

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA
UNAN- LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



**“DETERMINACIÓN DE AZUFRE DISPONIBLE EN FORMA DE
SULFATO EN MUESTRAS DE SUELOS POR ESPECTROFOMETRÍA
DE UV-VIS UTILIZANDO MONOFOSFATO DE CALCIO COMO
EXTRACTANTE”**

**MONOGRAFÍA
PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA**

**PRESENTADA POR
Br. ALLAN JOSÉ ACOSTA REYNOSA**

**TUTOR
DR. SERGIO LÓPEZ GRÍO**

LEÓN, ABRIL DE 2015

ÍNDICE DE CONTENIDOS

DEDICATORIA	1
AGRADECIMIENTO	2
CAPÍTULO 1 SUMARIO	3
CAPÍTULO 2 OBJETIVOS	4
2.1 General.....	4
2.2 Específicos	4
CAPÍTULO 3 INTRODUCCIÓN	5
CAPÍTULO 4 MARCO TEÓRICO	8
4.1 El azufre.....	8
4.2 Características principales	8
4.3 Formas de azufre en el suelo	10
4.3.1 Dióxido de azufre (SO ₂).....	10
4.3.2 Azufre orgánico	10
4.3.3 Azufre inorgánico	11
4.4 Compuestos azufrados orgánicos	11
4.5 Compuestos azufrados inorgánicos	12
4.6 Procesos dinámicos de transformación del azufre	12
4.6.1 Ciclo del azufre en suelos	12
4.6.2 Oxidación y reducción	13
4.6.3 Reducción a sulfuros o azufre elemental.....	13
4.6.4 Oxidación de sulfuros y azufre elemental.....	14
4.7 Movimiento y adsorción de sulfatos	15
4.7.1 Procesos del azufre en el suelo	15
4.7.2 Reprecipitación.....	15
4.7.3 Absorción por las plantas y microorganismos	15
4.7.4 Adsorción en el complejo coloidal del suelo	15

4.7.5 Factores que afectan la absorción de azufre.....	16
4.7.6 Relación del azufre con la planta	16
4.7.7 Absorción de azufre por la planta.....	17
4.7.8 Relación del azufre con el agua	17
4.8 Métodos de análisis de azufre en el suelo.....	18
4.9 Principio de la turbidimetría.....	19
4.10 Espectrofotometría UV – Visible.....	20
4.10.1 Radiaciones electromagnéticas.....	21
4.10.2 Leyes de la espectrofotometría	21
4.10.3 Ley de Beer	22
4.10.3.1 Desviaciones de la ley de Beer	23
4.10.4 Método espectrofotométrico	24
4.10.5 Tratamiento de los datos espectrofotométricos.....	24
4.10.5.1 Curvas espectrales.....	24
4.10.5.2 Curva de calibrado	25
4.11 Extracción del azufre disponible en suelos.....	26
4.11 Índice de disponibilidad de nutrientes en suelos	27
4.12 Variabilidad de los análisis de contenidos de nutrientes en suelos	29
4.13 Suelos de Nicaragua	30
4.13.1 Clasificación de los suelos de Nicaragua	31
4.13.1.1 Vertisoles (Sonzocuite).....	31
4.13.1.2 Suelos Entisoles.....	32
4.13.1.3 Suelos Inceptisoles.....	32
4.13.1.4 Suelos Molisoles	33
4.13.1.5 Suelos Alfisoles	33
4.13.1.6 Suelos Ultisoles.....	34
4.13.1.7 Suelos Oxisoles.....	34
4.13.1.8 Suelos Histosoles.....	34
4.13.2 Caracterización de los suelos del Departamento de León	36
4.13.2.1 Suelos de Larreynaga, Malpaisillo.....	36
4.13.2.2 Suelos de La Paz Centro.....	36

4.13.3.2. Suelos de Quezalagua	37
4.13.2.4 Suelos de Telica	38
4.13.2.5 Suelos de El Sauce	38
4.13.2.6 Suelos de Nagarote	39
4.14 Parámetros de validación de métodos analíticos	39
4.14.1.1 Precisión.....	39
4.14.1.1.1 Repetibilidad.....	40
4.14.1.1.2 Precisión intermedia	40
4.14.1.1.3 Reproducibilidad.....	40
4.14.1.2 Exactitud.....	40
4.14.1.3 Especificidad/selectividad.....	41
4.14.1.4 Linealidad	41
4.14.1.5 Rango.....	42
4.14.1.6 Límite de detección	42
4.14.1.7 Límite de cuantificación.....	43
4.14.1.8 Inercia.....	43
4.14.1.8.1 Robustez (Robustness)	43
4.14.1.8.2 Solidez (Ruggedness)	43
4.14.1.9 Incertidumbre	44
4.15 Pruebas estadísticas de comparación.....	44
4.15.1 Regresión lineal.....	44
4.15.2 Coeficiente de correlación	44
4.15.3 Coeficiente de variación (o desviación estándar relativa).....	44
4.15.4 Desviación estándar (o típica)	44
CAPÍTULO 5 MATERIALES Y MÉTODOS	45
5.1 Equipos	45
5.2 Materiales	45
5.3 Reactivos.....	45
5.4 Soluciones.....	46
5.4.1 Solución “madre” de azufre 1000 ppm	46
5.4.2 Solución de “trabajo” de azufre 250 ppm.....	46

5.4.3 Solución de recta de calibración de azufre	46
5.4.4 Solución inicial ácida de azufre	46
5.4.5 Solución extractora de monofosfato de calcio	46
5.4.6 Reactivo turbidimétrico	46
5.5 Metodología.....	47
5.5.1 Elaboración de recta de calibración de azufre.....	47
5.5.2 Determinación de azufre disponible	48
CAPÍTULO 6 ANÁLISIS DE RESULTADOS	49
6.1 Parámetros de validación	49
6.1.1 Parámetro linealidad	50
6.1.1.1 Pruebas para confirmar linealidad del modelo	51
6.1.1.2 Coeficiente de determinación	51
6.1.1.3 Porcentaje de linealidad	52
6.1.1.4 ANOVA del modelo	52
6.1.1.5 Control de calidad de las rectas de calibración	54
6.1.2 Parámetro precisión	55
6.1.2.1 Parámetro repetibilidad	55
6.1.2.1.1 Homogeneidad de las varianzas	56
6.1.2.1.2 Igualdad de las medias.....	56
6.1.2.1.3 Grafico de los intervalos de confianza.....	57
6.1.2.1.4 Desviación estándar relativa de repetibilidad (DER ^r)	58
6.1.3 Parámetro precisión intermedia.....	60
6.1.3.1 Desviación estándar relativa de precisión intermedia (DER ^R).....	60
6.1.3.2 Aplicación del parámetro de Horrat	61
6.1.4 Parámetro límite de detección y cuantificación	62
6.2 Determinación de azufre disponible en muestras de suelo	63
CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES	66
CAPÍTULO 8 RECOMENDACIONES	67
CAPÍTULO 9 BIBLIOGRAFIA	68
CAPÍTULO 10 ANEXOS	70

DEDICATORIA

Dedico este trabajo investigativo a Dios por haber estado conmigo siempre y darnos fortaleza, sabiduría y paciencia para terminar con éxito esta investigación.

A mi madre que me ha brindado su apoyo incondicional y haber sido uno de los pilares fundamentales en el transcurso de estos años de mi formación.

A todos los profesores de manera muy especial por sus enseñanzas que nos han sabido formar para nuestro futuro.

A mis amigos y compañeros ya que entre todos hemos compartido alegrías, tristezas, en todos los momentos.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a mi madre, por brindarme el apoyo además de sus consejos durante estos años de formación y también económicamente, ya que seguramente sin este apoyo no hubiera podido culminar la realización de esta investigación.

A Dr. Sergio López Grío por aceptar ser tutor de dicha investigación y por el tiempo que ha dedicado para la realización de dicha investigación

A los dueños de Laboratorio LAQUISA por el apoyo y la información brindada durante esta investigación y al personal por brindar su ayuda en este estudio.

A Lic. Félix Antonio Jirón Cantillo por ser coordinador y supervisor durante la parte experimental de mi investigación.

A Lic. Ana Francisca Coronado Velasquez por brindar su ayuda incondicional durante estos años de estudio y durante este trabajo investigativo.

A la comunidad de profesores, ya que muchas de las técnicas aplicadas en nuestro trabajo investigativo fue fruto dado por la enseñanza dada por ustedes.

A MSc. Fabio Pallavicini por haber brindado su apoyo y asesoramiento en la parte estadística de este trabajo investigativo.

