y plástico.
- Solución A: se disolvieron 60g de molibdato de amonio en 200mL de agua. Se añadieron 1,455g de tartrato de antimonio y potasio y se disolvió. Se agregó lentamente con agitación 700mL H₂SO₄ concentrado. Se enfrió y se diluyo a volumen de 1 litro.
- Solución B: se disolvieron 61g de ácido ascórbico (C₆H₈O₆) en 500mL de agua.
Almacenar las soluciones A y B en nevera para una duración de dos meses. Son sensibles a la luz y al calor.
- Solución coloreadora: Tomar 25mL de la solución A; transferir a 800mL de agua en un balón aforado de 1 litro. Mezclar y añadir 10mL de la solución B, llevando a volumen de 1 litro con agua.

EQUIPOS

- Espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer Lambda 11
- Estufa OHAUS

DETERMINACIÓN

Se pesaron 2.85g de suelo y se colocaron en un recipiente plástico. Se añadieron 20mL de la solución extractora, se tapó y se agitaron durante 40 segundos de

⁷⁵ CARRILLO. *Ibíd.*, Pág. 21

forma inclinada, manualmente y cronometrando el tiempo. Se filtraron inmediatamente y el sobrenadante se dejó en reposo durante 30 minutos.

Se tomaron 18mL de la solución para desarrollar color en un tubo de ensayo de 50mL y se adicionaron 2mL del extracto obtenido anteriormente, se esperó 15 min para efectuar la lectura de la muestra cuadrando a cero de absorbancia con el blanco de tanda y a la longitud de onda máxima establecida.⁷⁶

3.7 MÉTODO DE MEHLICH 1

REACTIVOS

- *Solución Extractora*
Mehlich 1 (2x): en un balón aforado de un litro se colocaron 8.2mL de HCl 37%, d = 1.19 g/ cc, más 1.4mL de H₂SO₄ 98%, d = 1.84 g/cc. Se completó el volumen con agua destilada y se homogenizo la solución.
Mehlich 1: Diluir 500mL de Mehlich 1 (2x) a un litro con agua destilada.
- Solución Coctel (Ver Sección 3.5)

EQUIPOS

- Espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer Lambda 11
- Estufa OHAUS

PROCEDIMIENTO

Se colocaron 5 cm³ de suelo seco al aire en un Erlenmeyer de 250 mL y se adicionaron 50mL de la solución extractora. Se agito por cinco minutos y se dejó en reposo por un periodo de 16 horas. Después de este periodo, se tomaron 10mL del sobrenadante y se mezclaron con 10mL de la solución coctel. Al cabo de 30 minutos se realizó la lectura en el espectrofotómetro a la longitud de onda elegida para el método de comparación.⁷⁷

3.8 PROCEDIMIENTO ESTADISTICO

La parte experimental consistió en el procesamiento de las muestras y el registro de los resultados para cada método y para cada grupo diario de ensayos. En total se realizaron 5 ensayos en días diferentes alternos, con una diferencia máxima de 3 días entre un ensayo y otro. Las muestras se analizaron por triplicado para cada ensayo realizado.

⁷⁶CARRILLO. *Ibíd.*, Pág. 31

⁷⁷ DEFELIPO, B. y RIBEIRO, A. *Análise Química do Solo*. 2ª Ed. Universidade Federal de Viçosa Conselho de Extensão. Viçosa – Minas Gerais. 1997, pág. 9

El grupo básico de muestras que se analizaron en cada ensayo se determinó teniendo en cuenta un rango de trabajo de 1 a 40ppm, el cual se describe a continuación:

BK.= Blanco de reactivos y procedimiento
 E.b= Estándar de concentración baja, 2 ppm
 E.m= Estándar de concentración media; 20 ppm
 E.a= Estándar de concentración alta; 40 ppm
 M1= Muestra natural, 15 ppm
 M1A.b= M1 adicionada con un nivel bajo, máximo el 30% de M1
 M1A.m= M1 adicionada con un nivel medio, mínimo el 50% de M1
 M1A.a= M1 adicionada con un nivel alto, < 100% de M1

Se ejecutaron las actividades propuestas en la tabla 6.

Tabla 6. Actividades de validación

ACTIVIDAD	Descripción de la Actividad
Determinación de los límites de detección y cuantificación	Se midieron 10 réplicas del blanco de trabajo de cada uno de los métodos. Con el grupo de datos se calculó: el promedio aritmético (X_m), la desviación estándar(s), el coeficiente de variación (% CV). Los límites de detección y cuantificación se calcularon con la desviación estándar de la señal blanco de ruido, así: límite de detección del método ($LDM = X + 3s$) y límite de cuantificación ($LC = X + 10s$).
Determinación de la exactitud, expresada como %E	Se midieron réplicas de cada estándar a tres concentraciones teóricas diferentes: E. b: Estándar bajo. E. m: Estándar medio, cerca del 50 % del rango de trabajo. E. a: Estándar alto, cerca del 100 % del rango de trabajo. Se calculó: X_m , s, % CV y % E.
Determinación de la precisión	Se midieron réplicas de muestras diferentes y se determinó su desviación estándar y coeficiente de variación
Determinación de la Sensibilidad del método	Se calculó la pendiente de la curva de calibración.
Determinación del porcentaje de recuperación	Se analizó una matriz real con muestra adicionada. Se tomó la concentración de la muestra real y se restó de la concentración real más la adición, el resultado se dividió entre la concentración de la adición, multiplicando luego por cien. Una buena recuperación está entre $100 \% \pm 10 \%$.

<p>Consolidación de la información obtenida de la validación</p>	<p>Tratamiento estadístico de los datos obtenidos. Se compararon los resultados y cálculos obtenidos por ensayo, promediándolos y calculándoles su desviación estándar (s) y coeficiente de variación. Adicionalmente se realizó análisis factorial en el programa estadístico SAS.</p>
<p>Criterios de Aceptación</p>	<p>Exactitud: expresada como porcentaje de error (%E) menor o igual al 10%.</p> <p>Precisión: expresada como porcentaje de coeficiente de variación (%CV) menor al 10 %.</p>

Fuente: Esta investigación

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACION DE LOS SUELOS

Los suelos que se analizaron correspondieron a suelos ácidos con un rango de pH que oscila entre 5,20 a 6,13; humedad media y alto contenido de materia orgánica como se observa en la tabla 7.

Tabla 7. Propiedades químicas de los suelos analizados.

Localización	Muestra	pH	Humedad (%)	Densidad Aparente (g-mL)	Materia Organica (%MO)	Acidez* Intercambiable (meq/100gsuelo)	AI* Intercambiable meqAl ³⁺ /100gsuelo
Buesaco Villa Moreno	1	5,28	7,56	1,074	5,298	2	0,23
Buesaco Pajajoy	2	5,47	6,865	0,983	6,1117	11	
Sandoná Ingenio	3	5,51	7,103	1,116	4,212	5	2,62
Sandoná San José	4	5,59	4,81	1,162	4,268		
Sandoná Bolívar	5	6,13	4,749	1,26	6,027		
Buesaco-Pajajoy	6	5,20	5,022	1,013	6, 989	3	
Sandoná La Soledad	7	5,35	3,126	1,203	5,195	13	
Buesaco Naranjal	8	5,18	3,247	1,146	6,865	8	
Sandoná Bella vista	9	5,84	5,632	1,059	7,245		

* La acidez intercambiable se determina en muestras de suelo con pH < 5,5.

Fuente. Esta investigación

Teniendo en cuenta la textura de los suelos se observa que predominan suelos franco arcillo arenosos con bajo porcentaje de arcilla de acuerdo a la tabla 8.

Tabla 8. Resultados de análisis granulométricos. Método Bouyucos

TEXTURA DE SUELOS				
Muestra	% Arcillas	% Arenas	% Limo	Clasificación Diagrama Textura
1	16	60	24	Franco arenoso
2	16	66	18	Franco arenoso
3	26	50	24	Franco arcillo arenoso
4	12	64	24	Franco arenoso
5	26	48	26	Franco arcillo arenoso
6	14	56	30	Franco arenoso
7	36	45	19	Franco arcillo arenoso
8	28	60	12	Franco arcillo arenoso
9	32	56	22	Franco arcilloso

Fuente: Esta investigación

4.2 CAPACIDAD MÁXIMA DE ADSORCION DE FOSFORO (CMAP)

Otro de los factores que influye de manera directa en la disponibilidad de fosforo es la capacidad máxima de adsorción de fosforo, también llamada capacidad tampón que presenta el suelo la cual se estableció mediante la determinación del fosforo residual (Prem)

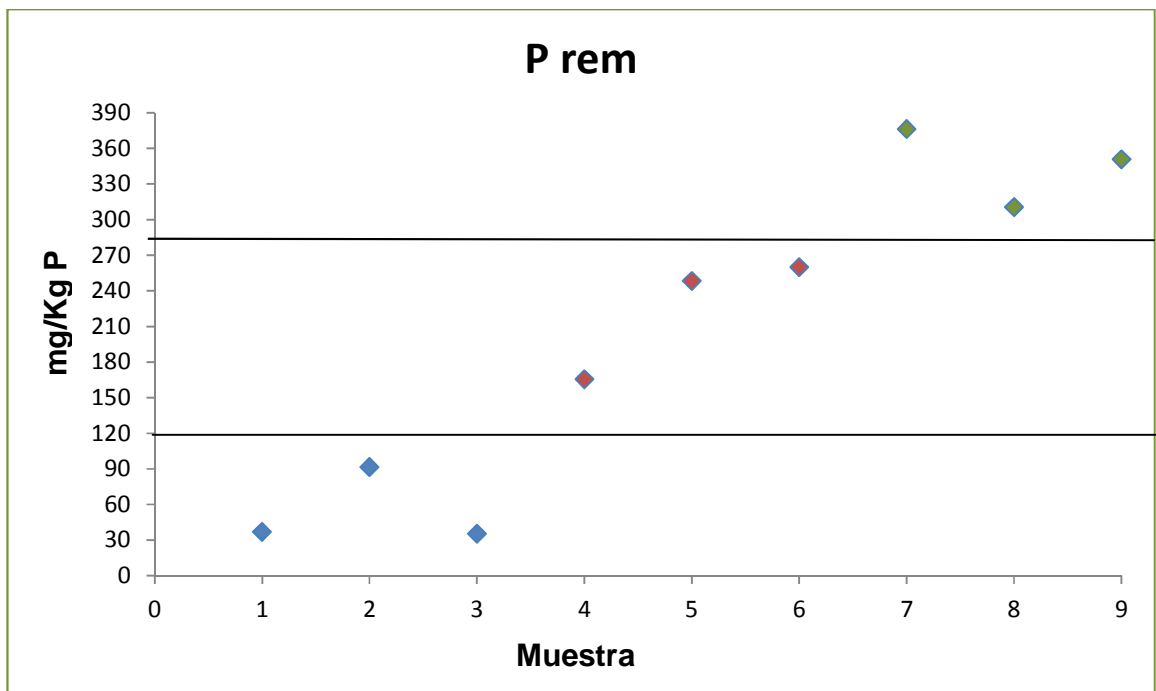
Tabla 9. Fosforo residual (Prem)

Localización	Muestra	mg/Kg P fijado
Buesaco Villa Moreno	1	36,936
Buesaco Pajajoy	2	91,428
Sandoná Ingenio	3	35,228
Sandoná San José	4	165,569
Sandoná Bolívar	5	248,257
Buesaco-Pajajoy	6	259,875
Sandoná La Soledad	7	376,199
Buesaco Naranjal	8	310,489
Sandoná Bella vista	9	350,756

Fuente. Esta investigación

Los valores de fósforo residual se representan en un gráfico de dispersión para determinar diferentes niveles poblacionales de acuerdo al contenido de Prem que presentan las muestras. Véase gráfico 1

Gráfico 1. Determinación de niveles poblacionales de acuerdo al Prem



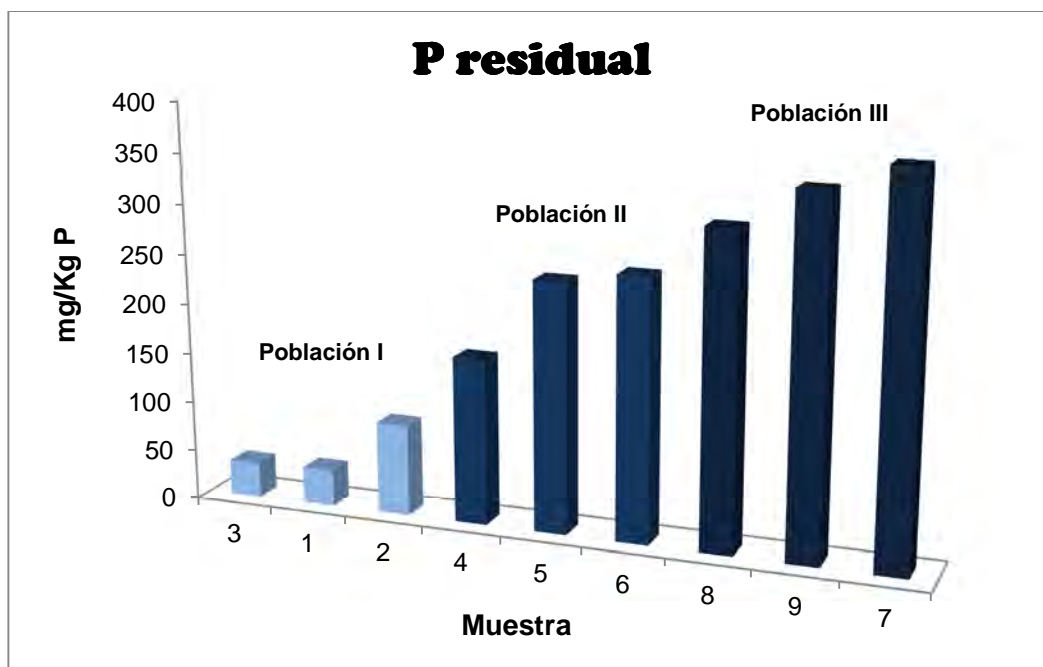
Fuente. Esta investigación

Se observa la formación de tres niveles poblacionales compuesto cada uno de tres muestras diferentes de suelo. Cada uno de los niveles poblacionales son el punto de partida para definir el comportamiento de los métodos de extracción de Bray & Kurtz No. 2 y Mehlich 1 en la extracción de fósforo disponible.