A Don Rafael Olivas por su ayuda incondicional brindada durante los años de formación.

CAPÍTULO 1

SUMARIO

El azufre, junto con el nitrógeno y el fósforo constituyen “elementos estructurales” para la nutrición de las plantas, éste es absorbido por las plantas a través de las raíces en forma de sulfato de los suelos, aunque en algunas ocasiones puede ser incorporado en forma de dióxido a través de las hojas. Por esta razón la mayoría de los fertilizantes que contienen de azufre, lo llevan en forma de sulfato. Existen diferentes formas de determinar azufre disponible en suelos, una de las más usuales es la formación de sulfato de bario a partir de soluciones extraídas de suelos y la posterior medida de la turbidez originada, relacionando esta con la concentración de azufre. En la presente monografía, se analizó el contenido de azufre disponible en forma de sulfato en suelos, determinando su concentración a partir de lecturas de absorbancia a 420 nm. Se estableció que el método presentaba buena linealidad ($r^2 = 0.9996$), excelente repetibilidad y precisión intermedia ($DER^r = 0.875\%$ y $DER^R = 0.826\%$) y límites de detección y cuantificación de 0.4604 y 1.3995 ppm respectivamente. La aplicación del método a 12 muestras provenientes de zonas rurales del Departamento de León, permitió determinar concentraciones entre 3.47 ± 0.264 y 14.10 ± 0.224 ppm de azufre disponible en suelo en forma de sulfato. Las concentraciones medias de azufre disponible en las zonas estudiadas LEO, MAL y MIR, fueron 6.67 ± 0.246 , 5.19 ± 0.254 y 9.11 ± 0.238 ppm respectivamente.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1 GENERAL

Determinar azufre disponible en forma de sulfato en muestras de suelos por espectrofometría de UV-Vis utilizando monofosfato cálcico como extractante.

2.2 ESPECÍFICOS

- a) Evaluar algunos parámetros del desempeño del método tales como: Linealidad, repetibilidad, precisión intermedia, límite de detección y cuantificación, para la determinación de azufre disponible en suelos.

- b) Determinar la concentración de azufre disponible en muestras de suelos.

CAPÍTULO 3

INTRODUCCIÓN

El azufre se presenta en forma orgánica e inorgánica. La fuente de origen más importante está constituida por los sulfuros de metales contenidos en las rocas, las que al sufrir procesos de meteorización son oxidados y liberados como sulfatos.

Los minerales que contienen azufre son: yeso ($\text{SO}_4\text{Ca}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), galena (PbS), anhidrita (CaSO_4), blenda (ZnS), pirita (FeS) y cinabrio (HgS). Otra fuente importante es la atmósfera, sobre todo en las cercanías de los centros industriales, donde el SO_2 liberado por la combustión de los procesos, pasa al aire y luego al suelo por acción de las lluvias. Los vegetales pueden tomar hasta el 30% del azufre necesario desde la atmósfera. Por otra parte, los suelos de las regiones marítimas se encuentran, generalmente, bien provisto de este elemento.

El contenido de azufre en los suelos oscila entre 0.02 y 0.2%. Los suelos orgánicos pueden presentar contenidos de hasta un 1%. Hay contenidos elevados de azufre en los suelos salinos de regiones áridas y también en los suelos calcáreos, donde los sulfatos de calcio aparecen mezclados con los carbonatos. En los horizontes superficiales encontramos altos valores de azufre orgánico y bajos de sulfatos, que se acumulan en el subsuelo.

El azufre es un elemento esencial para el desarrollo de las plantas y debido a la cantidad en que éstas lo requieren se considera un macro nutriente ya que es necesario para la síntesis de aminoácidos esenciales que contiene azufre y que son fundamentales para las proteínas como la: Cistina, cisteína y metionina. Éste está relacionado con una serie de glúcidos, componentes fundamentales de los aceites responsables del olor de las plantas como las liliáceas y crucíferáceas.

Los suelos volcánicos de la región del pacífico de Nicaragua, han sido estudiados y se han encontrado niveles bajos de azufre en forma disponible en estos suelos (extraíble con fosfato), por lo que se ha indicado que los planes de abonamiento en esta región deberían considerar al azufre como uno de los componentes de este proceso.

Los suelos por lo general tienen niveles medianos y bajos de azufre, con un promedio de 789 mg/Kg, del cual solamente un promedio de 22% es orgánico. Así, la mineralización de esta fracción no contribuye en forma importante a la disponibilidad del azufre y permanece baja. Se ha determinado que ocurre más inmovilización que mineralización de azufre. Por otra parte se ha determinado que la mayor concentración de azufre orgánico se encuentra cerca de los volcanes y en la capa superficial del suelo.

Existen varios métodos analíticos para la determinación de azufre en suelo entre los que podemos mencionar volumetría, gravimetría y turbidimetría. En el método turbidimétrico se utiliza como extractante monofosfato de calcio que extrae el SO_4^{2-} soluble más el adsorbido en la fracción coloidal del suelo.

Ambas fracciones son disponibles para la planta, y por tanto la metodología presentada es adecuada para las determinaciones de azufre disponible. La cuantificación del SO_4^{2-} se basa en la precipitación de azufre en forma de sulfato de bario (BaSO_4) cuando el ión sulfato extraído, reacciona con el cloruro de bario (BaCl_2) presente en el reactivo turbidimétrico. El precipitado blanco de BaSO_4 puede ser mantenido en suspensión mediante la adición de gelatina para posterior determinación turbidimétrica en el nefelómetro o espectrofotómetro. El extracto debe ser transparente e incoloro lo cual se logra mediante la acción de carbón activado. Éste ha sido utilizado con éxito en distintos países.

El análisis de azufre disponible en muestras de suelo, es de gran importancia ya que éste elemento es uno de los macronutrientes indispensables para el desarrollo de las plantas y de los cultivos. Los suelos volcánicos de la región del occidente de Nicaragua, presentan en general niveles bajos de azufre en forma disponible, por lo que es necesario antes de cultivarlos, analizar su contenido, mediante un método analítico, rápido, sensible y cuantitativo, de forma que se tenga de primera mano, información sobre el contenido de este elemento en los suelos.

En la presente monografía se analizará el contenido de azufre disponible en suelos, empleando para ello un método de espectrofotometría de UV-Vis, previa extracción del azufre del suelo con fosfato de calcio y determinando su concentración en forma de sulfato empleando como precipitante cloruro de bario.

Para esto se contará con los medios necesarios para poder llevar a cabo este estudio, tales como reactivos, equipamiento y materiales de reposición, con lo cual daremos respuesta a nuestro problema de investigación ¿Cómo determinar el contenido de azufre disponible en muestras de suelo del occidente de Nicaragua?, para lo cual nos plantearemos una serie de objetivos para dar respuesta a esta problemática.

Una vez que se haya desarrollado esta monografía, informaremos de los resultados y concluiremos con el estudio aquí planteado, esperando terminarlo exitosamente, habiendo contribuido de esta manera a resolver la problemática de la determinación de azufre disponible en muestras de suelos del occidente de Nicaragua.

CAPÍTULO 4

MARCO TEÓRICO

4.1 EL AZUFRE ⁽¹⁾

El azufre es un elemento no metálico, de símbolo S (del latín *sulphur*), que en la tabla periódica posee el número atómico 16. Es abundante y tiene un olor característico.



Figura 4.1 Cristal de azufre ⁽¹⁾ y azufre en polvo o “flor de azufre” ⁽²⁾

El azufre se encuentra en forma nativa en regiones volcánicas y en sus formas reducidas formando sulfuros y sulfosales o bien en sus formas oxidadas como sulfatos.

Es un elemento químico esencial constituyente de los aminoácidos cisteína y metionina y, por consiguiente, necesario para la síntesis de proteínas presentes en todos los organismos vivos. Se usa principalmente como fertilizante pero también en la fabricación de pólvora, laxantes, fósforos e insecticidas.

4.2 CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES ⁽¹⁾

Este no metal tiene un color amarillento fuerte, amarronado o anaranjado y arde con llama de color azul, desprendiendo dióxido de azufre. Es insoluble en agua pero se disuelve en disulfuro de carbono (CS_2). Es multivalente, y son comunes los estados de oxidación -2, +2, +4 y +6.

En todos los estados (sólido, líquido y gaseoso) presenta formas alotrópicas cuyas relaciones no son completamente conocidas. Las estructuras cristalinas más comunes son el octaedro ortorrómbico (azufre α) y el prisma monoclinico (azufre β), siendo la temperatura de transición de una a otra de 96 °C; en ambos casos el azufre se encuentra formando moléculas de S_8 con forma de anillo, y es la diferente disposición de estas moléculas la que provoca las distintas estructuras cristalinas. A temperatura ambiente, la transformación del azufre monoclinico en ortorrómbico, es más estable y muy lenta.