De acuerdo a la tabla 7 se confirma que el suelo con mayor contenido de fósforo no lábil fue el perteneciente al municipio de Sardoná, finca la Soledad (Muestra 7). Los antecedentes teóricos del numeral 2.2.5.2 permiten establecer que esto se debe en parte al mayor porcentaje de arcilla y a que el pH de 5,3 (equivalente a esta muestra) está en el rango de encontrar mayores niveles de aluminio y hierro en la superficie del suelo lo que también incrementa el contenido de P-residual.

De acuerdo al P- residual que presentan los suelos, éstos se comportaron de la siguiente manera teniendo en cuenta un orden creciente:

Gráfico 2. Fósforo residual



Fuente. Esta investigación

Así mismo, se puede realizar una clasificación de los suelos teniendo en cuenta el mismo criterio de la capacidad de fijación de fósforo en tres grupos:

Tabla 10. Capacidad de Fijación de P

Nivel Poblacional	PODER DE FIJACION	MUESTRA	mg/Kg P fijado
I	Bajo	3	35,2278
		1	36,9362
		2	91,4237
II	Medio	6	165,5695
		5	248,2574
		4	259,8747
III	Alto	8	310,4890
		9	350,7560
		7	376,1997

Fuente. Esta investigación

4.3 DISPONIBILIDAD DE FOSFORO A LA PLANTA

Los resultados obtenidos de disponibilidad de fósforo en las muestras de suelo variaron de acuerdo al método de extracción. La tabla 11 indica los valores para

cada muestra y sus correspondientes desviaciones estándar, que fueron analizadas según la distribución de población del gráfico 1.

Tabla 11. Disponibilidad de P de acuerdo al nivel poblacional

Población	Muestra	P (mg/Kg) M. Bray 2	Desviación Estándar	P (mg/Kg) M. Mehlich	Desviación Estándar
I	1	6,5241	0,1959	5,4897	0,1033
	2	9,9095	0,0816	7,1526	0,3166
	3	14,3367	0,2974	15,1822	0,1516
II	4	21,0161	0,1132	7,4089	0,0893
	5	21,3678	0,2584	17,0615	0,3080
	6	30,8772	0,4077	15,0114	0,2798
III	7	73,3689	0,4001	116,5148	0,9091
	8	52,3146	0,3589	80,2450	0,8974
	9	60,1239	0,4024	105,3650	0,7125

Fuente. Esta investigación

De acuerdo a los resultados, se observa que en suelos con contenido de P disponible en bajo rango (0-15ppm) la variación no es muy diferenciada, cuando la disponibilidad de P es de concentración media la diferencia fue mayor, logrando extraer por el método de Bray y Kurtz 2 aproximadamente el doble del contenido de fósforo disponible, en los suelos con mayor disponibilidad de fósforo para la planta, es decir, con una concentración ubicada en alto rango (mayor a 40 ppm) se observa que el método de comparación (Mehlich 1) permite una mayor extracción.

Relacionando los resultados de las tablas 9 y 11 se observa que los resultados obtenidos de fósforo residual (Prem) y fósforo disponible extraído por ambos métodos se correlacionan de manera positiva, es decir, que a menores concentraciones de fósforo residual menor es la disponibilidad de fósforo para la planta. Por lo tanto el P-rem es un indicador de la disponibilidad de P del suelo que de acuerdo a otras investigaciones a concentraciones bajas de fósforo residual, la capacidad máxima de adsorción de fósforo es alta.⁷⁸

⁷⁸N. G. BOSCHETTI A.(2), C. E. QUINTERO G.(2) & R. A. BENAVIDEZ Q. CARACTERIZAÇÃO DO FATOR CAPACIDADE DEFÓSFORO EM SOLOS DE ENTRE RÍOS, ARGENTINA. Bras. Ci. Solo, 22. 1998, pág. 95-99

En la población III la extracción es mayor con el método de Mehlich 1 debido posiblemente a la acción del doble ácido de la solución extractante, de acuerdo con la tabla 7 el pH de los suelos correspondientes a esta población es ácido siendo la principal fuente de P los fosfatos de aluminio y hierro, este método es el que mejor retiene estos cationes por la fuerte acción de los ácidos sulfúrico y clorhídrico que constituyen la solución extractante. Al pertenecer estos ácidos al grupo de ácidos fuertes estos se disocian más fácilmente compitiendo con los aniones fosfato por los cationes presentes en la superficie del suelo. De esta forma se liberan los grupos fosfato, permitiendo una mayor liberación y extracción del fósforo.

4.4 EXPERIMENTOS DE VALIDACIÓN MÉTODO BRAY & KURTZ No. 2

4.4.1 Selección de la Longitud de Onda

En el anexo A se indica el espectro UV-VIS de absorción donde se ubica la señal de máxima absorción. La longitud de onda seleccionada es 890 nm.

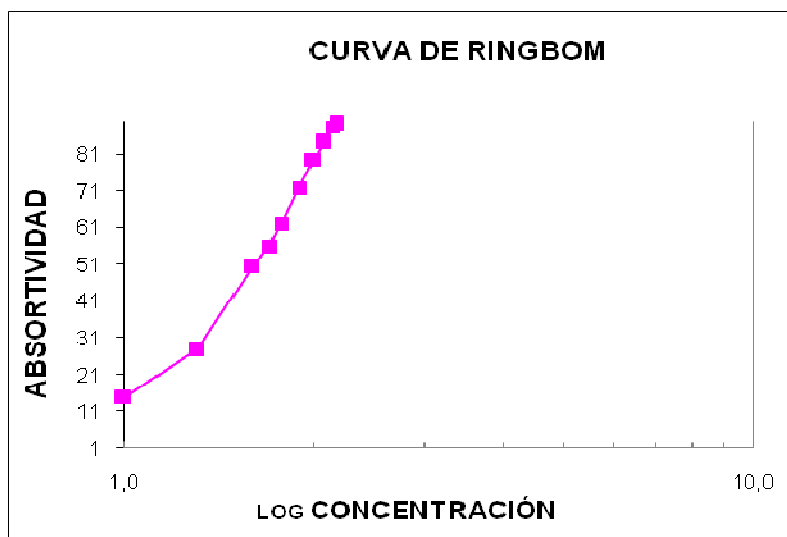
4.4.2 Determinación del Rango de Trabajo y Linealidad

El método estándar establece que para la medición de la disponibilidad de Fosforo empleando el método Bray Kurtz No. 2 el rango óptimo de trabajo es entre 1 y 12 mg/Kg. Con el fin de confirmar esta información se prepararon varios patrones para cubrir el rango citado en la literatura, luego se hicieron ensayos ampliando los rangos para mejorar el alcance del método de acuerdo a las necesidades del laboratorio.

Con las soluciones estándar de concentración teórica conocida y graficando la respectiva curva de ringbom, se construyó la correspondiente curva de calibración para el método implementado por el laboratorio. La curva de ringbom consiste en construir una gráfica de absortancia (100- %T) vs log concentración.

Gráfico 3. Curva de Ringbom

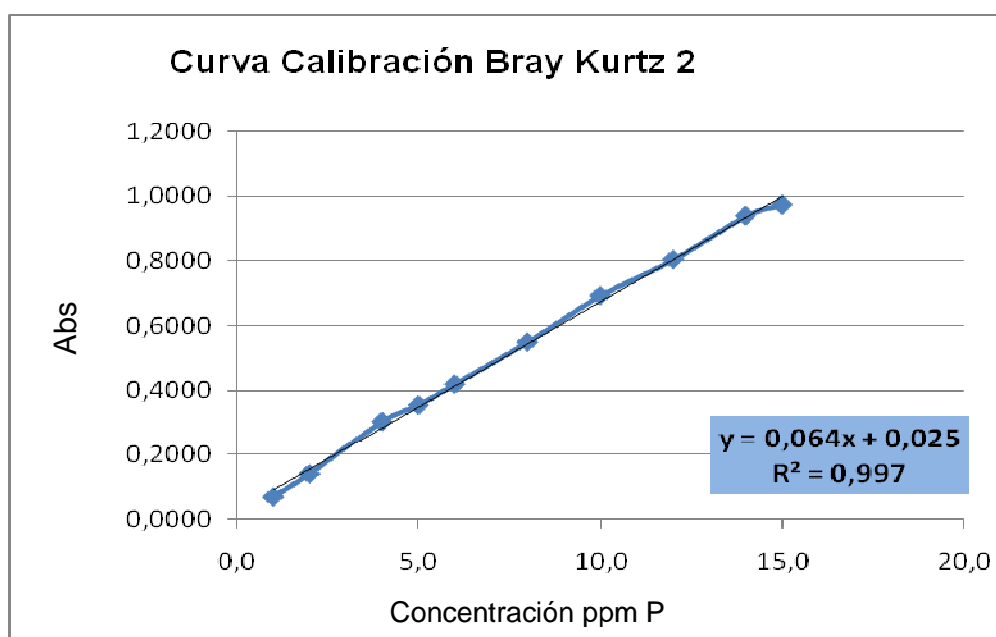
mg/Kg P	ABS
1,0	0,0702
2,0	0,1413
4,0	0,3052
5,0	0,3566
6,0	0,4211
8,0	0,5503
10,0	0,6931
12,0	0,8039
14,0	0,9382
15,0	0,9728



Fuente. Esta investigación

La curva de ringbom permite obtener un intervalo lineal comprendido entre 4 y 15 mg/Kg de P a una longitud de onda de 890nm. Sin embargo teniendo en cuenta la ecuación de la curva, esta no se ve afectada al graficar la curva de calibración desde una concentración de 1mg/Kg, incluso el coeficiente de determinación R^2 se acerca mucho más a 1.

Gráfico 4. Curva de Calibración



Fuente. Esta investigación

Para evaluar la linealidad de la curva se realizó una prueba de significación estableciendo como hipótesis nula que el valor poblacional del coeficiente es cero.

Teniendo en cuenta que el valor de n es igual a 10 el valor de t calculado es igual a 57.665 que se compara con el valor de t tabulado al nivel de significación de 0.05, usando una prueba t de dos colas y n-2 grados de libertad.

El valor de $t_{\alpha=0.05}$ y 8 gl es de 2.31 menor al estadístico calculado (57.665) por lo que se rechaza la hipótesis nula. Por tanto se puede decir que hay una relación lineal significativa entre las variables y que esta relación es alta (cerca a 1).

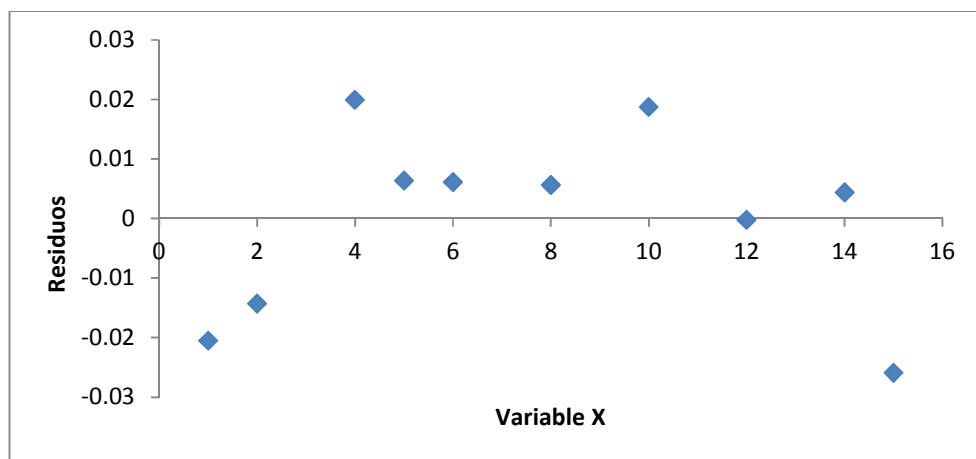
Los demás parámetros que se determinaron para la validación de la curva se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 12. Parámetros de Validación Curva de calibración Método Bray & Kurtz No.2

Patrón [ppm P]	DESVIACIÓN ESTANDAR	COEFICIENTE DE VARIACIÓN	MAXIMO	MINIMO	VALORES T 95% (G)	T ALTO G(CAL.)	T BAJO G(CAL)
1,0	0,001	1,556	0,072	0,069	2,11	1,627	1,118
2,0	0,002	1,501	0,144	0,138	2,11	1,257	1,571
4,0,	0,002	0,512	0,308	0,303	2,11	1,777	1,421
5,0	0,005	1,339	0,364	0,351	2,11	1,560	1,164
6,0	0,003	0,676	0,426	0,418	2,11	1,717	1,092
8,0	0,002	0,375	0,552	0,547	2,11	0,808	1,617
10,0	0,002	0,233	0,696	0,691	2,11	1,788	1,306
12,0	0,002	0,201	0,806	0,801	2,11	1,306	1,788
14,0	0,002	0,212	0,942	0,936	2,11	1,902	1,119
15,0	0,001	0,073	0,974	0,972	2,03	1,768	1,061

Adicionalmente se calculó y graficó los valores residuales (diferencia entre el valor verdadero de “y” y el valor predicho por la línea recta, para cada valor de “x”) donde la distribución aleatoria alrededor de la línea recta confirma la linealidad.

Gráfico 5. Gráfico de Residuos



Fuente. Esta investigación

4.4.3 Limite de Detección y Cuantificación

Se determinaron teniendo en cuenta la lectura de blancos de muestra.

Tabla 13. Señal ruido del blanco para LD y LC

Ensayo	Abs	[mg/Kg P]
1	0,060	0,547
2	0,060	0,547
3	0,060	0,547
4	0,059	0,531
5	0,059	0,531
6	0,059	0,531
7	0,059	0,531
8	0,059	0,531
9	0,059	0,531
10	0,059	0,531
Promedio	0,059	0,536
Desviación Estándar (s)	0,0005	0,0076
LD	0,558	
LC	0,611	

Fuente. Esta investigación

Los límites de detección y cuantificación se determinaron con la señal de ruido del blanco.

Para la determinación del intervalo lineal o el rango de trabajo se tuvo en cuenta el valor del límite de detección o cuantificación y mediante observación visual de la curva de calibración se determinó el límite superior de trabajo.

LIMITE INFERIOR = 0.611 mg/Kg P
 LIMITE SUPERIOR = 15 mg/Kg P

4.4.4 Sensibilidad del Método

Cuando se construye una curva de calibración se obtiene una ecuación algebraica de tipo lineal, así:

$$y = mx + b$$

Donde: y = Absorbancia

m = pendiente de la curva, sensibilidad de calibración del método

x = Concentración

b = Intercepto, ò error sistemático

En la tabla 14 se registran cada una de las sensibilidades de calibración de todas las curvas construidas durante la etapa de validación, el intercepto b y el ajuste o coeficiente de correlación r.