Al fundir el azufre, se obtiene un líquido que fluye con facilidad formado por moléculas de S_8 . Sin embargo, si se calienta, el color se torna marrón algo rojizo, y se incrementa la viscosidad. Este comportamiento se debe a la ruptura de los anillos y la formación de largas cadenas de átomos de azufre, que pueden alcanzar varios miles de átomos de longitud, que se enredan entre sí disminuyendo la fluidez del líquido; el máximo de la viscosidad se alcanza en torno a los 200 °C. Enfriando rápidamente este líquido viscoso se obtiene una masa elástica, de consistencia similar a la de la goma, denominada «azufre plástico» (azufre γ) formada por cadenas que no han tenido tiempo de reordenarse para formar moléculas de S_8 ; transcurrido cierto tiempo la masa pierde su elasticidad cristalizando en el sistema rómbico. Estudios realizados con rayos X muestran que esta forma deforme puede estar constituida por moléculas de S_8 con estructura de hélice espiral.

En estado vapor también forma moléculas de S_8 , pero a 780 °C ya se alcanza el equilibrio con moléculas diatómicas y por encima de aproximadamente 1800 °C la disociación es completa y se encuentran átomos de azufre.

Además de en trozos, barras o polvo grueso, existe en el mercado una presentación en forma de polvo muy fino, llamada "Flor de azufre", que puede obtenerse por precipitación en medio líquido o por sublimación de su vapor sobre una placa metálica fría.

4.3 FORMAS DE AZUFRE EN EL SUELO

El contenido de azufre disponible en los suelos de regiones húmedas, particularmente en los que son minerales, varía entre 0.3 y 2 g/Kg; los suelos orgánicos presentan hasta 10 g/Kg ⁽³⁾. En regiones áridas o semiáridas, el azufre se encuentra principalmente precipitado con calcio, magnesio, sodio y potasio.

4.3.1 DIÓXIDO DE AZUFRE (SO₂)

El dióxido de azufre (SO₂) es un contaminante importante de la atmósfera cerca de zonas industriales o áreas de actividad volcánica, de ahí puede ir al suelo con el agua de lluvia, en cantidades desde 2.2 hasta 234 Kg de azufre por hectárea, o bien ser absorbido como tal en cantidades limitadas a través de follaje, ya que altas concentraciones de SO₂ en la atmósfera ocasionan toxicidad. Se estima que en 1990 se liberaron a la atmósfera unos 10 millones de toneladas de SO₂ a nivel mundial, producto de la actividad industrial; no obstante, cerca del 70% de los compuestos presentes en la atmósfera, son productos de procesos naturales, como es la descomposición de la materia orgánica y las erupciones volcánicas.

4.3.2 AZUFRE ORGÁNICO

En regiones húmedas la mayor parte del azufre del suelo se encuentra en forma orgánica. Se puede caracterizar tres formas de azufre orgánico ⁽³⁾.

- a) **AZUFRE REDUCIBLE A ÁCIDO SULFHÍDRICO (H₂S) CON ÁCIDO YODHÍDRICO (HI).** Se trata de azufre en forma de tioésteres (R-CO-S-R´) y tioéteres (R-S-R´) con enlaces como los presentes en arilsulfatos, alquilsulfatos, sulfatos fenólicos, lípidos y polisacáridos sulfatados. Aproximadamente el 50% del azufre orgánico se encuentra en esta fracción.
- b) **AZUFRE REDUCIBLE CON NÍQUEL.** Representa del 10 al 20% del azufre orgánico total del suelo e incluye los aminoácidos cistina, cisteína y metionina, así como otras formas más oxidadas de azufre como sulfóxidos, sulfonas y ácidos sulfónicos.
- c) **AZUFRE ORGÁNICO INERTE O RESIDUAL.** Es el remanente no reducible con HI ni con Ni y representa del 30 al 40% del azufre orgánico total del suelo.

4.3.3 AZUFRE INORGÁNICO

Entre los compuestos principales en los que se acumula el azufre inorgánico podemos mencionar el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la anhidrita (CaSO_4) y la epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). En cantidades menores se encuentran minerales poco solubles, como sulfuros: esfarelita (ZnS) y calcopirita (CuFeS_2)⁽³⁾.

Muchos suelos de origen volcánico recientes poseen altos niveles de azufre inorgánico^(4,5). Aunque también se ha informado sobre su deficiencia en estos suelos. Igual que el nitrógeno y el fósforo, el azufre se encuentra en formas orgánicas e inorgánicas.

4.4 COMPUESTOS AZUFRADOS ORGÁNICOS

El azufre orgánico presente en la materia orgánica proviene de los residuos vegetales, animales y microbianos que se incorporan al suelo; consiste en una parte importante de las proteínas y sus derivados, como los aminoácidos que contienen azufre. La distribución de las diferentes formas de azufre en la materia orgánica se conoce poco y la información en latino américa es escasa. Además se puede afirmar que no es mucho lo que se sabe sobre las propiedades químicas de los derivados de azufre en la materia orgánica del suelo⁽³⁾. En general se cree que la formación del azufre orgánico depende de los factores generales que regulan la acumulación de la materia orgánica.

La relación de carbono/ nitrógeno/ azufre (C/N/S) en la fracción orgánica del suelo es de aproximadamente 125/ 10/ 1.2, por lo tanto, como ocurre con el nitrógeno, todos aquellos factores que afectan la mineralización de la materia orgánica del suelo tienen importancia en la disponibilidad del azufre.

Se requiere un mínimo de 0.15% de azufre en la materia orgánica para lograr descomponerla sin reducir su nivel aprovechable del suelo. El azufre asociado con la materia orgánica en los andosoles (suelos de origen volcánico de color oscuro y muy poroso) es prácticamente no aprovechable debido a la alta estabilidad de los complejos orgánicos-alofánicos. La quema de los residuos de las cosechas puede ocasionar la pérdida del 75% del contenido de azufre por volatilización como SO_2 .

4.5 COMPUESTOS AZUFRADOS INORGÁNICOS

La mayor parte del azufre se encuentra en forma de sulfatos; solo en el caso anaerobio, como ocurre en los suelos anegados y pantanosos, aparecen otras fracciones importantes: por ejemplo, los sulfuros se oxidan rápidamente en sulfatos, junto con una fuerte acidificación de los suelos. En aquellos bien aireados, sólo se encuentra algunos sulfuros poco solubles, derivados principalmente de los minerales primarios.

Los sulfatos en los suelos se pueden dividir en 3 categorías:

- Una pequeña fracción en la solución del suelo.
- Una fracción variable absorbida por la fracción coloidal del suelo, en forma más o menos firme.
- Sulfatos poco solubles.

En los suelos de regiones secas hay, frecuentemente, una acumulación de sulfatos solubles y poco solubles. Como resultado de esto, las fracciones antes indicadas aumentan hasta valores bastantes altos en suelos altos y arcillosos, en los que los sulfatos se encuentran en forma absorbida, con una moderada disponibilidad para las plantas.

4.6 PROCESOS DINÁMICOS DE TRANSFORMACIÓN DEL AZUFRE

4.6.1 CICLO DEL AZUFRE EN SUELOS

Los procesos dinámicos del azufre son similares a los del nitrógeno. En el ciclo del azufre se observan transformaciones debidas a procesos que ocurren por la acción de diferentes microorganismos. En forma semejante para otros elementos, se puede considerar a la solución del suelo como fuente central de la que las plantas o microorganismos absorben el azufre. Los residuos de todos ellos son mineralizados por microorganismos, produciendo azufre inorgánico oxidado o reducido. La mineralización del azufre orgánico sigue un esquema similar al del nitrógeno orgánico. Se cree que cuando se libera H_2S , éste es rápidamente oxidado en sulfato.

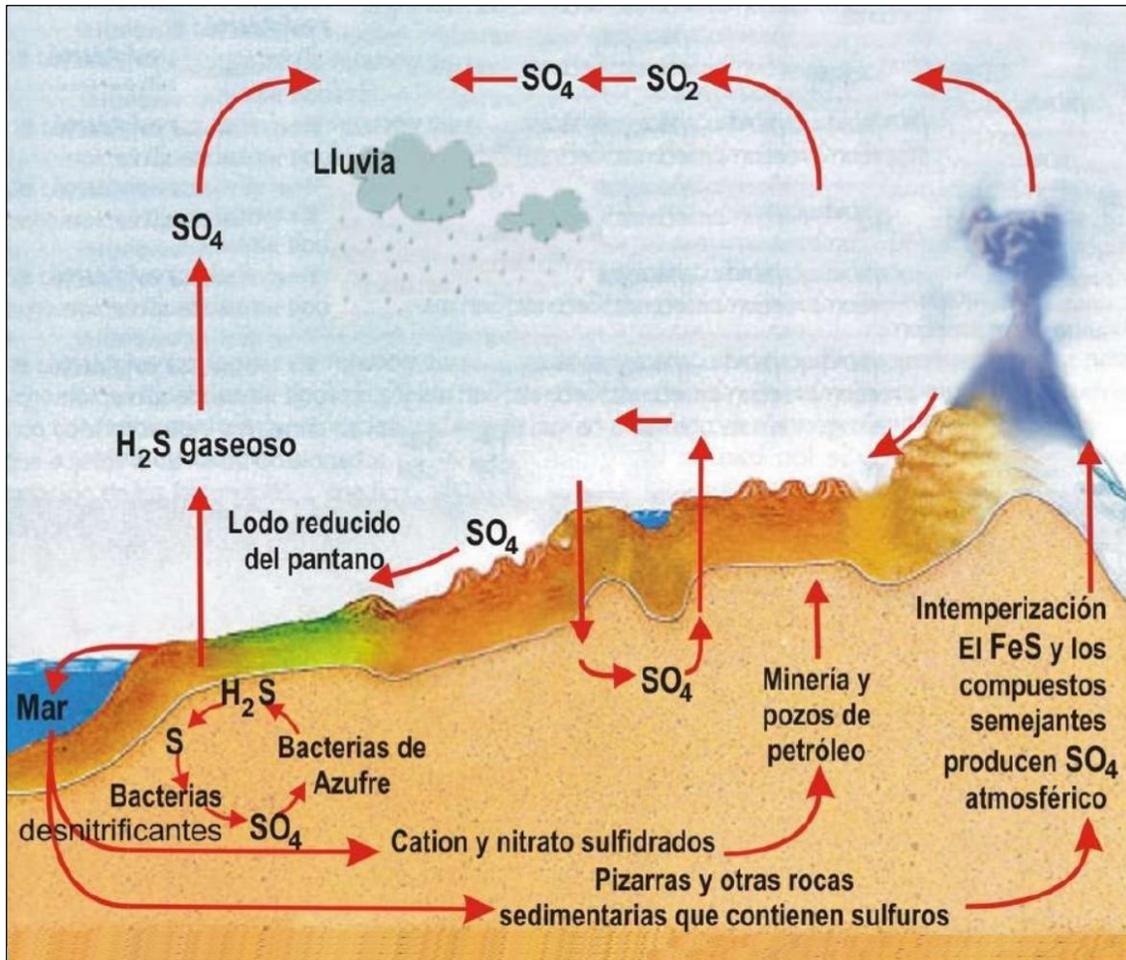


Figura 4.2 Ciclo del Azufre en suelos ⁽⁴⁾

4.6.2 OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN

Los procesos de oxidación y reducción del azufre en los suelos son importantes en la dinámica de este elemento y, en general, para el balance redox del suelo.

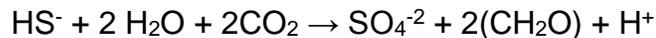
4.6.3 REDUCCIÓN A SULFUROS O AZUFRE ELEMENTAL

Bajo inundación, los sulfatos y el azufre orgánico se reducen a sulfuros orgánicos volátiles y a H_2S , responsables del olor pestilente característico de los pantanos. Las principales formas reducidas volátiles del azufre orgánico, producidas por acción microbiana, son: dimetilsulfuro (CH_3SCH_3), disulfuro de carbono (CS_2), metil mercaptano (CH_3SH), y disulfuro de dimetilo (CH_3SSCH_3) la incorporación al suelo de residuos de crucíferas favorece la reducción microbológica del azufre orgánico a sulfuros de metilo y mercaptanos que actúan como fumigantes y ayudan a controlar la pudrición radical de cultivos subsecuentes.

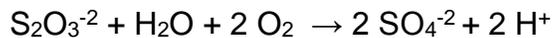
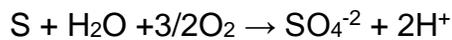
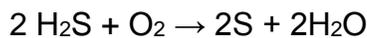
4.6.4 OXIDACIÓN DE SULFUROS Y AZUFRE ELEMENTAL

El azufre elemental o sulfuros adicionados o presentes en forma natural en el suelo, pueden oxidarse a sulfato por acción de *Thiobacillus thiooxidans*, *T. thioparus*, *T. novellus* y *T. denitrificans* que son bacterias quimioautotróficas. También pueden realizar esta oxidación diversas bacterias heterotróficas.

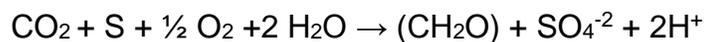
Rutas de oxidación anaerobia de compuestos sulfurados



Etapas de oxidación del H₂S



La oxidación del azufre por organismos quimolitotróficos (*thiobacillus*) en ambientes aerobios puede expresarse como sigue:

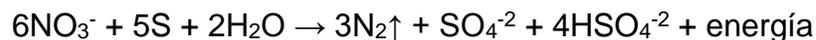


Organismos fotolitotróficos como bacterias verdes y púrpuras reducen el azufre en presencia de luz mediante la siguiente reacción:



Durante la oxidación del azufre en el suelo se generan como productos intermedios tiosulfatos y tetracionatos. Los tiosulfatos aún a bajas concentraciones pueden inhibir la germinación y el subsecuente desarrollo de la raíz de varias plantas. Lo anterior puede indicar la conveniencia, cuando es necesario aplicar azufre al suelo, de hacerlo con la debida anticipación a la siembra.

La oxidación del azufre por acción de *T. denitrificans* en suelos inundados va acompañada de la reducción de nitrato a nitrógeno elemental (desnitrificación) mediante la reacción:



Por lo anterior, la aplicación de azufre a terrenos inundados ricos en nitratos puede reducir el riesgo de contaminación de acuíferos subterráneos con un exceso de nitratos.

4.7 MOVIMIENTO Y ADSORCIÓN DE SULFATOS

La adsorción del sulfato es un proceso importante en los suelos ácidos, particularmente en los caoliníticos. Gran parte de la adsorción del SO_4^{2-} ocurre en sitios con carga positiva; por esto, el pH del suelo y la diferencia entre este valor y el punto de carga cero del suelo son importantes ⁽⁵⁾. En este proceso, al absorberse el SO_4^{2-} se liberan OH^- .

Para que se dé una adsorción apreciable de sulfato, se requieren tres condiciones que son: la presencia de superficies que reaccionen, la existencia de un ambiente químico favorable y la existencia de sulfato en la solución del suelo ⁽⁵⁾.

4.7.1 PROCESOS DEL AZUFRE EN EL SUELO

Las diferentes formas de azufre presentes en el suelo, se encuentran sujetas a los siguientes procesos:

4.7.2 REPRECIPITACIÓN

En climas de precipitación pluvial, los sulfatos se precipitan con calcio, magnesio, sodio, potasio, en el perfil del suelo.

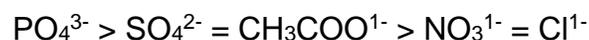
4.7.3 ABSORCIÓN POR LAS PLANTAS Y MICROORGANISMOS

Las cantidades de azufre tomadas por las plantas son aproximadamente el 75% de las de fósforo. Las gramíneas desarrollan mejor que las leguminosas en suelos pobres en azufre, y en esas condiciones, aquellas plantas dominan a éstas en las asociaciones.

4.7.4 ADSORCIÓN EN EL COMPLEJO COLOIDAL DEL SUELO

Los sulfatos tienen la propiedad de retenerse en ciertos suelos, en una forma intercambiable con acetatos y fosfatos. La retención es mayor en suelos ácidos ricos en materia orgánica y en sesquióxidos de hierro y aluminio.

La energía de retención de aniones en el suelo sigue el orden decreciente:



La naturaleza de los coloides tiene también importancia en la retención de sulfatos, siendo mayor en caolinita, intermedia en illita y mínima en bentonita.