Tabla 14. Datos de cada curva de calibración construida en la validación del método Bray & Kurtz No. 2

Sensibilidad de Calibración del Método		Intercepto b	r
	0,06468	0,02795	0,99728
	0,06475	0,02703	0,99769
	0,06582	0,02294	0,99812
	0,06488	0,02522	0,99760
	0,06479	0,02620	0,99741
	0,06502	0,02325	0,99782
	0,06505	0,02434	0,99771
	0,06500	0,02521	0,99780
	0,06492	0,02530	0,99748
Promedio	0,06499	0,02527	0,99766
Valor Máximo	0,06475	0,02795	0,99812
Valor Mínimo	0,06468	0,22940	0,99728

Fuente. Esta investigación

La sensibilidad del método corresponde a 0.06499 que corresponde a la pendiente de la curva de calibración validada.

4.4.5 Exactitud

Se realizó un contraste de significación para comprobar la veracidad de la hipótesis nula H_0 mediante la cual se establece que el método de Bray Y Kurtz No.2 no está sujeto a errores sistemáticos, es decir, indicar que no hay otra diferencia entre el valor observado y el conocido que la atribuible a la variación aleatoria.

Se utilizó la prueba t que se realizó mediante el programa Statgraphics Centurion XV II el cual hace una comparación entre las medias permitiendo identificar si existen diferencias significativas o no entre los ensayos. Además se tuvo en cuenta el criterio de aceptar valores menores o iguales a 10%.

Tabla 15. Datos Obtenidos para el Estándar de concentración baja en la Validación del Método Bray y Kurtz No. 2

	ESTANDAR BAJO				
	CONCENTRACIÓN TEORICA 5 ppm P				
	ENSAYO 1 (mg/Kg)	ENSAYO 2 (mg/Kg)	ENSAYO 3 (mg/Kg)	ENSAYO 4 (mg/Kg)	ENSAYO 5 (mg/Kg)
1	4,953	5,172	4,95	5,06	5,047
2	5,078	4,953	5,04	5,148	4,925
3	5,156	5,047	5,172	4,969	5,145
Xm	5,062	5,057	5,054	5,059	5,039
S	0,1024	0,1099	0,1117	0,0895	0,1102
%CV	2,0228	2,1724	2,2093	1,7692	2,1873
%E	1,247	1,147	1,080	1,180	0,780
t	1,054	0,904	0,838	1,142	0,613

Fuente. Esta investigación

Los valores del estadístico t fueron menores que el valor crítico de la tabla (Anexo B) a un nivel de confianza del 95% ($t_{0,05,2gl} = 4,3$) por lo que la hipótesis nula se acepta demostrando que los ensayos no presentan diferencias significativas. Por lo tanto el %E máximo es 1,247%.

La siguiente tabla presenta el resumen estadístico realizado en el programa Statgraphics Centurion XV II para las mediciones realizadas al patrón de concentración baja:

Tabla 16. Resumen Estadístico para Estándar Bajo

Recuento	15
Promedio	5,0478
Desviación Estándar	0,0895913
Coficiente de Variación	1,77486%
Mínimo	4,925
Máximo	5,188
Rango	0,263
Sesgo Estandarizado	0,567429
Curtosis Estandarizada	-0,983252

Fuente. Esta investigación

De la tabla 16 los parámetros de interés son el sesgo estandarizado y la curtosis estandarizada con el fin de determinar si la muestra proviene de una distribución normal. Valores de estos estadísticos fuera del rango de -2 a +2 indican desviaciones significativas de la normalidad. En este caso, el valor del sesgo estandarizado se encuentra dentro del rango esperado para datos provenientes de una distribución normal. Así mismo, el valor de curtosis estandarizada se encuentra dentro del rango esperado para datos provenientes de una distribución normal.

Intervalos de Confianza para Estándar Bajo

Intervalos de confianza del 95,0% para la media: 5,0478 +/- 0,0496141
[4,99819; 5,09741]

Intervalos de confianza del 95,0% para la desviación estándar:
[0,0655922; 0,141294]

La interpretación de estos intervalos es que, en muestreos repetidos, éstos contendrán la media verdadera o la desviación estándar verdadera de la población de la que fueron extraídas las muestras, el 95,0% de las veces. Se puede establecer con 95,0% de confianza, que la media verdadera del Estándar Bajo se encuentra en algún lugar entre 5,03457 y 5,10648, en tanto que la desviación estándar verdadera está entre 0,0604313 y 0,114066. En la tabla 16 se verifica efectivamente que tanto la media como la desviación estándar se encuentran dentro de los intervalos de confianza establecidos.

Tabla 17. Datos Obtenidos para el Estándar de concentración media en la Validación del Método Bray y Kurtz No. 2

	ESTANDAR MEDIO				
	CONCENTRACIÓN TEORICA 20 ppm P				
	ENSAYO 1 (mg/Kg)	ENSAYO 2 (mg/Kg)	ENSAYO 3 (mg/Kg)	ENSAYO 4 (mg/Kg)	ENSAYO 5 (mg/Kg)
1	19,438	18,281	18,969	18,960	19,750
2	18,656	19,219	18,813	18,500	18,750
3	18,594	19,063	18,213	19,281	19,063
Xm	18,896	18,854	18,665	18,914	19,188
S	0,470	0,502	0,399	0,393	0,512
%CV	2,488	2,664	2,139	2,076	2,666
%E	5,521	5,729	6,677	5,431	6,240
T	4,068	3,951	5,794	4,791	2,751

Fuente. Esta investigación

Para el estándar medio el valor de $t_{\alpha=0.05, 2gl} = 4,3$. Puesto que el valor observado de t es mayor que el valor crítico en dos ensayos, la hipótesis nula se rechaza indicando diferencias significativas en estos ensayos, sin embargo cumplen con el %E máximo permitido por los criterios de aceptación, por lo tanto el %E máximo es 6,677%.

A continuación se presenta el resumen estadístico de las mediciones realizadas con el patrón de concentración media.

Tabla 18. Resumen Estadístico para Estándar Medio

Recuento	15
Promedio	18,9033
Desviación Estándar	0,424144
Coefficiente de Variación	2,24375%
Mínimo	18,213
Máximo	19,75
Rango	1,537
Sesgo Estandarizado	0,28863
Curtosis Estandarizada	-0,176575

Fuente. Esta investigación

Se observa que para el análisis realizado al estándar medio, el valor del sesgo estandarizado y el valor de curtosis estandarizada se encuentran dentro del rango esperado para datos provenientes de una distribución normal.

Intervalos de Confianza para Estándar Medio

Intervalos de confianza del 95,0% para la media: 18,9033 +/- 0,234883
[18,6684; 19,1382]

Intervalos de confianza del 95,0% para la desviación estándar:
[0,310527; 0,668916]

Se establece con 95,0% de confianza, que la media verdadera del Estándar Medio se encuentra en algún lugar entre 18,6684 y 19,1382, en tanto que la desviación estándar verdadera está en algún lugar entre 0,3105 y 0,6689 lo que efectivamente se confirma en la tabla 18.

Tabla 19. Datos Obtenidos para el Estándar de concentración Alta en la Validación del Método Bray y Kurtz No. 2

	ESTANDAR ALTO				
	CONCENTRACIÓN TEORICA 40 ppm P				
	ENSAYO 1 (mg/Kg)	ENSAYO 2 (mg/Kg)	ENSAYO 3 (mg/Kg)	ENSAYO 4 (mg/Kg)	ENSAYO 5 (mg/Kg)
1	39,844	39,531	40,094	39,530	39,688
2	39,688	39,688	40,219	39,220	39,219
3	39,844	39,688	40,250	39,688	39,530
Xm	39,792	39,635	40,188	39,479	39,479
S	0,090	0,090	0,083	0,238	0,239
%CV	0,227	0,228	0,206	0,602	0,604
%E	0,821	0,911	0,769	1,302	1,303
t	0,007	0,014	0,011	0,014	0,021

Fuente. Esta investigación

Puesto que el valor observado de t es menor que el valor crítico, la hipótesis nula se retiene: no hay evidencia de error sistemático por lo que el %E máximo es 1,303%. Hay que señalar que esto no significa que no existan errores sistemáticos, sino que no se ha podido constatar su existencia.⁷⁹

⁷⁹ MILLER. Op. cit., Pág. 45

Tabla 20. Resumen Estadístico para Estándar Alto

Recuento	15
Promedio	39,7147
Desviación Estándar	0,306379
Coefficiente de Variación	0,77145%
Mínimo	39,219
Máximo	40,25
Rango	1,031
Sesgo Estandarizado	0,356317
Curtosis Estandarizada	-0,103073

Fuente. Esta investigación

En el análisis realizado al estándar alto el valor de sesgo estandarizado y de curtosis estandarizada se encuentran dentro del rango esperado para datos provenientes de una distribución normal.

Intervalos de Confianza para Estándar Alto

Intervalos de confianza del 95,0% para la media: 39,7147 +/- 0,169668
[39,5451, 39,8844]

Intervalos de confianza del 95,0% para la desviación estándar:
[0,224308, 0,48319]

Se establece con 95,0% de confianza, que la media verdadera para el estándar alto se encuentra en algún lugar entre 39,5451 y 39,8544, en tanto que la desviación estándar verdadera está en algún lugar entre 0,224308 y 0,48319 lo que también es verificable en la tabla 20.

4.4.6 Precisión (Expresada como %CV)

Retomando el análisis realizado a cada uno de los estándares para determinar la exactitud (Tablas 15, 17 y 19) los datos indican los siguientes coeficientes de variación máximos que es el parámetro que se tiene en cuenta para evaluar la precisión del método.

Tabla 21. Precisión de Patrones en términos de %CV

ESTANDAR	%CV
5 mg/Kg (Patrón Bajo)	2,172
20 mg/Kg(Patrón Medio)	2,666
40mg/Kg (Patrón Alto)	0,604

Fuente. Esta investigación

Se observa que la variación en las mediciones es menor en el estándar de concentración alta, sin embargo los coeficientes de variación máximos de los patrones son bajos teniendo en cuenta que se aceptan valores hasta del 10%.

4.4.6.1 Precisión de Muestras

Tabla 22. Datos obtenidos para una muestra del Nivel Poblacional I determinado a partir de la determinación de Prem.

REPLICA	MUESTRA POBLACION I (mg/Kg)				
	ENSAYO 1 (mg/Kg)	ENSAYO 2 (mg/Kg)	ENSAYO 3 (mg/Kg)	ENSAYO 4 (mg/Kg)	ENSAYO 5 (mg/Kg)
1	6,689	6,469	6,469	6,469	6,540
2	6,798	6,689	6,689	6,689	6,360
3	6,579	6,550	6,579	6,689	6,360
Xm	6,689	6,569	6,579	6,615	6,420
S	0,110	0,111	0,110	0,127	0,104
%CV	1,639	1,688	1,667	1,914	1,625

Fuente. Esta investigación

Al efectuar la prueba F (Anexo B), se pudo establecer que todos los ensayos son homogéneos entre sí, lo cual significa que no hay diferencias significativas en las distribuciones de cada uno de ellos, esto permite comparar los valores de %CV. Así el %CV máximo es de 1.914% para la muestra analizada en la población I.

Tabla 23. Datos obtenidos para una muestra del Nivel Poblacional II determinado a partir de la determinación de Prem.

REPLICA	MUESTRA POBLACION II				
	ENSAYO 1 (mg/Kg)	ENSAYO 2 (mg/Kg)	ENSAYO 3 (mg/Kg)	ENSAYO 4 (mg/Kg)	ENSAYO 5 (mg/Kg)
1	21,162	20,943	21,144	21,053	20,943
2	21,053	21,033	21,162	21,162	21,053
3	21,162	21,062	21,032	21,078	20,943
Xm	21,126	21,013	21,113	21,098	20,980
S	0,063	0,062	0,071	0,057	0,063
%CV	0,299	0,295	0,334	0,272	0,302

Fuente. Esta investigación

Al realizar la prueba F (Anexo C), se pudo establecer que todos los ensayos son homogéneos entre sí, lo que significa que no hay diferencias significativas en las distribuciones de cada uno de ellos, esto permite establecer que los valores de coeficiente de variación sean comparados. Por lo tanto el %CV máximo es de 0.334% para la muestra analizada en la población II.

Tabla 24. Datos obtenidos para una muestra del Nivel Poblacional III observado a partir de la determinación de Prem.

REPLICA	MUESTRA POBLACION III (mg/Kg)				
	ENSAYO 1 (mg/Kg)	ENSAYO 2 (mg/Kg)	ENSAYO 3 (mg/Kg)	ENSAYO 4 (mg/Kg)	ENSAYO 5 (mg/Kg)
1	73,575	73,246	73,465	73,684	73,548
2	73,465	72,368	73,684	73,465	72,941
3	72,765	73,255	73,065	73,055	72,712
Xm	73,268	72,956	73,405	73,401	73,067
S	0,439	0,509	0,314	0,319	0,432
%CV	0,599	0,698	0,428	0,435	0,591

Fuente. Esta investigación

Después de realizar la prueba F (Anexo D) se establece que no hay diferencias significativas en las distribuciones de cada uno de los ensayos permitiendo comparar los coeficientes de variación. Por lo tanto el %CV máximo es de 0,698% para la muestra analizada en la población III.

4.4.7 Recuperación

En los ensayos de recuperación se adicionó a cada muestra un porcentaje diferente de fortificado para evaluar el nivel de recuperación en cada uno de acuerdo a lo explicado en la sección 3.8.

Cada adición se llevó a cabo usando un estándar certificado de Fosforo de 1000 mg/Kg. La tabla 25 indica los % de recuperación de cada nivel poblacional analizado.

Tabla 25. Datos de % Recuperación encontrados en la validación del método Bray&Kurtz No. 2

% RECUPERACIÓN METODO BRAY & KURTZ No. 2			
OBJETO	Población I	Población II	Población III
	[mg/kgP]	[mg/kgP]	[mg/kgP]
Muestra (M1)	6,5241	30,8772	73,3690
Muestra + 50%M1	8,6623	40,4605	112,9386
Muestra + 90%M1	11,2939	48,0263	133,7719
Muestra+100%M1	13,1579	53,5088	143,6404
% R Muestra + 50%M1	30,468%	54,625%	75,182%
% R Muestra + 90%M1	27,187%	54,306%	86,074%
% R Muestra ++100%M1	23,632%	53,750%	80,109%

Fuente. Esta investigación

El porcentaje de recuperación es proporcional con la concentración de fosforo disponible de la muestra. Además la recuperación en alto rango correspondiente al

nivel poblacional III es cercano al criterio aceptado en la sección 3.8 y aproximadamente 4 veces mayor con respecto al nivel poblacional I que corresponde a muestras con baja disponibilidad de fósforo.

Se observa que en los diferentes fortificados adicionados a la muestra de cada población se obtuvieron tres diferentes porcentajes de recuperación que aunque son cercanos no son homogéneos. Por lo tanto existe una variación entre el adicionado y el %R, que no es significativa.

La recuperación es dependiente de la selectividad, la matriz del suelo y del método de extracción, este último porque toda metodología utilizada para la determinación de P disponible es una simulación del fósforo que verdaderamente la planta asimila. De acuerdo a estos parámetros y teniendo en cuenta las características físicas de los suelos en particular interés la textura

4.5 EXPERIMENTOS DE VALIDACIÓN MÉTODO MEHLICH 1

4.5.1 Selección de la Longitud de Onda

El Anexo E indica el espectro de absorción obtenido en la determinación de la longitud de onda máxima de trabajo para el método Mehlich 1 que fue de 725nm.

4.5.2 Determinación del rango de Trabajo y linealidad

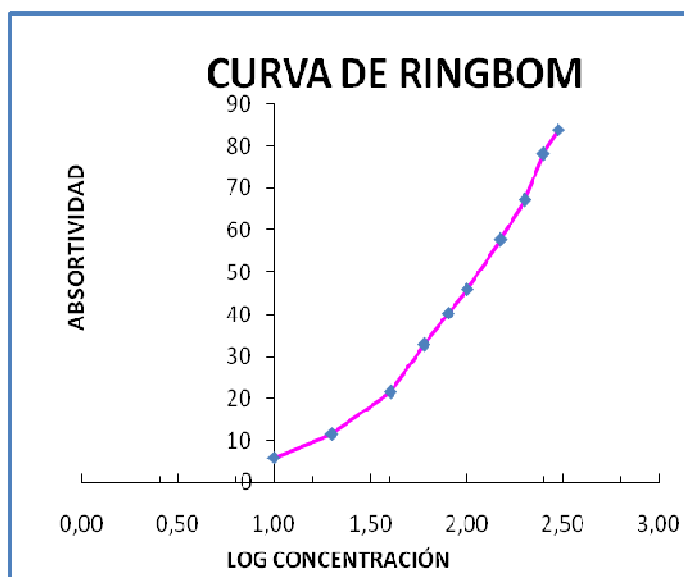
La literatura señala que el rango óptimo de trabajo para la determinación de fósforo disponible con el método de Mehlich 1 es hasta un máximo de 1ppm P.

Para verificar esta información se prepararon patrones de acuerdo al rango citado en la literatura, después se hicieron ensayos ampliando el rango para mejorar el alcance del método de acuerdo a las necesidades del laboratorio.

Con las soluciones estándar de concentración teórica conocida preparadas utilizando Fosfato diácido de Potasio (KH_2PO_4), y graficando la curva de ringbom, se construyó la correspondiente curva de calibración para el método de comparación.

Gráfico 6. Curva de Ringbom

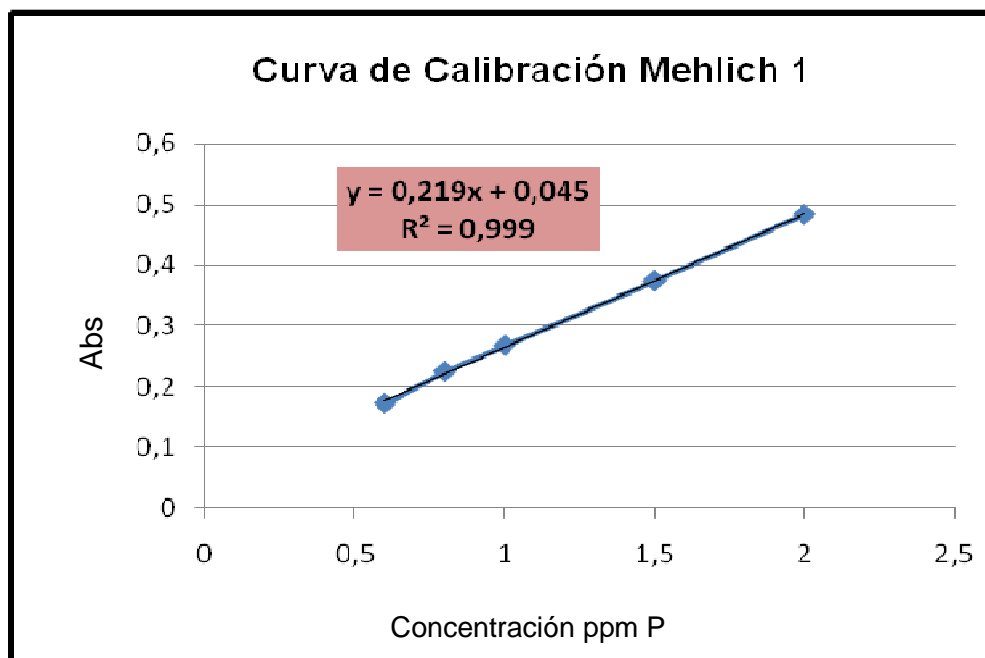
mg/kg P	Abs
0,10	0,0266
0,20	0,0533
0,40	0,1053
0,60	0,1723
0,80	0,2249
1,00	0,2676
1,50	0,3741
2,00	0,4837
2,50	0,6620
3,00	0,7959



Fuente. Esta investigación

La curva de ringbom permitió obtener un intervalo lineal comprendido entre 0.6 y 2 mg/Kg de P a una longitud de onda máxima de 725 nm. Se consideró este intervalo para realizar la gráfica correspondiente a la curva de calibración.

Gráfico 7. Curva de Calibración



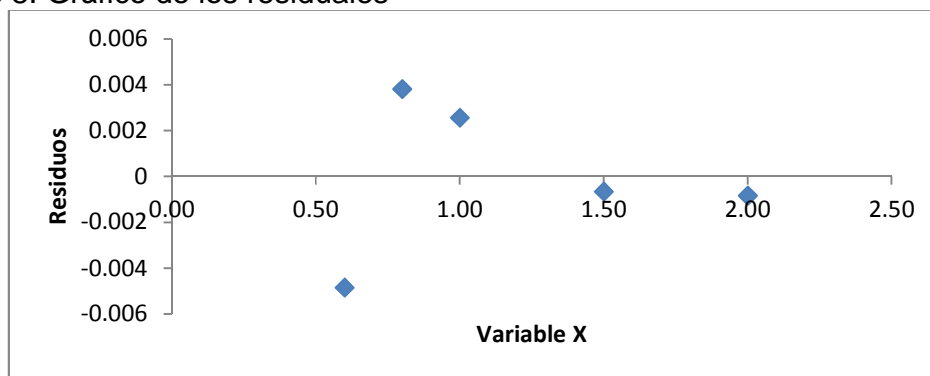
Fuente. Esta investigación

Al realizar la prueba de significación para evaluar la linealidad de la curva el valor de t calculado fue de 92.541 teniendo en cuenta un total de 5 datos. Este valor se comparó con el valor de t tabulado al nivel de significación de 0.05, usando una prueba t de dos colas y n-2 grados de libertad

El valor de $t_{\alpha=0.05}$ y 3 grados de libertad es de 3.18 mucho menor al estadístico calculado (92.541) por lo que se confirma que hay una relación lineal significativa entre las variables absorbancia y concentración de fósforo rechazando de esta manera la hipótesis nula planteada.

También se calculó y graficó los valores residuales donde se confirma la linealidad con la distribución aleatoria alrededor de la línea recta.

Gráfico 8. Gráfico de los residuales



Fuente. Esta investigación

La tabla 26 resume los parámetros que se tuvieron en cuenta para la validación de la curva de calibración del método de comparación Mehlich 1.

Tabla 26. Parámetros de Validación Curva de calibración Mehlich 1

Patrón [ppm P]	DESVIACIÓN ESTANDAR	COEFICIENTE DE VARIACIÓN	MAXIMO	MINIMO	VALORES T 95% (G)	T ALTO G(CAL.)	T BAJO G(CAL)
0,10	0,001	2,587	0,028	0,026	2,11	0,943	1,886
0,20	0,001	2,652	0,056	0,051	2,11	1,886	1,650
0,40	0,001	1,106	0,107	0,103	2,11	1,431	2,003
0,60	0,002	1,124	0,175	0,170	2,11	1,377	1,205
0,80	0,001	0,564	0,226	0,223	2,11	0,875	1,488
1,00	0,008	2,878	0,280	0,261	2,11	1,616	0,851
1,50	0,003	0,725	0,379	0,370	2,11	1,802	1,515
2,00	0,003	0,557	0,488	0,480	2,11	1,609	1,362
2,50	0,002	0,262	0,665	0,660	2,11	1,732	1,155
3,00	0,002	0,262	0,799	0,793	2,11	1,490	1,383

Fuente. Esta investigación

4.5.3 Limite de Detección y Cuantificación

Tabla 27. Señal ruido del blanco para LD y LC

ENSAYO	Abs	[mg/kg P]
1	0,040	0,00891
2	0,041	0,01336
3	0,040	0,00891
4	0,040	0,00891
5	0,040	0,00891
6	0,040	0,00891
7	0,041	0,01336
Tabla 27. Continuación		
ENSAYO	Abs	[mg/kg P]
8	0,040	0,00891
9	0,040	0,00891
10	0,040	0,00891
Promedio	0,040	0,00980
Desviación Estandar (s)	0,00042	0,00188
LD	0,01543	
LC	0,02848	

Fuente. Esta investigación

Los límites de detección y cuantificación se obtuvieron a partir de la señal ruido de los blancos.

Para la determinación del intervalo lineal o el rango de trabajo se tuvo en cuenta el valor del límite de detección o cuantificación y mediante observación visual de la curva de calibración se determinó el límite superior de trabajo.

LIMITE INFERIOR = 0.0285ppmP

LIMITE SUPERIOR = 2 ppm P

4.5.4 Sensibilidad del Método

En la tabla 28 se registra la sensibilidad de calibración de todas las curvas construidas durante la etapa de validación, el intercepto b y el ajuste o coeficiente de correlación r.

Tabla 28. Datos de cada curva de calibración construida en la validación del método Mehlich 1

Sensibilidad de Calibración del Método		Intercepto b	r
0,2111		0,00994	0,9974
0,2118		0,00649	0,9930
0,2125		0,00717	0,9975
0,2119		0,00721	0,9983
0,2123		0,00739	0,9962
Promedio	0,2119	0,00764	0,9965
Valor Máximo	0,2125	0,00994	0,9983
Valor Mínimo	0,2111	0,00649	0,9930

Fuente. Esta investigación

La sensibilidad del método promediada de cada curva de calibración corresponde a 0,2119.

4.5.5 Exactitud

Se realizó un contraste de significación mediante la prueba t para comprobar la veracidad de la hipótesis nula H_0 mediante la cual se estableció que el método de Mehlich 1 no está sujeto a errores sistemáticos, es decir, indicar que no hay otra diferencia entre el valor observado y el conocido que la atribuible a la variación aleatoria.

Tabla 29. Datos Obtenidos para el Estándar bajo en la Validación del Método Mehlich 1

	ESTANDAR BAJO				
	CONCENTRACIÓN TEORICA 5 ppm P				
	ENSAYO 1 (mg/Kg)	ENSAYO 2 (mg/Kg)	ENSAYO 3 (mg/Kg)	ENSAYO 4 (mg/Kg)	ENSAYO 5 (mg/Kg)
1	4,660	4,851	4,579	4,633	4,633
2	4,614	4,568	4,560	4,542	4,670
3	4,812	4,786	4,834	4,825	4,888
Xm	4,695	4,735	4,657	4,667	4,730
S	0,104	0,148	0,153	0,145	0,138
%CV	2,207	3,129	3,290	3,097	2,909
%E	6,095	5,301	6,852	6,667	5,398
T	5,093	3,099	3,873	3,996	3,397

Fuente. Esta investigación

La prueba t demostró que el primer ensayo es el único que presenta diferencias significativas, el valor de t observado para los demás ensayos fue menor al t crítico para 2 gl, por lo que no hay evidencia de diferencias significativas en cada uno de ellos. Así el %E máximo es 6,852% para el estándar bajo.

Tabla 30. Resumen Estadístico para Estándar Bajo

Recuento	15
Promedio	4,62767
Desviación Estándar	0,109729
Coficiente de Variación	2,37116%
Mínimo	4,442
Máximo	4,851
Rango	0,409
Sesgo Estandarizado	0,766609
Curtosis Estandarizada	-0,0889953

Fuente. Esta investigación

De acuerdo a la tabla 30 los valores de los estadísticos sesgo y curtosis estandarizada se encuentran dentro del rango esperado para datos provenientes de una distribución normal.

Intervalos de Confianza para Estándar Bajo

Intervalos de confianza del 95,0% para la media: 4,697 +/- 0,0673436
[4,62966, 4,76434]

Intervalos de confianza del 95,0% para la desviación estándar:
[0,0890314, 0,191785]

Tabla 31. Datos Obtenidos para el Estándar Medio en la Validación del Método Mehlich 1

	ESTANDAR MEDIO				
	CONCENTRACIÓN TEORICA 20 mg/Kg P				
	ENSAYO 1 (mg/Kg)	ENSAYO 2 (mg/Kg)	ENSAYO 3 (mg/Kg)	ENSAYO 4 (mg/Kg)	ENSAYO 5 (mg/Kg)
1	20,023	20,118	20,114	20,114	20,023
2	20,251	20,320	20,251	20,251	20,205
3	20,023	20,057	20,046	19,986	20,023
Xm	20,099	20,165	20,137	20,117	20,084
S	0,131	0,138	0,104	0,132	0,105
%CV	0,654	0,683	0,518	0,658	0,524
%E	0,494	0,825	0,684	0,584	0,418
t	1,302	2,074	2,271	1,529	1,375

Fuente. Esta investigación

Al realizar la prueba t para comparar las medias de los ensayos con el valor teórico (20mg/Kg P) se demuestra que todos los ensayos realizados al estándar medio son estadísticamente iguales y no hay diferencias significativas en un 95 % de confianza, por lo tanto, el %E máximo es 0.825 % para el estándar medio.