4.7.5 FACTORES QUE AFECTAN LA ABSORCIÓN DE AZUFRE

La absorción del sulfato es más alta a pH bajo, y es también favorecida en las arcillas de tipo estructural 1:1 como la caolinita, que en los minerales arcillosos de tipo estructural 2:1 como la illita y la montmorillonita otros factores que afectan son la concentración, la temperatura, tiempo de contacto entre suelo y sulfato, otros iones presentes y material absorbente ⁽⁵⁾. Así mismo el óxido de hierro y aluminio que se encuentran entre los componentes del suelo tienen una gran capacidad de absorción de iones sulfato.

4.7.6 RELACIÓN DEL AZUFRE CON LA PLANTA

Existe amplia evidencia que indica que la aplicación de azufre aumenta la concentración de elemento en plantas ⁽⁶⁾.

Esto puede corregir eventuales deficiencias e incluso a llevar a niveles altos, mayores de lo necesario. Afortunadamente, solamente algunas plantas como los cítricos, se ven negativamente influidos por niveles altos de sulfatos. Además del nivel total, la aplicación de azufre también altera la distribución del aumento especial en la concentración de los derivados de azufre, por ejemplo de los derivados azufrados, de gran importancia en la nutrición humana y animal. Los efectos favorables de la aplicación de azufre en las plantas cuando se necesita se resumen en los siguientes puntos:

- Mejora la calidad y cantidad de proteína en los granos de muchas plantas.
- En los pastos aumenta el nivel de proteínas y reduce las relaciones de Nitrógeno/Azufre en ellos y su concentración de nitratos.
- Mejora la calidad de cereales, tanto a lo que se refiere a su molienda y horneado, como en lo referente a su valor nutritivo.
- En los cultivos que producen aceites, aumenta el contenido de éste.
- Mejora la calidad, olor y uniformidad de las hortalizas.
- Hace más fácil el manejo de los cultivos aumentando su resistencia al frío, a la sequía e incluso la resistencia a plagas.

4.7.7 ABSORCIÓN DE AZUFRE POR LA PLANTA ⁽⁷⁾

Las plantas absorben el azufre principalmente en forma de SO_4^{2-} del suelo, también tiene la capacidad de absorber azufre en forma de óxido de la atmósfera. La absorción de azufre por las raíces, es un proceso que requiere energía y por eso en condiciones de buena iluminación se realiza mejor, luego de la absorción el sulfato es reducido e incorporado a los compuestos orgánicos.

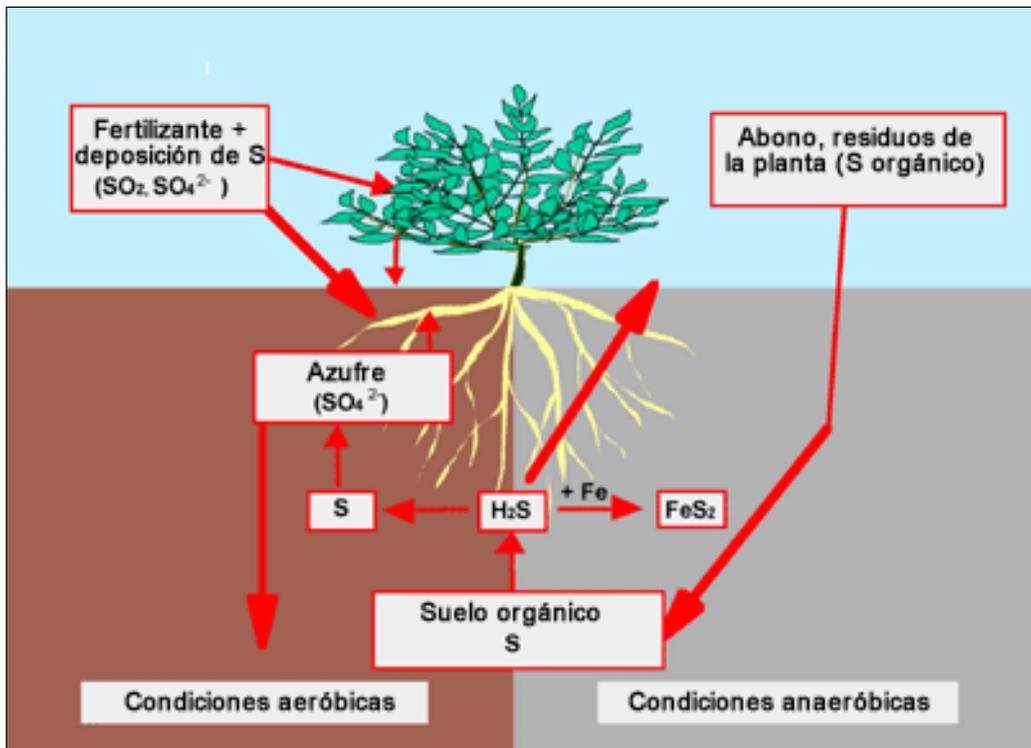


Figura 4.3 Dinámica del Azufre en las plantas ⁽⁸⁾

4.7.8 RELACIÓN DEL AZUFRE CON EL AGUA

En la mayor parte de las aguas subterráneas existen sulfatos, comúnmente se encuentran como sulfatos alcalinos (de sodio y potasio), pero no es raro encontrarlos como sulfato de magnesio. Si esta sal se encuentra en cantidades muy elevadas le confiere al agua sabor desagradable.

Con las denominaciones de agua potable de suministro público y agua potable de uso domiciliario, se entiende la que es apta para la alimentación y uso doméstico: no deberá contener sustancias o cuerpos extraños de origen biológico, orgánico, inorgánico o radioactivo que le hagan peligrosa para la salud. Deberá presentar sabor agradable y ser prácticamente incolora, inodora, limpia y transparente.

El agua potable de uso domiciliario es el agua proveniente de un suministro público, de un pozo o de otra fuente, ubicada en los reservorios o depósitos domiciliarios. Al igual que los cloruros, el contenido en sulfatos de las aguas naturales es muy variable y puede ir desde muy pocos miligramos por litro hasta cientos de miligramos por litros.

Los sulfatos pueden tener su origen en que las aguas atraviesen terrenos ricos en yeso o la contaminación con aguas residuales industriales. Los sulfatos se encuentran en las aguas naturales en un amplio intervalo de concentraciones. Las aguas de minas y las descargas industriales contienen grandes cantidades de sulfatos provenientes de la oxidación de la piritita y del uso de ácido sulfúrico.

4.8 METODOS DE ANÁLISIS DE AZUFRE EN EL SUELO

Existen distintos métodos de análisis que pueden ser utilizados para determinar el contenido de azufre en los suelos. Entre los métodos más utilizados están los clásicos: volumetría de precipitación y gravimetría.

Por otra parte los métodos instrumentales más utilizados son espectrofotometría de UV-vis, turbidimetría, nefelometría, plasma inductivo acoplado (ICP), rayos X, cromatografía líquida de alta resolución en modalidad de intercambio iónico (HPLC-IE), electroforesis capilar en modalidad de zona (CEZ) y analizador múltiple de C, H, N y S LECO TruSpec S⁽⁹⁾.

En todos los casos es necesaria la extracción del azufre disponible en forma de sulfato para su posterior análisis y determinación.

4.9 PRINCIPIO DE LA TURBIDIMÉTRIA

Los métodos turbidimétricos de análisis tienen como fundamento la formación de partículas de pequeño tamaño que causan la dispersión de la luz cuando una fuente de radiación incide sobre dichas partículas. El grado de dispersión de la luz (o turbidez de la solución) es proporcional al número de partículas que se encuentran a su paso, lo cual depende de la cantidad de analito presente en la muestra.

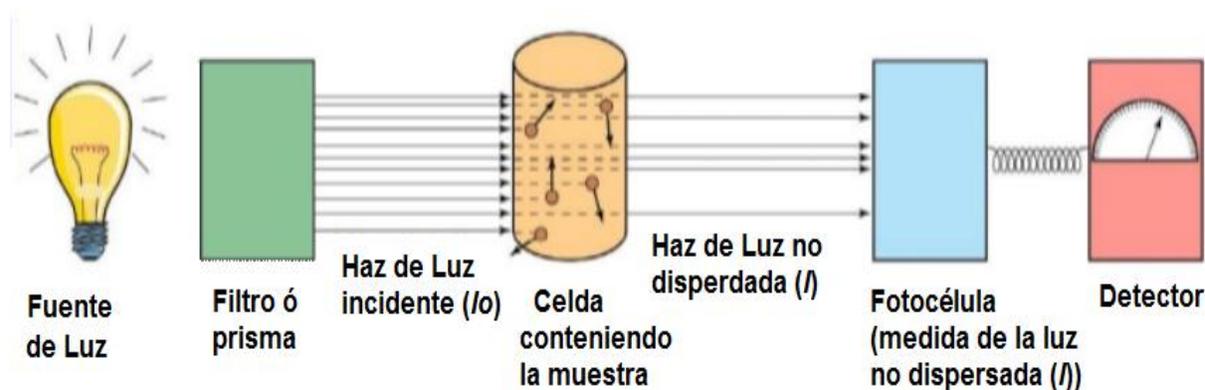
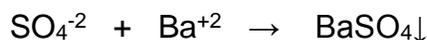


Figura 4.4 Esquema de la absorción de la luz en un turbidímetro ⁽¹⁰⁾

Para esto se toma un cierto volumen de muestra y se le agrega alguna sal que cause la formación de partículas de precipitado. En el caso de determinación de sulfatos por el método turbidimétrico se agrega a un volumen de muestra, solución de cloruro de bario.