Tabla 32. Resumen Estadístico para Estándar Medio

Recuento	15
Promedio	20,1203
Desviación Estándar	0,108173
Coefficiente de Variación	0,53763%
Mínimo	19,986
Máximo	20,32
Rango	0,334
Sesgo Estandarizado	0,873245
Curtosis Estandarizada	-0,919931

I Fuente. Esta investigación

Intervalos de Confianza para Estándar Medio

Intervalos de confianza del 95,0% para la media:
 20,1203 +/- 0,0599043 [20,0604, 20,1802]
 Intervalos de confianza del 95,0% para la desviación estándar:
 [0,0791963, 0,170599]

El resumen estadístico presentado en la tabla 32 y los intervalos de confianza definidos permitieron confirmar que los datos para el estándar medio provienen de una distribución normal.

Tabla 33. Datos Obtenidos para el Estándar Alto en la Validación del Método Mehlich 1

	ESTANDAR ALTO				
	CONCENTRACIÓN TEORICA 40 ppm P				
	ENSAYO 1 (mg/Kg)	ENSAYO 2 (mg/Kg)	ENSAYO 3 (mg/Kg)	ENSAYO 4 (mg/Kg)	ENSAYO 5 (mg/Kg)
1	39,863	40,430	40,319	40,103	40,012
2	40,328	41,048	39,957	40,268	39,963
3	40,226	40,358	40,574	40,546	40,595
Xm	40,139	40,612	40,283	40,306	40,190
S	0,244	0,379	0,310	0,224	0,351
%CV	0,609	0,934	0,770	0,555	0,874
%E	0,347	1,530	0,708	0,764	0,476
t	0,984	2,795	1,581	2,367	0,938

Fuente. Esta investigación

Para el estándar alto la prueba t no demostró diferencias significativas entre los ensayos por lo que el %E máximo es 1,530% para el estándar alto.

Tabla 34. Resumen Estadístico para Estándar Alto

Recuento	15
Promedio	40,306
Desviación Estándar	0,310924
Coefficiente de Variación	0,771408%
Mínimo	39,863
Máximo	41,048
Rango	1,185
Sesgo Estandarizado	1,143
Curtosis Estandarizada	0,694014

Fuente. Esta investigación

Intervalos de Confianza para Estándar Alto Mehlich

Intervalos de confianza del 95,0% para la media: 40,306 +/- 0,172184
[40,1338, 40,4782]

Intervalos de confianza del 95,0% para la desviación estándar:
[0,227636, 0,490357]

Teniendo en cuenta los valores de sesgo estandarizado, curtosis estandarizada y los intervalos de confianza, los cuales contienen la media y la desviación estándar calculadas a partir de los datos obtenidos con el análisis del estándar alto se comprueba que los datos provienen de una distribución normal.

4.5.6 Precisión (Expresada como %CV)

De acuerdo al análisis realizado a cada estándar en la determinación de la exactitud (Tablas 29, 31 y 33) los datos indican los siguientes coeficientes de variación máximos.

Tabla 35. Precisión de Patrones en términos de %CV

ESTANDAR	%CV
5ppm (Patrón Bajo)	3,290
20ppm (Patrón Medio)	0,683
40ppm (Patrón Alto)	0,934

Fuente. Esta investigación

Los coeficientes de variación calculados para las mediciones realizadas en cada ensayo con las soluciones patrón de fósforo no superaron el criterio máximo establecido y de manera general se establece que son aceptables para el método.

4.4.6.1 Precisión de Muestras

Tabla 36. Datos de P disponible (ppm) obtenidos para una muestra del Nivel Poblacional I observado a partir de la determinación de Prem. Método Mehlich

REPLICA	MUESTRA POBLACION I				
	ENSAYO 1 (mg/Kg)	ENSAYO 2 (mg/Kg)	ENSAYO 3 (mg/Kg)	ENSAYO 4 (mg/Kg)	ENSAYO 5 (mg/Kg)
1	5,399	5,353	5,581	5,490	5,657
2	5,444	5,535	5,444	5,672	5,498
3	5,544	5,489	5,543	5,548	5,564
Xm	5,462	5,459	5,523	5,570	5,573
S	0,074	0,095	0,071	0,093	0,080
%CV	1,361	1,735	1,277	1,671	1,433

Fuente. Esta investigación

En el anexo F, la prueba F permitió establecer que todos los ensayos son homogéneos entre sí, lo cual significa que no hay diferencias significativas en las distribuciones de cada uno de ellos, eso permite comparar los valores de %CV. Así el %CV máximo es de 1,735% para la muestra analizada en la población I.

Tabla 37. Datos de P disponible (ppm) obtenidos para una muestra del Nivel Poblacional II observado a partir de la determinación de Prem. Método Mehlich

REPLICA	MUESTRA POBLACION II				
	ENSAYO 1 (mg/Kg)	ENSAYO 2 (mg/Kg)	ENSAYO 3 (mg/Kg)	ENSAYO 4 (mg/Kg)	ENSAYO 5 (mg/Kg)
1	7,403	7,403	7,312	7,267	7,403
2	7,406	7,494	7,440	7,449	7,449
3	7,416	7,557	7,440	7,385	7,512
Xm	7,408	7,485	7,397	7,367	7,455
S	0,007	0,077	0,074	0,092	0,055
%CV	0,090	1,033	0,998	1,255	0,734

Fuente. Esta investigación

Al realizar la prueba F (Anexo G), se pudo establecer que todos los ensayos son homogéneos entre sí, lo que significa que no hay diferencias significativas en las distribuciones de cada uno de ellos, esto permitió comparar los valores de coeficiente de variación. Por lo tanto el %CV máximo es de 1,255% para la muestra analizada en la población II.

Tabla 38. Datos de P disponible (ppm) obtenidos para una muestra del Nivel Poblacional III observado a partir de la determinación de Prem. Método Mehlich

REPLICA	MUESTRA POBLACION III				
	ENSAYO 1 (mg/Kg)	ENSAYO 2 (mg/Kg)	ENSAYO 3 (mg/Kg)	ENSAYO 4 (mg/Kg)	ENSAYO 5 (mg/Kg)
1	115,945	115,490	115,034	115,490	115,823
2	117,768	116,856	116,401	116,856	116,435
3	115,985	115,489	115,421	116,625	115,198
Xm	116,566	115,945	115,619	116,324	115,819
S	1,041	0,789	0,704	0,731	0,618
%CV	0,893	0,681	0,609	0,629	0,534

Fuente. Esta investigación

Igualmente, después de realizar la prueba F (Anexo H) se establece que no hay diferencias significativas en las distribuciones de cada uno de los ensayos permitiendo comparar los coeficientes de variación. Por lo tanto el %CV máximo es de 0.893% para la muestra analizada en la población III.

4.5.7 Recuperación

Para los ensayos de recuperación se procedió de igual manera al método anterior utilizando como patrón certificado una solución de fósforo de 1000ppm. La tabla 39 indica los porcentajes de recuperación calculados en las tres adiciones realizadas a cada población.

Tabla 39. Datos de % Recuperación encontrados en la validación del método Mehlich 1

% RECUPERACIÓN METODO MEHLICH 1			
OBJETO	Población I	Población II	Población III
	[mg/Kg P]	[mg/Kg P]	[mg/Kg P]
Muestra (M1)	5,490	7,409	116,230
Muestra + 50%M1	6,856	10,000	153,303
Muestra + 90%M1	8,679	10,911	160,592
Muestra ++100%M1	10,000	12,323	169,248
% R Muestra 50%M1	16,194	22,779	92,682
% R Muestra 90%M1	17,511	26,576	73,937
% R Muestra+100%M1	16,382	22,551	75,740

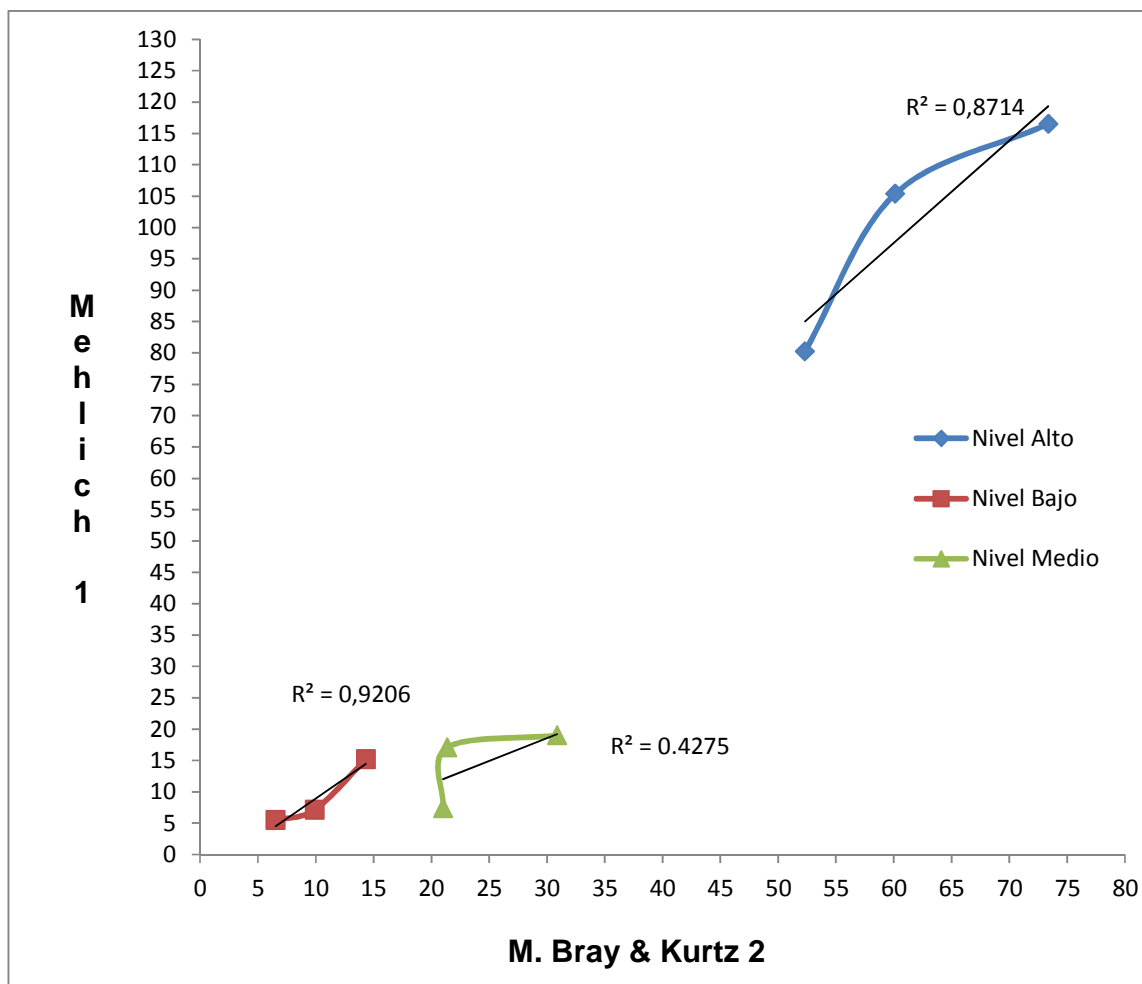
Fuente. Esta investigación

La tabla 39 permite apreciar que cuando los contenidos de P son altos el porcentaje de recuperación es 3,5 veces mayor que cuando el P está en nivel bajo. Así mismo el porcentaje de recuperación es directamente proporcional con el contenido de P de la muestra y con la concentración adicionada.

4.6 ESTADISTICA DE COMPARACIÓN DE METODOS.

Se realizó un gráfico de regresión donde el eje x representa los resultados obtenidos por el método Bray & Kurtz No. 2 y el eje y los resultados obtenidos aplicando a las mismas muestras el método de comparación Mehlich 1. En este sentido cada punto del gráfico representa una muestra única analizada por dos métodos distintos.

Gráfico 9. Comparación de métodos



El gráfico 9 indica una comparación inicial de los resultados obtenidos con los métodos de Bray & Kurtz y Mehlich 1. Se observa la correlación entre los resultados obtenidos por cada método en cada población siendo mayor en el nivel bajo de contenido de P.

Teniendo en cuenta los niveles poblaciones se determina que para la población I o nivel bajo no hay diferencias en la selección del método a utilizar para la extracción ya que ambos métodos extraen una cantidad similar de fósforo disponible que se confirma con el valor de R cuadrado que se acerca a 1.

En la población II o nivel medio, se observa que cada método extrae una cantidad diferente de P, siendo el método de Bray y Kurtz el que realiza una mayor extracción, por lo que para suelos con contenido de P ubicado en rango medio, es decir, entre 15 y 40 mg/Kg P, el método que mejor se ajusta con la cantidad de Prem y por consiguiente con una mayor liberación de fósforo es la solución extractora de Bray & Kurtz No. 2.

Para el caso de la población III que corresponde al nivel alto, el contraste entre los valores de concentración de fósforo obtenidos por los dos métodos es considerable. Se verifica que para suelos con alto contenido de P disponible (mayor 40 mg/Kg P), el método que mejor realiza la extracción es el de Mehlich 1 logrando así, una mayor liberación y cuantificación de P.

4.6.1 Comparación de Parámetros Estadísticos de Validación

De acuerdo a los resultados obtenidos en la validación de cada uno de los métodos, es posible realizar una comparación de los parámetros que se tuvieron en cuenta para hacer la validación y de esta manera determinar cuál es el método que permite obtener resultados más confiables en términos de precisión y exactitud.

Tabla 40. Comparación de Parámetros de Validación

PARÁMETRO	M. BRAY & KURTZ		M. MEHLICH 1	
Coeficiente de Determinación (R^2)	0,997		0,999	
Límite de Detección (LD)	0,558		0,015	
Límite de Cuantificación (LC)	0,611		0,028	
Sensibilidad	0,0649		0,219	
Exactitud (%E)	Eb.	1,247	Eb.	6,852
	Em.	6,667	Em.	0,825
	Ea.	1,303	Ea.	1,530
Precisión (%CV)	Eb.	2,172	Eb.	3,290
	Em.	2,666	Em.	0,683
	Ea.	0,604	Ea.	0,934

Fuente. Esta investigación

La tabla 40 permite identificar que el método Mehlich 1 es el que presenta mayor coeficiente de determinación lo que evidencia una mayor linealidad de la curva de calibración, así mismo se obtienen mayores valores de LD y LC y comparado con Bray & Kurtz, el método mehlich 1 es más sensible.

Con respecto a la exactitud y la precisión, estos parámetros no presentan diferencias significativas entre los métodos.

Adicionalmente se realizó un experimento factorial mediante el cual se compararon simultáneamente dos factores principales a saber: el método y el nivel de fósforo. En estos experimentos los tratamientos se realizan combinando cada nivel de un factor con cada uno de los niveles del otro, en este caso los tratamientos surgen de la combinación de 2 métodos con 3 niveles diferentes de fosforo (alto, medio y bajo) formando un total de 6 tratamientos.

Este tipo de experimento permite además evaluar los efectos de las interacciones. Se dice que entre dos factores hay interacción si los efectos de un nivel de un factor dependen de los niveles del otro. Dicho con otras palabras la respuesta de un factor es influenciada en forma diferenciada por los niveles del otro.⁸⁰

En el anexo I se indica el análisis estadístico realizado en el programa estadístico Statistical Analysis System (SAS). A continuación se enumeran los resultados principales:

- ✚ La combinación de los dos factores permitieron obtener un total de seis (6) ensayos que se analizaron por triplicado. Esto significa que se realizó un experimento factorial 2x3
- ✚ El análisis del cuadrado de la media permite deducir que no existe diferencia significativa entre métodos, es decir que no es significativa la elección del método.
- ✚ Al evaluar el nivel, el análisis de cuadrado de la media acepta la hipótesis nula donde se considera que el nivel de fósforo es un factor que presenta diferencias significativas.
- ✚ Al considerar la interacción entre los factores método y nivel de P, también se acepta la hipótesis nula donde se confirma que la interacción sí es significativa.
- ✚ La prueba del rango de Tukey para el factor método confirmó que los métodos no presentan diferencias significativas.

⁸⁰ BENITEZ, C.; PECE, M. y GALINDEZ, M. Análisis de la Varianza en Experimentos Factoriales. Facultad de Ciencias Forestales. Universidad Nacional de Santiago del Estero. Febrero, 2010. Pág. 2.

- ✚ En la aplicación de la prueba de Tukey para el factor nivel se consiguieron los siguientes resultados:
 - Existe diferencia significativa entre los niveles alto y medio
 - Existe diferencia significativa entre los niveles alto y bajo
 - No hay diferencia significativa entre los niveles medio y bajo

- ✚ Considerando los efectos simples entre los factores método y nivel, la prueba de Tukey permitió afirmar que la interacción del nivel bajo con los dos métodos no es significativa. Las demás interacciones factoriales entre los niveles y cada uno de los métodos aceptan la hipótesis nula, es decir, la interacción es significativa.

- ✚ El análisis de residuos, permitió verificar mediante el Test de Normalidad que los residuos se distribuyen bajo una normal. Esto se manifiesta al aplicar 4 pruebas estadísticas diferentes cuyo P-valor fue > 0.05 .

- ✚ El análisis de homogeneidad mediante la prueba de igualdad de varianzas dio un P-valor igual a 0.665, se acepta la hipótesis nula y por lo tanto se deduce que hay igualdad de varianzas.

CONCLUSIONES

La determinación de fósforo residual permitió diferenciar tres tipos de poblaciones en las muestras de suelo estudiadas.

La mayor extracción de fósforo disponible se encontró en la población que presentó mayor fósforo residual.

Se presentaron diferencias estadísticas significativas en la extracción de fósforo entre los métodos Bray & Kurtz y Mehlich 1 en la población que presentó P-residual alto.

Cuando el nivel de P-residual fue bajo no se evidenció presencia de diferencia estadística significativa entre los métodos de extracción.

Los porcentajes de recuperación fueron proporcionales a la cantidad de P presente en el suelo para ambos métodos.

En la validación de los métodos de extracción, el método Mehlich 1 es más confiable en términos de linealidad y sensibilidad, además permite cuantificar concentraciones más bajas de fósforo.

Aquellas muestras de suelo con valores altos de P_{rem} (mayor 250 mg/Kg) ubicadas en la población III se deben analizar con el método de extracción Mehlich 1, que corresponde al método que extrae más fósforo disponible.

RECOMENDACIONES

Continuar con este tipo de investigaciones en otros tipos de suelos con diferentes concentraciones de P-disponible a fin de descartar o afirmar posibles sobreestimaciones o subestimaciones de fósforo en ambos métodos.

Realizar investigaciones sobre la influencia de la longitud de onda de 660 y 890 nm en la exactitud y precisión de las determinaciones de fósforo en la aplicación del método Bray & Kurtz 2

Implementar el análisis de fósforo residual a las muestras de suelo que ingresan al Laboratorio de la Universidad de Nariño para ser caracterizadas y de esta manera elegir el método que mejor realice la extracción de fósforo disponible.

BIBLIOGRAFIA

ANGHINONI, I. y BOHNEN, H. Avaliação da disponibilidade do fósforo para os solos do Rio Grande do Sul. *Agronomia Sul riograndense*, Porto Alegre, v.10, n.1. 1974, pág.336.

Alcaldia Sandoná. Disponible en: <http://www.sandonanarino.gov.co/nuestromunicipio.shtml?apc=mlxx-1-&m=f>. [Consultado 18 Oct, 2012]

Alcaldía de Sandoná. Plan de Ordenamiento Territorial. Disponible en: <http://sandonanarino.gov.co/planeacion.shtml?apc=plxx-1-&m=l>. [Consultado 18 Oct, 2012]

ALVAREZ V. y FONSECA, D.M. Definição de doses de fósforo para a determinação da capacidade máxima de adsorção de fosfato e para ensaios de casa de vegetação. *R. Bras. Ci. Solo*, 14. 1990, pág. 60

BAHIA FILHO, A.F.C. Índice de disponibilidade de fósforo em Latossolos do Planalto Central com diferentes características texturais e mineralógicas. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa. 1982, pág. 185

BENITEZ, C.; PECE, M. y GALINDEZ, M. Análisis de la Varianza en Experimentos Factoriales. Facultad de Ciencias Forestales. Universidad Nacional de Santiago del Estero. Febrero, 2010. Pág. 2.

BLANCO, R. y Otros. Sustitución del Cloruro Estannoso en el Desarrollo del Color en la Determinación del Fósforo Asimilable en el Suelo. Cuba, 2009. Disponible en: <http://www.inica.minaz.cu/trabajos/40ANIVERSARIO/tec/t14.htm>. [Consultado 05 Feb, 2012]

BOSCHETTI, A.; QUINTERO, C. y BENAVIDES, R. Caracterización del Factor Capacidad de Fósforo en Suelos de Entre Ríos, Argentina. Universidad Nacional de Entre Ríos. *R. Bras. Ci. Solo*, 22.1998, pág. 103

BOSCHETTI, G.; QUINTERO, C. y BARRACO, M. Determinación del Fosforo Disponible en el Suelo por el Método de Bray. Actividad del Comité de Química de la AACS. Facultad Ciencias Agropecuarias UNER. 2003. Disponible en www.lpni.net/ppiweb/iaarg.nsf. [Consultado 26 May, 2010]

CABALA-ROSAND, P. y SANTANA, M. Disponibilidade e diagnose de fósforo pela análise química do solo com referencia ao Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.7, n.2. 1983, pág.149.

CARRILLO PACHON, F. Guía para el Servicio Nacional de Suelos. Programa de Agronomía, Centro Nacional de Investigaciones de café. Colombia. 1997, pág. 18

CASTILLO, J. El Suelo Bajo el Punto de Vista Agrícola. Agroforestería. Marzo, 2011. Disponible en: <http://agroforesteria.wordpress.com/2011/03/02/el-suelo-bajo-un-punto-de-vista-agricola>. [Consultado 10 Mar, 2011]

CORREA, L. de A. y HAAG, H. Disponibilidade de fósforo pelos extratores de Mehlich 1 e Resina em Latossolo Vermelho Amarelo, álico cultivado com três gramíneas forrageiras. Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.), Piracicaba, v. 50, n. 2. 1993

DEFELIPO, B. y RIBEIRO, A. Análise Química do Solo. 2ª Ed. Universidade Federal de Viçosa Conselho de Extensão. Viçosa – Minas Gerais. 1997, pág. 163

FERREIRA, R. y SMYTH T. Fertilidade do solo. Editores Roberto Ferreira Novais... [et al.]. Viçosa, MG. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 2007, pág. 525

FOLLET, R. H.; MURPHI, L. S. y DONAHUE, R. L. Fertilizers and soils amendments. Ed. Prentice Hall. Londres. 1981, pág. 138

GARCIA, J. y BALLESTEROS, M. Evaluación de Parámetros de Calidad. Universidad Nacional de Colombia. Colombia, 2005. Disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-2804200600008. [Consultado 12 Dic, 2010]

GUIA DE Estandarización de Métodos Analíticos. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales. Versión 02. pág.35

GUNARY, D. y SUTTON, C.D. Soil factors affecting plant uptake of phosphate. The Journal of Soil Science, Oxford, v.18, n.1, 1967, pág.173

KANGUSSÚ DONAGEMMA, G. Fósforo Remanescente em Argila e Silte Retirados de Latossolos Após Pré-Tratamentosna Análise Textural. R. Bras. Ci. Solo, 32: 2008, pág. 183
Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación, ICONTEC. NTC 5350

LARSEN, S. Phosphorus: a limiting factors in future food production. Netherlands Journal of Cultural Science, Wageningen, v.22. 1974, pág. 268

LIPPERT, B. Frequently Asked Questions Regarding Soil Testing, Plant Analysis and Fertilizers. Departamento de Producción Vegetal y Suelo. Ciencias Ambientales, Universidad de Clemson, Carolina del Sur, EE.UU. Disponible en: <http://hubcap.clemson.edu>. [Consultado 10 Oct, 2009]

- LOTTI, G. y GALOPPINI, C. 1986. Análisis químico agrario. Ed. Alambra. Madrid. 1998, pág. 460
- McAULIFFE, C.D.; HALL, N.S.; DEAN, L.A.; HENDRICKS, S.B. Exchange reactions between phosphates and soils: hydroxolicsulfate of soil minerals. Soil Science Society of America. Proceedings, Madison, v.12. 1948, pág. 123
- MAROTO SANCHEZ, A. Incertidumbre en Métodos Analíticos de Rutina. Tesis Doctoral, Universidad Rovira I Virgili. Tarragona. Octubre 2002, pág. 230
- MATTINGLY, G.E.G. The influence of intensity and capacity factors on the availability of soil phosphate. Oslo: Minist. Agriculture Fish and Food. 1965, pág.9
- MILLER, J. C. y MILLER, J. N. Estadística para Química Analítica. Editorial Prentice Hall. España. 2002, pág. 130
- MURPHY, B. y RILEY, J. A Single-Solution Method for the Determination of Soluble Phosphate in Sea Water. Gran Bretaña. 1958, pág. 18
- NAVARRO, S. y NAVARRO, G. Química Agrícola. Segunda Edición.2009. Disponible en: elagronomico.blogspot.com/.../quimica-agricola-g-navarro-garcia.html. [Consultado 26 Ago,2010]
- NOVAIS, R.F. y SMYTH, T. J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa. 1999, pág. 367
- OJEDA, A.; ORTEGA, A. Evaluación del Cianuro en Lixiviados Originados en el Relleno Sanitario Antanas de la Ciudad de San Juan de pasto. Tesis de Grado, Universidad de Nariño. Pasto. 2006 pág. 127
- PINOCHET, D.; Ramírez, F.; Suárez, D. Variation of the Buffer Capacity in Soils derived from Volcanic Ashes. Universidad Austral de Chile. 2005. Disponible en: <http://alerce.inia.cl/agriculturattec/Documentos.pdf>. [Consultado 24 Mayo, 2012]
- RAIJ, B. y UAGGIO, J.A. Método de análise de solo para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agronômico. 1983, pág.40
- RAMIREZ, R. y MORALES, D. Comparación de Cuatro Métodos de Análisis del Fósforo del Suelo para Estimar el Requerimiento de P₂O₅ por el Tomate (*Lycopersicon Esculentum*). Centro Nacional De Investigaciones Agropecuarias. Venezuela, 1988. Disponible en: http://sian.inia.gob.ve/repositorio/revistas_ci/AgronomiaTropical /Arti/ramirez_.htm

RESENDE, J.M.A. Comparação de índices de sorção de fósforo no solo. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa. 1983, pág. 99

RIU, J.; BOQUÉ, R.; MAROTO, A.; RIUS, X. Exactitud y Trazabilidad. Instituto de Estudios Avanzados. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona. España. 2007

ROCA FERNANDEZ, A. I. Elementos del Suelo Esenciales para las Plantas. Departamento de Producción Animal Centro de Investigaciones Agrarias de Mabegondo. Disponible en: http://www.infoagro.com/abonos/elementos_suelo_esenciales_plantas.htm. [Consultado 16 Feb, 2011]

ROJAS, C. Disponibilidad de Fósforo y su Corrección. Centro Regional La Platina. Santiago de Chile. 2002, pág. 145

ROJAS W., F. Interpretación de la Disponibilidad de Fósforo en los Suelos de Chile. Centro Regional de Investigación INIA. 2000, pág. 30

SANCHEZ, J. Fertilidad del Suelo y Nutrición Mineral de Plantas. FERTITEC 2007. Disponible en: [www.fertitec.com/Fertilidad del Suelo y Nutricion.pdf](http://www.fertitec.com/Fertilidad%20del%20Suelo%20y%20Nutricion.pdf). [Consultado 28 Nov, 2011]

SANTOS, J.; FONSECA, H. y CANTARUTTI, R. Níveis Críticos de Fósforo no Solo e na Planta para gramíneas forrageiras tropicais, em diferentesidades. R. Bras. Ci. Solo, 26. 2002, pág. 182.

SANZANO, A. El fosforo en el Suelo. Cátedra de Edafología. Universidad Nacional de Tucumán. Disponible en: [http://www.edafo.com.ar/Descargas/Cartillas/Fosforo %20del%20Suelo.pdf](http://www.edafo.com.ar/Descargas/Cartillas/Fosforo%20del%20Suelo.pdf). [Consultado 24 Ago, 2010]

SILVA, F.C. Avaliação da disponibilidade de fósforo, por diversos extratores, em solos cultivados com cana-de-açúcar (*Saccharum*spp). Piracicaba: USP-ESALQ, 1991, pág. 169.