El bario en presencia de sulfatos precipita como sulfato de bario BaSO_4 , formando flóculos que causan un cierto grado de turbidez en la solución y este grado de turbidez es proporcional a la concentración de sulfatos presentes.

El grado de turbidez se mide en un nefelómetro o turbidímetro en unidades NTU's (Nephelometric Turbidity Units ó Unidades Nefelométricas de Turbidez) ⁽¹¹⁾.

Existe una relación proporcional entre las NTU's y la concentración de sulfatos presentes en una muestra, ya que a medida que aumenta la concentración de sulfatos aumenta la turbidez de las soluciones como producto del incremento de los sulfatos precipitados.

De esta manera es posible obtener una recta de calibración de concentración de sulfatos vs NTU's, y por consiguiente los respectivos parámetros de la recta de regresión.

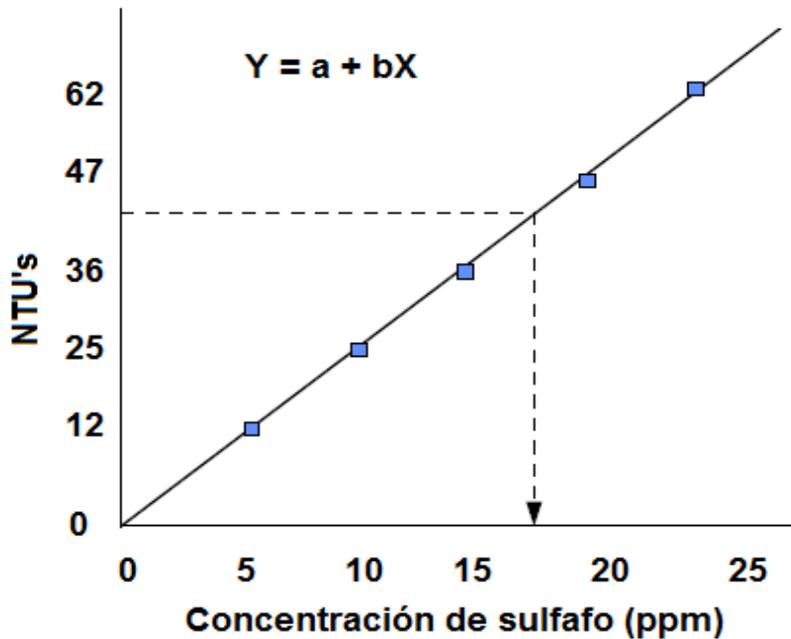


Figura 4.5 Recta de regresión de concentración de SO_4^{-2} vs NTU's ⁽¹¹⁾

Conociendo los parámetros de la recta de regresión:

$$\text{NTU}'_{\text{muestra}} = a + b (C_{\text{SO}_4^{-2}})$$

Podemos calcular la concentración de una muestra extraída de suelo, empleando la siguiente ecuación:

$$C_{\text{SO}_4^{-2}} = \frac{\text{NTU}'_{\text{muestra}} - a}{b}$$

4.10 ESPECTROFOTOMETRÍA UV – VISIBLE ⁽¹²⁾

La espectrofotometría se refiere a los métodos, cuantitativos, de análisis químico que utilizan la luz para medir la concentración de las sustancias químicas. Se conocen como métodos espectrofotométricos y según sea la radiación utilizada como espectrofotometría de absorción visible (colorimetría), ultravioleta, infrarroja.

4.10.1 RADIACIONES ELECTROMAGNÉTICAS ⁽¹²⁾

Pueden considerarse como un conjunto de corpúsculos, llamados fotones, los cuales llevan asociada una onda. La energía de radiación está relacionada con la longitud de onda. Las longitudes de onda más cortas poseen mayor energía que las longitudes de onda más largas. De tal manera que podemos hablar de un espectro electromagnético constituido por las radiaciones electromagnéticas, mismo que se ha dividido en varias regiones, de acuerdo con la longitud de onda (λ) y la energía.

- a) Rayos X (1-100 nm)
- b) Ultravioleta (100-390 nm)
- c) Visible (390-700 nm)
- d) Infrarrojo (700-100000 nm)
- e) Microondas (100000- 1000000 nm)

Experimentalmente para el establecimiento de un método espectrofotométrico, después de optimizar las condiciones químicas del sistema (pH, temperatura, control de interferentes, concentración adecuada de reactivos, solvente apropiado, protección a la luz para evitar reacciones fotoquímicas, etc.) que garanticen que se tiene la especie de interés en condiciones adecuadas para la medida.

4.10.2 LEYES DE LA ESPECTROFOTOMETRÍA ⁽¹²⁾

Cuando un haz de energía monocromática incide sobre una capa homogénea de una sustancia transparente, parte de la energía es absorbida y el resto transmitida. (En realidad también una pequeña parte es reflejada por lo que cuando se diseña un aparato para hacer estas medidas se tiene en cuenta este factor, de tal forma que se elimine su influencia). Si la energía radiante incidente tiene longitudes de onda en la región visible del espectro y el medio a través del cual tiene que pasar, absorbe selectivamente ciertas longitudes de onda, el color observado corresponderá a las longitudes de onda de la energía transmitida.

4.10.3 LEY DE BEER ⁽¹²⁾

La ley de Beer establece que la absorbancia es proporcional a las especies absorbentes.

$$A = \epsilon b c$$

Dónde:

ϵ : es el coeficiente de absortividad molar.

b: es la longitud del trayecto óptico.

c: es la concentración de la muestra.

La Absorbancia (A), es el logaritmo en base 10 del recíproco de la transmitancia (T), en el que el disolvente puro es el material de referencia esto es:

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} = -\log_{10} T$$

En la figura 4.6, se muestran la relación que existe entre absorbancia y % de transmitancia.

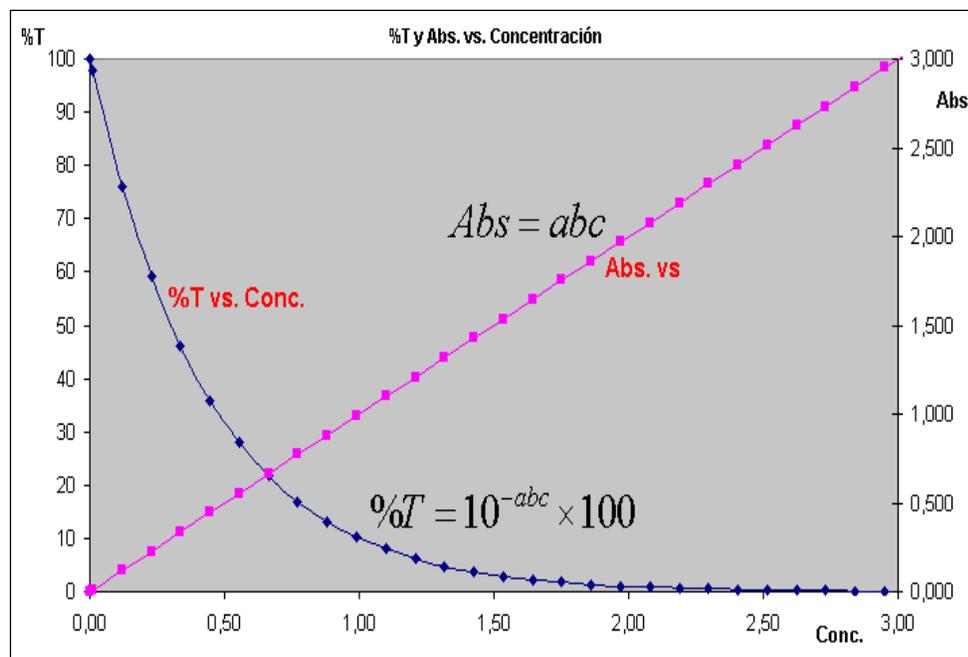


Figura 4.6 Relación entre absorbancia y % de transmitancia ⁽¹²⁾

4.10.3.1 DESVIACIONES DE LA LEY DE BEER ⁽¹²⁾

Normalmente se emplea como comprobante, de conformidad con la ley de Beer ó como prueba de la desviación, una gráfica de A o de log T en una función de la concentración, que sirve también como curva de calibración para el análisis de disoluciones.