SILVA, F. C. y RAIJ, B. Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. Pesquisa agropecuaria brasileira.1999, Vol. 34, N.2 Pág. 267-288. Disponible en: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-204X1999000200016. [Consultado 18 Jul, 2010]

THOMPSON, L. y TROEH, F. Los Suelos y su Fertilidad. Editorial Reverté. España. 2004, pág. 385

UNIGARRO, A. Diagnostico Químico de la Fertilidad del Suelo. Universidad acional de Colombia. Medellín. 1999, pág. 15

VARGAS, M.; BERTSCH, F. y CORDERO, A. Comparación de Métodos de Extracción de Fosforo, Potasio, Calcio y Magnesio Disponible en Vertisoles de Guanacaste, Costa Rica. *Agronomía Costarricense* 16 (1).1992, pág.123.

VOLKWEISS, S.J.; RAIJ, B. Retenção e disponibilidade de fósforo em solos. In: SIMPÓSIO SOBRE O CERRADO: BASES PARA A UTILIZAÇÃO AGROPECUARIA, Vol. 4., 1976, Brasília, São Paulo, EDUSP; Belo Horizonte, Ed. Itatiaia. 1977, pág.332.

ZALBA, P.; BRAVO, O. y PEINEMANN, N. Métodos Alternativos para Determinar las Disponibilidades de Fosforo en Suelos Agrícolas. Universidad Nacional del Sur, Argentina. 2002, pág. 59

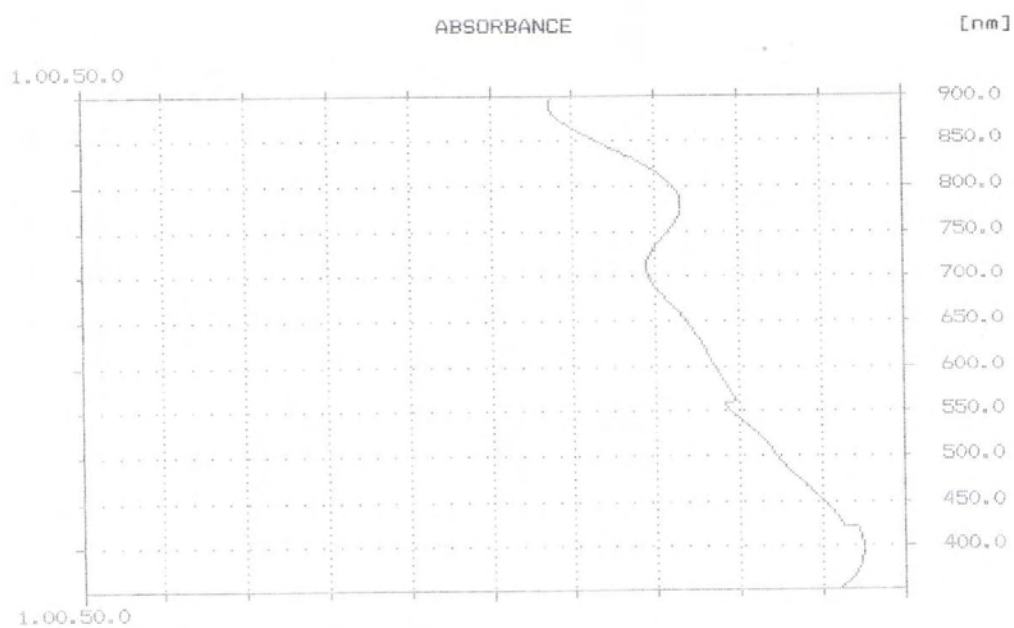
ANEXOS

ANEXO A. Espectro UV-VIS λ 890 nm. Método Bray Kurtz 2

PERKIN-ELMER LAMBDA 11 (2.31) UV/VIS SPECTROMETER
DATE: 00/01/01 TIME: 01:11:33

APPLICATION NO. 11: ABSORBANCE SCAN

SAMPLE ID: OPERATOR ID:



THRESHOLD : 0.001

SAMPLE	CYCLE	WAVELENGTH	DATA
002	01:09	890.0 nm (MAX)	0.431 ABS
		779.2 nm (MIN)	0.270 ABS
		712.4 nm (MAX)	0.313 ABS
		560.0 nm (MIN)	0.203 ABS
		559.2 nm (MAX)	0.221 ABS
		400.0 nm (MIN)	0.052 ABS

Anexo B. ANOVA datos de la muestra del nivel poblacional I, Método Bray Kurtz usando Statgraphics Centurion XV II

Tabla ANOVA para mg/Kg P por Ensayo Población I

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,115938	4	0,0289844	2,29	0,1318
Intra grupos	0,126808	10	0,0126808		
Total (Corr.)	0,242746	14			

Pruebas de Múltiple Rangos para ppm P por Ensayo

Método: 95,0 porcentaje LSD

Ensayo	Casos	Media	Grupos Homogéneos
5	3	6,42	X
2	3	6,56933	XX
3	3	6,579	XX
4	3	6,61567	XX
1	3	6,68867	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
1 - 2		0,119333	0,204867
1 - 3		0,109667	0,204867
1 - 4		0,073	0,204867
1 - 5	*	0,268667	0,204867
2 - 3		-0,00966667	0,204867
2 - 4		-0,0463333	0,204867
2 - 5		0,149333	0,204867
3 - 4		-0,0366667	0,204867
3 - 5		0,159	0,204867
4 - 5		0,195667	0,204867

* indica una diferencia significativa.

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0,0132286	0,99959

Anexo C. ANOVA datos de la muestra del nivel poblacional II, Método Bray Kurtz usando Statgraphics Centurion XV II

Tabla ANOVA para ppm P por Ensayo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,051114	4	0,0127785	3,18	0,0626
Intra grupos	0,0401313	10	0,00401313		
Total (Corr.)	0,0912453	14			

Pruebas de Múltiple Rangos para ppm P por Ensayo

Método: 95,0 porcentaje LSD

Ensayo	Casos	Media	Grupos Homogéneos
5	3	20,9797	X
2	3	21,0127	XX
4	3	21,0977	X
3	3	21,1127	X
1	3	21,1257	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
1 – 2		0,113	0,11525
1 – 3		0,013	0,11525
1 – 4		0,028	0,11525
1 – 5	*	0,146	0,11525
2 – 3		-0,1	0,11525
2 – 4		-0,085	0,11525
2 – 5		0,033	0,11525
3 – 4		0,015	0,11525
3 – 5	*	0,133	0,11525
4 – 5	*	0,118	0,11525

* indica una diferencia significativa.

Verificación de Varianza

	Prueba	Valor-P
Levene's	0,00901701	0,999808

Anexo D. ANOVA datos de la muestra del nivel poblacional III, Método Bray Kurtz usando Statgraphics Centurion XV II

Tabla ANOVA para ppm P por ENSAYO

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>de Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,486743	4	0,121686	0,72	0,5949
Intra grupos	1,67951	10	0,167951		
Total (Corr.)	2,16626	14			

Pruebas de Múltiple Rangos para ppm P por ENSAYO

Método: 95,0 porcentaje LSD

<i>ENSAYO</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
2	3	72,9563	X
5	3	73,067	X
1	3	73,2683	X
4	3	73,4013	X
3	3	73,4047	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
1 – 2		0,312	0,745572
1 – 3		-0,136333	0,745572
1 – 4		-0,133	0,745572
1 – 5		0,201333	0,745572
2 – 3		-0,448333	0,745572
2 – 4		-0,445	0,745572
2 – 5		-0,110667	0,745572
3 – 4		0,00333333	0,745572
3 – 5		0,337667	0,745572
4 – 5		0,334333	0,745572

* indica una diferencia significativa.

Verificación de Varianza

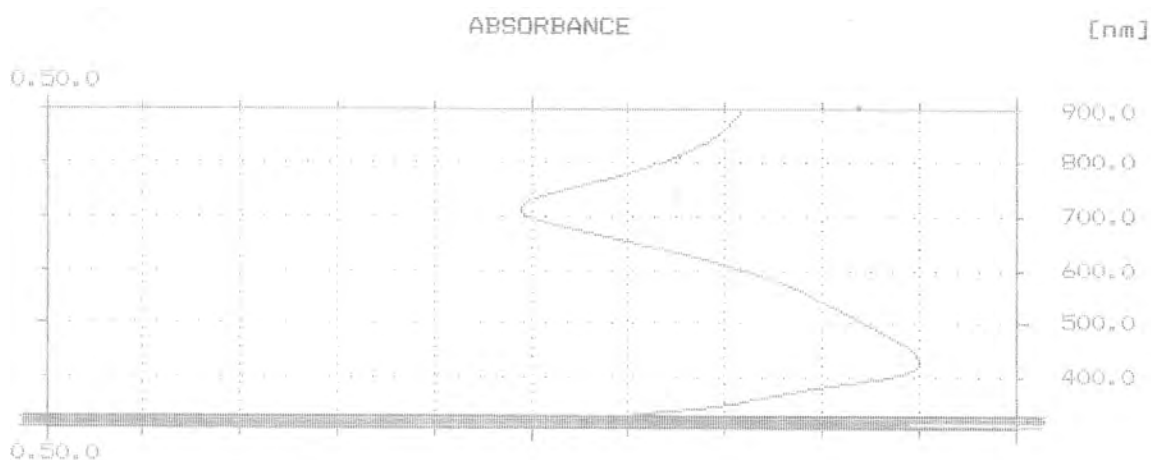
	<i>Prueba</i>	<i>Valor-P</i>
Levene's	0,04469	0,995586

ANEXO E. Espectro UV-VIS λ 725nm. Método Melich 1

PERKIN-ELMER LAMBDA 11 (2.31) UV/VIS SPECTROMETER
 DATE: 00/01/01 TIME: 01:45:26

APPLICATION NO. 11: ABSORBANCE SCAN

SAMPLE ID: OPERATOR ID:



THRESHOLD : 0.001

SAMPLE	CYCLE	WAVELENGTH	DATA
003	01:08	714.0 nm (MAX)	0.512 ABS
		431.2 nm (MIN)	0.102 ABS
		330.8 nm (MAX)	0.390 ABS
		329.6 nm (MIN)	0.385 ABS
		328.8 nm (MAX)	0.400 ABS
		327.6 nm (MIN)	0.387 ABS
		326.8 nm (MAX)	0.408 ABS
		326.0 nm (MIN)	-0.691 ABS
		325.6 nm (MAX)	6.000 ABS
		325.2 nm (MIN)	0.124 ABS
		324.8 nm (MAX)	6.000 ABS
		322.8 nm (MIN)	-1.944 ABS
		322.4 nm (MAX)	6.000 ABS
		322.0 nm (MIN)	1.153 ABS
		321.6 nm (MAX)	6.000 ABS
		320.4 nm (MIN)	-1.386 ABS
		319.6 nm (MAX)	6.000 ABS
		319.2 nm (MIN)	-0.181 ABS
		318.4 nm (MAX)	1.145 ABS

Anexo F. ANOVA datos de la muestra del nivel poblacional I, Método Mehlich 1 usando Statgraphics Centurion XV II

Tabla ANOVA para ppm P por ENSAYO

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,0369863	4	0,00924657	1,34	0,3209
Intra grupos	0,0689833	10	0,00689833		
Total (Corr.)	0,10597	14			

Pruebas de Múltiple Rangos para ppm P por ENSAYO

Método: 95,0 porcentaje LSD

<i>ENSAYO</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
2	3	5,459	X
1	3	5,46233	X
3	3	5,52267	X
4	3	5,57	X
5	3	5,573	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
1 - 2		0,00333333	0,151102
1 - 3		-0,0603333	0,151102
1 - 4		-0,107667	0,151102
1 - 5		-0,110667	0,151102
2 - 3		-0,0636667	0,151102
2 - 4		-0,111	0,151102
2 - 5		-0,114	0,151102
3 - 4		-0,0473333	0,151102
3 - 5		-0,0503333	0,151102
4 - 5		-0,003	0,151102

* indica una diferencia significativa.

Verificación de Varianza

	<i>Prueba</i>	<i>Valor-P</i>
Levene's	0,0449465	0,995537

Anexo G. ANOVA datos de la muestra del nivel poblacional II, Método Mehlich 1 usando Statgraphics Centurion XV II

Tabla ANOVA para ppm P por ENSAYO

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,0265277	4	0,00663193	1,44	0,2909
Intra grupos	0,0460607	10	0,00460607		
Total (Corr.)	0,0725884	14			

Pruebas de Múltiple Rangos para ppm P por ENSAYO

Método: 95,0 porcentaje LSD

<i>ENSAYO</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
4	3	7,367	X
3	3	7,39733	X
1	3	7,40733	X
5	3	7,45467	X
2	3	7,48467	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
1 - 2		-0,0773333	0,12347
1 - 3		0,01	0,12347
1 - 4		0,0403333	0,12347
1 - 5		-0,0473333	0,12347
2 - 3		0,0873333	0,12347
2 - 4		0,117667	0,12347
2 - 5		0,03	0,12347
3 - 4		0,0303333	0,12347
3 - 5		-0,0573333	0,12347
4 - 5		-0,0876667	0,12347

* indica una diferencia significativa.

Verificación de Varianza

	<i>Prueba</i>	<i>Valor-P</i>
Levene's	0,564833	0,693906

Anexo H. ANOVA datos de la muestra del nivel poblacional III, Método Mehlich 1 usando Statgraphics Centurion XV II

Tabla ANOVA para ppm P por ENSAYO

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	1,77492	4	0,443731	0,71	0,6028
Intra grupos	6,24013	10	0,624013		
Total (Corr.)	8,01506	14			

Pruebas de Múltiple Rangos para ppm P por ENSAYO

Método: 95,0 porcentaje LSD

<i>ENSAYO</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
3	3	115,619	X
5	3	115,819	X
2	3	115,945	X
4	3	116,324	X
1	3	116,566	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
1 - 2		0,621	1,43713
1 - 3		0,947333	1,43713
1 - 4		0,242333	1,43713
1 - 5		0,747333	1,43713
2 - 3		0,326333	1,43713
2 - 4		-0,378667	1,43713
2 - 5		0,126333	1,43713
3 - 4		-0,705	1,43713
3 - 5		-0,2	1,43713
4 - 5		0,505	1,43713

* indica una diferencia significativa.