La mayor parte de esas desviaciones son más aparentes que reales y son debidas a una de las siguientes causas:

- a) Carencia de monocromatismo de la luz incidente. Aparecen con frecuencia desviaciones aparentes de la absorbancia cuando se mide un fotómetro de filtro, en el que la radiación incidente ésta incluida en una banda amplia de longitudes de onda para la que se mide el sistema con máximo de absorción.

- b) Cambios químicos en el sistema, de tal forma que las especies absorbentes no representan la totalidad de la concentración.

Los cambios más frecuentes son la asociación, disociación, interacción con el disolvente (por ejemplo, hidrólisis), efecto de pH, etc.

Las desviaciones reales de la ley de Beer son insignificantes a concentraciones menores de 0.01M, pero puede aumentar porque el termino constante en la ley no es la absortividad, sino una función de la absortividad y del índice de refracción.

También a altas concentraciones, las partículas de soluto quedan tan juntas que se altera su distribución de carga y la capacidad para absorber radiaciones de una determinada longitud de ondas.

4.10.4 MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO ⁽¹²⁾

En la figura 4.7, se muestra en el esquema general de un espectrofotómetro.

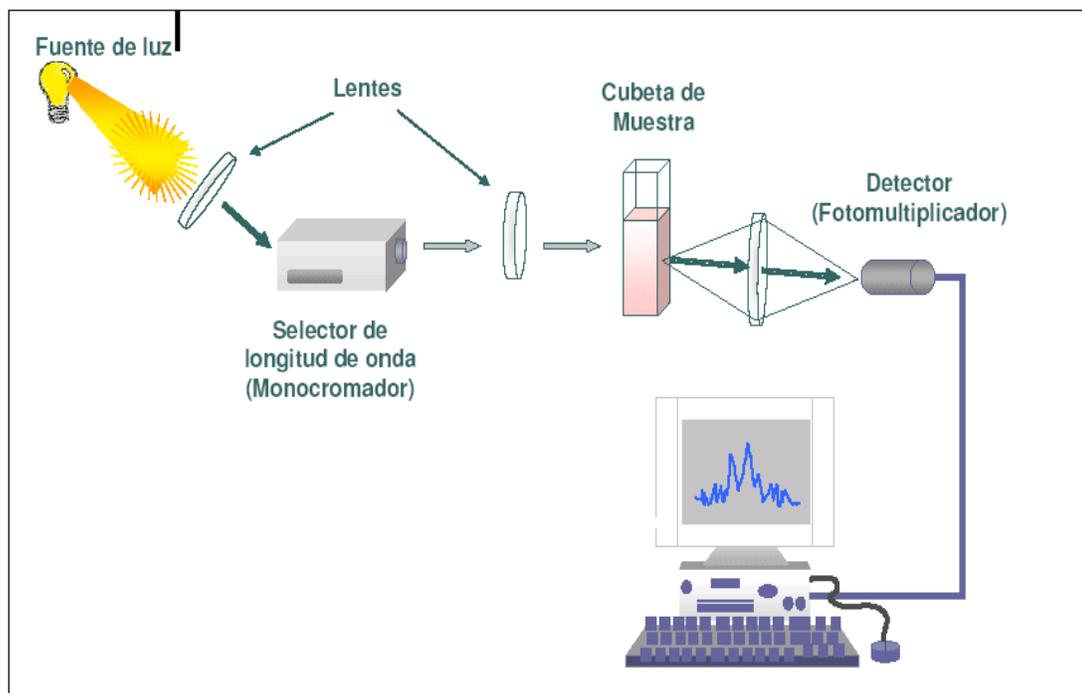


Figura 4.7 Esquema general de un espectrofotómetro ⁽¹²⁾

Un método espectrofotométrico para que sea cuantitativo es necesario:

- Que sea selectivo al analito que se desea analizar.
- Que esté libre de interferencias que afecten el resultado analítico ó que las interferencias se puedan controlar.
- Que tenga alta precisión y exactitud.
- Que tenga una alta sensibilidad.
- Que el límite de detección corresponda a una concentración baja.

4.10.5 TRATAMIENTO DE LOS DATOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS ⁽¹²⁾

4.10.5.1 CURVAS ESPECTRALES ⁽¹²⁾

La curva espectral de una sustancia química indica las características de absorción de dicha sustancia con relación a la longitud de onda a veces se la presenta como Absorbancia vs longitud de onda y el espectro se llama "espectro de absorción", o en función de la transmitancia, y se llama, "espectro de transmisión".

Esto sucede por la retención de energía radiante por la capa de material interpuesta en la trayectoria de la radiación, y aunque la energía absorbida corresponde a una misma longitud de onda se observa una banda de absorción y no líneas, así la curva del espectro está formada por las lecturas que realiza el aparato para reproducir un gráfico en función de una longitud de onda específica, con el fin de apreciar los trazos que capta el espectrofotómetro la determinación cuantitativa de una especie, con base en observaciones que dependan de la cantidad de radiación absorbida, dependen de la comparación entre el valor de la absorción de un patrón de referencia y la absorción de la muestra.

4.10.5.2 CURVA DE CALIBRADO ⁽¹²⁾

Después de determinar la longitud de onda a la cual deben de realizarse las medidas, se calibra el método (lo que incluye el instrumento que se ha de utilizar) midiendo una serie de patrones del constituyente estudiado.

Las medidas de transmitancia (o absorbancia) se realizan comúnmente ajustando la escala de medida del instrumento a 100% de transmitancia (absorbancia cero) cuando el rayo luminoso pasa a través de un blanco, que debe ser idéntico a la muestra en todo, excepto en que no debe contener el constituyente que se ha de determinar. El blanco deberá contener los reactivos, aditivos, disolventes, etc. En la misma naturaleza y concentración que las utilizadas en cada muestra desconocida en la que se desarrolle color; de esta manera, las lecturas de las muestras están corregidas automáticamente para cualquier absorción pequeña por acción de los reactivos y del disolvente.

Con los datos de transmitancia o absorbancia, para las diferentes concentraciones de las series patrón, se construye una curva de calibrado, representando las absorbancias en las ordenadas y las concentraciones en las abscisas haciendo uso de ésta, por interpolación se determinan las concentraciones de las muestras desconocidas.

4.11 EXTRACCIÓN DEL AZUFRE DISPONIBLE EN SUELOS ⁽¹³⁾

El paso crucial y determinante en el análisis del contenido de azufre disponible en suelos es la extracción de las formas soluble. Los extractantes remueven y extraen las porciones de azufre solubles en el suelo, generalmente en forma de sulfatos adsorbidos y de azufre orgánico.

Además de las formas de azufre soluble que se van a extraer, al seleccionar un extractante se debe tomar en cuenta: la reacción del extractante con los diferentes suelos y la facilidad analítica del extracto.

Por otra parte para que el extractante sea útil en el análisis de rutina debe presentar un filtrado claro y limpio, especialmente cuando se usa una metodología turbidimétrica.

Muchos son los procedimientos de extracción que se han ensayado en la determinación del azufre disponible en suelos, entre estos tenemos:

- a) Solución de Morgan (acetato de sodio y ácido acético).
- b) Solución de Bardsley y Lancaters (acetato de amonio 0.1 N y ácido acético 0.5 N a pH 4.6).
- c) Solución de Ensimger (fosfato monopotásico de 500 ppm en fósforo).
- d) Ácido clorhídrico a varias concentraciones.
- e) Cloruro de calcio para extraer sulfatos solubles y Fosfato diácido de calcio y Fosfato diácido de potasio en ácido acético 2 N, para extraer los sulfatos solubles y los sulfatos adsorbidos en la matriz de suelo.

En la figura 4.6, se muestran los extractos de suelos obtenidos, luego de la extracción con Fosfato diácido de potasio en ácido acético (a) y acetato de amonio y ácido acético (b). Observándose la diferencia de la claridad de los dos extractos obtenidos siendo más claro el extracto obtenido con el extractante acetato de amonio y ácido acético⁽²⁰⁾.