Verificación de Varianza

	<i>Prueba</i>	<i>Valor-P</i>
Levene's	0,0355298	0,997163

Anexo I. Análisis Factorial

Sistema SAS

Obs	NIVEL	METODO	FOSFORO	trat
1	BAJO	A	6.524	1
2	BAJO	A	9.910	1
3	BAJO	A	14.337	1
4	MEDIO	A	21.016	2
5	MEDIO	A	21.368	2
6	MEDIO	A	30.877	2
7	ALTO	A	73.369	3
8	ALTO	A	52.314	3
9	ALTO	A	60.123	3
10	BAJO	B	5.490	4
11	BAJO	B	7.153	4
12	BAJO	B	15.182	4
13	MEDIO	B	7.409	5
14	MEDIO	B	17.062	5
15	MEDIO	B	15.011	5
16	ALTO	B	116.515	6
17	ALTO	B	80.245	6
18	ALTO	B	105.365	6

Sistema SAS

Procedimiento GLM

Información de nivel de clase

Clase	Niveles	Valores
METODO	2	A B
NIVEL	3	ALTO BAJO MEDIO
Número de observaciones leídas		18
Número de observaciones usadas		18

Sistema SAS

Procedimiento GLM

Variable dependiente: FOSFORO

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	5	20670.32799	4134.06560	44.47	<.0001
Error	12	1115.61104	92.96759		
Total corregido	17	21785.93902			

R-cuadrado Coef Var Raíz MSE FOSFORO Media
 0.948792 26.32540 9.641970 36.62611

Fuente	DF	Tipo I SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
METODO	1	351.95582	351.95582	3.79	0.0755
NIVEL	2	18223.69307	9111.84653	98.01	<.0001
METODO*NIVEL	2	2094.67910	1047.33955	11.27	0.0018

Fuente	DF	Tipo III SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
METODO	1	351.95582	351.95582	3.79	0.0755
NIVEL	2	18223.69307	9111.84653	98.01	<.0001
METODO*NIVEL	2	2094.67910	1047.33955	11.27	0.0018

Sistema SAS

Procedimiento GLM
 Medias de cuadrados mínimos

METODO	NIVEL	FOSFORO LSMEAN	Número LSMEAN
A	ALTO	61.935333	1
A	BAJO	10.257000	2
A	MEDIO	24.420333	3
B	ALTO	100.708333	4
B	BAJO	9.275000	5
B	MEDIO	13.160667	6

Medias de cuadrados mínimos para el efecto METODO*NIVEL
 t para H0: MediaLS(i)=MediaLS(j) / Pr > |t|

Variable dependiente: FOSFORO

i/j	1	2	3	4	5	6
1		6.564299 <.0001	4.76524 0.0005	-4.92503 0.0004	6.689035 <.0001	6.195469 <.0001
2	-6.5643 <.0001		-1.79906 0.0972	-11.4893 <.0001	0.124736 0.9028	-0.36883 0.7187
3	-4.76524 0.0005	1.799059 0.0972		-9.69027 <.0001	1.923795 0.0784	1.430228 0.1782
4	4.925034 0.0004	11.48933 <.0001	9.690275 <.0001		11.61407 <.0001	11.1205 <.0001
5	-6.68903 <.0001	-0.12474 0.9028	-1.92379 0.0784	-11.6141 <.0001		-0.49357 0.6305
6	-6.19547 <.0001	0.36883 0.7187	-1.43023 0.1782	-11.1205 <.0001	0.493566 0.6305	

NOTE: Para asegurar un nivel de protección completo, sólo se deben usar probabilidades asociadas con comparaciones preplanificadas .

Sistema SAS

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para FOSFORO

NOTE: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alpha	0.05
Grados de libertad de error	12
Error de cuadrado medio	92.96759
Valor crítico del rango estudentizado	3.08131
Diferencia significativa mínima	9.9033

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	METODO
A	41.048	9	B
A			
A	32.204	9	A

Sistema SAS

Procedimiento GLM

Prueba del rango estudentizado de Tukey (HSD) para FOSFORO

NOTE: Este test controla el índice de error experimentwise de tipo I, pero normalmente tiene un

índice de error de tipo II más elevado que REGWQ.

Alpha	0.05
Grados de libertad de error	12
Error de cuadrado medio	92.96759
Valor crítico del rango estudentizado	3.77293
Diferencia significativa mínima	14.851

Medias con la misma letra no son significativamente diferentes.

Tukey Agrupamiento	Media	N	NIVEL
A	81.322	6	ALTO
B	18.791	6	MEDIO
B			
B	9.766	6	BAJO

Sistema SAS

Procedimiento GLM
 Medias de cuadrados mínimos
 Ajuste para comparaciones múltiples: Tukey

METODO	NIVEL	FOSFORO LSMEAN	Error estándar	Pr > t	Número LSMEAN
A	ALTO	61.935333	5.566794	<.0001	1
A	BAJO	10.257000	5.566794	0.0902	2
A	MEDIO	24.420333	5.566794	0.0009	3
B	ALTO	100.708333	5.566794	<.0001	4
B	BAJO	9.275000	5.566794	0.1216	5
B	MEDIO	13.160667	5.566794	0.0358	6

Medias de cuadrados mínimos para el efecto METODO*NIVEL
 t para H0: MediaLS(i)=MediaLS(j) / Pr > |t|

Variable dependiente: FOSFORO

i/j	1	2	3	4	5
6					
1		6.564299	4.76524	-4.92503	6.689035
6.195469		0.0003	0.0047	0.0037	0.0002
0.0005	2	-6.5643	-1.79906	-11.4893	0.124736
0.36883		0.0003	0.5006	<.0001	1.0000
0.9989	3	-4.76524	1.799059	-9.69027	1.923795
1.430228		0.0047	0.5006	<.0001	0.4339
0.7100	4	4.925034	11.48933	9.690275	11.61407
11.1205		0.0037	<.0001	<.0001	<.0001
<.0001	5	-6.68903	-0.12474	-1.92379	-11.6141
0.49357		0.0002	1.0000	0.4339	<.0001
0.9955	6	-6.19547	0.36883	-1.43023	-11.1205
		0.0005	0.9989	0.7100	<.0001
					0.493566
					0.9955

Sistema SAS

Procedimiento GLM
Medias de cuadrados mínimos

METODO*NIVEL Efecto dividido por METODO para FOSFORO

METODO	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
A	2	4278.625372	2139.312686	23.01	<.0001
B	2	16040	8019.873394	86.27	<.0001

Sistema SAS

Procedimiento GLM
Medias de cuadrados mínimos
Ajuste para comparaciones múltiples: Tukey

METODO	NIVEL	FOSFORO LSMEAN	Número LSMEAN
A	ALTO	61.935333	1
A	BAJO	10.257000	2
A	MEDIO	24.420333	3
B	ALTO	100.708333	4
B	BAJO	9.275000	5
B	MEDIO	13.160667	6

Medias de cuadrados mínimos para el efecto METODO*NIVEL
Pr > |t| para H0: MediaLS(i)=MediaLSn(j)

Variable dependiente: FOSFORO

i/j	1	2	3	4	5	6
1		0.0003	0.0047	0.0037	0.0002	0.0005
2	0.0003		0.5006	<.0001	1.0000	0.9989
3	0.0047	0.5006		<.0001	0.4339	0.7100
4	0.0037	<.0001	<.0001		<.0001	<.0001
5	0.0002	1.0000	0.4339	<.0001		0.9955
6	0.0005	0.9989	0.7100	<.0001	0.9955	

METODO	NIVEL	FOSFORO LSMEAN	95% Límites de confianza	
A	ALTO	61.935333	49.806331	74.064336
A	BAJO	10.257000	-1.872002	22.386002
A	MEDIO	24.420333	12.291331	36.549336
B	ALTO	100.708333	88.579331	112.837336
B	BAJO	9.275000	-2.854002	21.404002
B	MEDIO	13.160667	1.031664	25.289669

Sistema SAS

Procedimiento GLM

Medias de cuadrados mínimos
Ajuste para comparaciones múltiples: Tukey

Medias de mínimos cuadrados
para el efecto METODO*NIVEL

i	j	Diferencia entre medias	Simultáneo 95% Límites de confianza para LSMean(i)-LSMean(j)	
1	2	51.678333	25.234773	78.121893
1	3	37.515000	11.071440	63.958560
1	4	-38.773000	-65.216560	-12.329440
1	5	52.660333	26.216773	79.103893
1	6	48.774667	22.331107	75.218227
2	3	-14.163333	-40.606893	12.280227
2	4	-90.451333	-116.894893	-64.007773
2	5	0.982000	-25.461560	27.425560
2	6	-2.903667	-29.347227	23.539893
3	4	-76.288000	-102.731560	-49.844440
3	5	15.145333	-11.298227	41.588893
3	6	11.259667	-15.183893	37.703227
4	5	91.433333	64.989773	117.876893
4	6	87.547667	61.104107	113.991227
5	6	-3.885667	-30.329227	22.557893

Sistema SAS

Procedimiento UNIVARIATE
Variable: resid

Momentos

N	18	Sumar pesos	18
Media	0	Observ suma	0
Desviación std	8.10087518	Varianza	65.6241786
Asimetría	-0.4588026	Curtosis	1.6258546
SC no corregida	1115.61104	SC corregida	1115.61104
Coef. variación	.	Media error std	1.90939459

Medidas estadísticas básicas

Ubicación		Variabilidad	
Media	0.00000	Desviación std	8.10088
Mediana	-1.07967	Varianza	65.62418
Moda	.	Rango	36.27000
		Rango intercuantil	8.38967

Tests para posición: $\mu_0=0$

Test	-Estadístico-	-----P-valor-----		
T de Student	t	0	Pr > t	1.0000
Signo	M	-1	Pr >= M	0.8145
Puntuación con signo	S	7.5	Pr >= S	0.7660

Tests para normalidad

Test	-Estadístico--	-----P-valor-----
Shapiro-Wilk	W 0.95754	Pr < W 0.5549
Kolmogorov-Smirnov	D 0.1535	Pr > D >0.1500
Cramer-von Mises	W-Sq 0.054691	Pr > W-Sq >0.2500
Anderson-Darling	A-Sq 0.360507	Pr > A-Sq >0.2500

Cuantiles (Definición 5)

Cuantil	Estimador
100% Máx	15.80667
99%	15.80667

Sistema SAS

Procedimiento UNIVARIATE
Variable: resid

Cuantiles (Definición 5)

Cuantil	Estimador
95%	15.80667
90%	11.43367
75% Q3	4.65667
50% Mediana	-1.07967
25% Q1	-3.73300
10%	-9.62133
5%	-20.46333
1%	-20.46333
0% Mín	-20.46333

Observaciones extremas

-----Inferior-----		-----Superior-----	
Valor	Observación	Valor	Observación
-20.46333	17	4.65667	18
-9.62133	8	5.90700	12
-5.75167	13	6.45667	6
-3.78500	10	11.43367	7
-3.73300	1	15.80667	16

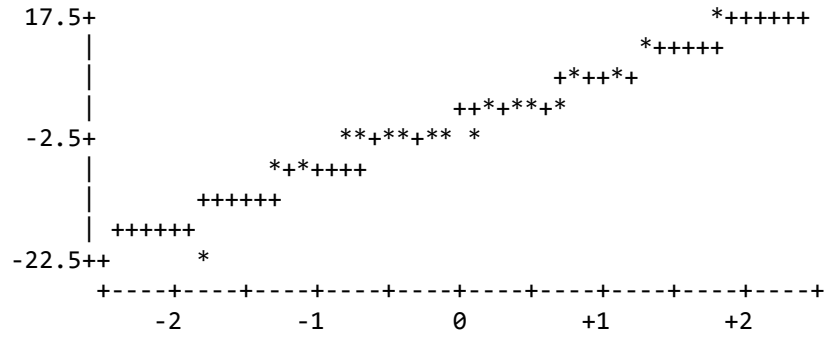
Stem Hoja	#	T. caja
1 6	1	
1 1	1	
0 566	3	+-----+
0 244	3	+
-0 4433220	7	*-----*
-0 6	1	
-1 0	1	
-1		
-2 0	1	0

-----+-----+-----+
Multiplicar Stem.Leaf por 10**+1

Sistema SAS

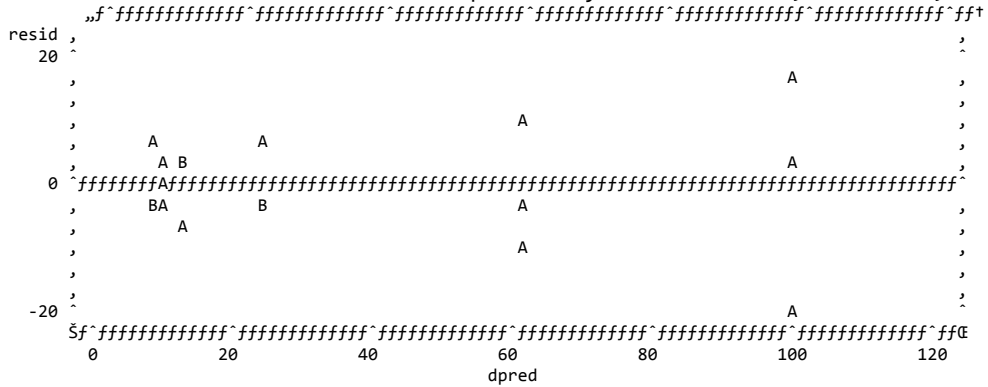
Procedimiento UNIVARIATE
Variable: resid

Trazado de probabilidad normal



Sistema SAS

Trazado de resid*dpred. Leyenda: A = 1 obs, B = 2 obs, etc.



Sistema SAS

Procedimiento ANOVA

Información de nivel de clase

Clase	Niveles	Valores
trat	6	1 2 3 4 5 6

Número de observaciones leídas 18
Número de observaciones usadas 18

Sistema SAS

Procedimiento ANOVA

Variable dependiente: z

Fuente	DF	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
Modelo	5	250.8301154	50.1660231	2.81	0.0665
Error	12	214.5630267	17.8802522		
Total corregido	17	465.3931421			

R-cuadrado	Coef Var	Raíz MSE	z Media
0.538964	70.35478	4.228505	6.010259

Fuente	DF	Anova SS	Cuadrado de la media	F-Valor	Pr > F
trat	5	250.8301154	50.1660231	2.81	0.0665