Figura 4.6 Extractos de suelos obtenidos con dos extractantes ⁽¹⁴⁾

4.11 INDICE DE DISPONIBILIDAD DE NUTRIENTES EN SUELOS ⁽¹⁵⁾ Y/O TABLAS DE INTERPRETACIÓN DE LA CALIDAD DE SUELOS ⁽¹⁶⁾

La concentración de los nutrientes que debe tener una muestra de suelo, suelen expresarse en los llamados Indicadores de Disponibilidad de Nutrientes (NAI) (***Nutrient Availability Index***) ⁽¹⁵⁾, o en las llamadas Tablas de Interpretación de la Calidad de Suelos ⁽¹⁶⁾ (TICS), los que son característicos de los laboratorios que los realizan y son de competencia exclusivas de éstos, es decir que pueden variar de un laboratorio a otro.

En general los análisis de nutrientes de suelos son reportados por los laboratorios en partes por millón (ppm) ⁽¹⁵⁾.

La interpretación de los NAI o de las TICS de un laboratorio específico, puede realizarse de dos formas ⁽¹⁶⁾:

- a) Utilizando directamente las tablas de interpretación emitidas por los laboratorios.
- b) Transformando las unidades de medidas del laboratorio en unidades de peso por área donde se realizaron el muestreo.

Además de reportar la concentración de cada nutriente los NAI o las TICS, incluyen calificativos asociados a la concentración de los nutrientes tales: bajo, medio, alto y muy alto, los que están relacionados a las cantidades que debería tener el suelo de uno u otro nutriente ^(15,16).

En la Tabla 4.1 y 4.2 se muestran los NAI, utilizados en el Laboratorio de Suelos de la Universidad de Arkansas ⁽¹⁴⁾ y una parte de la TICS del Laboratorio LAQUISA de León, Nicaragua ⁽¹⁵⁾, en los que se muestran las concentraciones de distintos nutrientes y sus respectivos calificativos.

Tabla 4.1 Indicadores de Disponibilidad de Nutrientes, del Laboratorio de Suelos de la Universidad de Arkansas ⁽¹⁴⁾

Nivel en el Suelo	Potencial de Rendimiento Esperado [†]	Mehlich-3 Concentración de Nutrientes								
		P	K [Mayoría de Cultivos]	K [Código de Pastos]	Ca [‡]	Mg [‡]	SO ₄ -S [‡]	Mn [‡]	Cu [‡]	Zn
----- mg/kg (o ppm) -----										
Muy Bajo [§]	<65%	<16	<61	<21						<1.6
Bajo [§]	65 - 85%	16 - 25	61 - 90	21 - 40	≤400	≤30	≤10	<40	<1.0	1.6 - 3.0
Medio [§]	85 - 95%	26 - 35	91 - 130	41 - 60						3.1 - 4.0
Optimo	100%	36 - 50	131 - 175	61 - 100						4.0 - 8.0
Arriba del Optimo	100%	>50	>175	>100						>8.0
[†] Rendimiento Potencial esperado sin fertilización. [‡] Recomendaciones no proveídos para estos nutrientes. Los valores mostrados representan una guía general de interpretación. [§] Los análisis de suelo de "Muy bajos," "Bajos" y "Medio" son considerados niveles "Sub-óptimos."										

Tabla 4.2 Tabla de Interpretación de la Calidad de Suelos (TICS) del Laboratorio LAQUISA de León, Nicaragua ⁽¹⁵⁾.

NOMBRE	SIMBOLO	UNIDADES	NIVELES			
			Bajo (Menor o igual que)	Medio	Alto (Mayor que)	Muy alto
Materia orgánica	M.O	(%)	0.61-1.8	1.81-3.0	3.1-4.2	>4.2
Nitrógeno	N	(%)	0.033-0.095	0.096-0.158	0.159-0.221	>0.222
Fósforo	P	ppm	0-10	11 a 20	21-30	31-40
Potasio	K	meq/100 g	<0.2	0.3-0.6	0.6	>0.6
Calcio	Ca	meq/100 g	<4	4-20,	20-36	>36
Magnesio	Mg	meq/100 g	<2	2.1-10	>11	>18
Hierro	Fe	ppm	<10	11-100	100	>100
Cobre	Cu	ppm	<2	3.0-20	>20	
Zinc	Zn	ppm	<3	3.1-10	>10	
Manganeso		ppm	<5	6.1-50	>50	
Azufre		ppm	<20	21-36	>36	
Boro		ppm	<0.2	0.3-0.6	>0.6	
Molibdeno		ppm		<0.1	0.5	
Conductividad eléctrica	CE *)	µS /cm		300–800		
Ca+Mg/K			10	10.1-40	40	
Ca/Mg			2	2.1-5	5	
Ca/K			5	5.1-25	25	
Mg/K			2.5	2.6-15	15	
Acidez	pH		Acido	Ligeramente Acido	Neutro	
			4.65-5.5	5.65-6.8	6.85-7.2	
			Ligeramente Alcalino	Alcalino	Muy alcalino	
			7.25-8.4	8.45-9.4	>9.4	

En el caso específico de la tabla 4.2, y en relación al azufre, podemos observar que se considera un nivel bajo en el suelo si su concentración es menor de 20 ppm, se considera medio si está entre 21 y 36 ppm y se considera alto si es mayor de 36 ppm.

4.12 VARIABILIDAD DE LOS ANÁLISIS DE CONTENIDOS DE NUTRIENTES EN SUELOS

Dada las características de las muestras de suelo y su alta complejidad, la variabilidad de las respuestas encontradas para un determinado nutriente, en una muestra de suelo respecto a otra muestra proveniente de la misma zona puede ser amplia.

Por esta razón, la variabilidad de los resultados de los análisis en muestras de suelos, no puede ser considerada de la misma manera como en los casos de matrices poco complejas, en los que la variabilidad entre resultados es mínima.

Una medida de la variabilidad en las cantidades de un determinado nutriente en una muestra de suelo, la constituye el Coeficiente de Variación (CV) que permite evaluar la calidad estadística de las medidas realizadas.

En la tabla 4.3, se muestran los CV y los niveles de variabilidad de los nutrientes en muestras de suelos, que orientan como considerar la variabilidad para un determinado nutriente en una muestra de suelo dada.

Tabla 4.3 Coeficientes de Variación y su variabilidad para nutrientes en muestras de suelo ⁽¹⁵⁾.

Variabilidad	CV
Muy baja	0 a 15%,
Baja	15-30,
Mediana	30-45,
Alta	45-60 y
Muy alta	> 60.

4.13 SUELOS DE NICARAGUA ⁽¹⁷⁾

Los suelos del Pacífico de Nicaragua son de origen volcánico reciente, y localmente han sido afectados por erupciones durante los últimos 10,000 años.

Como los volcanes activos están más cercanos a la costa Pacífica, donde las cenizas son llevadas por los vientos dominantes, la renovación de la fertilidad de los suelos por esta acción ha sido menor en la vertiente caribeña. A veces oímos que los suelos volcánicos son todos fértiles, aunque en realidad son muy variables en calidad.

Su fertilidad depende tanto de la naturaleza del material volcánico original como de su susceptibilidad hacia los procesos principales de la formación de suelos; clima (temperatura, humedad, vientos), flora, fauna, relieve, drenaje, tiempo y el impacto humano. Su buena porosidad permite cultivar en laderas con fuertes pendientes, aunque muchos muestran deficiencias de fósforo, azufre y del micronutriente boro.

En Nicaragua, algunos suelos profundos de cenizas tienen la desventaja de drenar y secarse rápidamente, pero los suelos de las costas de los lagos de Nicaragua y Managua, con contenidos más altos de arcilla, mantienen mejor la humedad y así han sido más favorables para los cultivos. Sin embargo, hay áreas extensas del llamado talpetate en el sur de Nicaragua, que son considerados antiguos flujos de lava.

4.13.1 CLASIFICACIÓN DE LOS SUELOS DE NICARAGUA ⁽¹⁷⁾

4.13.1.1 VERTISOLES (SONZOCUITE) ⁽¹⁷⁾

Son suelos minerales de desarrollo reciente, con horizonte superficial de poco espesor, muy arcillosos, que durante la estación seca se contraen y presentan grietas anchas y profundas y durante la estación lluviosa se expanden, tienen formación de micro relieve en la superficie, son de muy profundos a moderadamente profundos (que no tienen contacto rocoso a menos de 50 cm de profundidad).

La fertilidad del suelo es de alta a baja, formados de sedimentos lacustres o lagunares, de tobas, basaltos y otras rocas ricas en bases y fácilmente meteorizables, en pendientes de 0 – 8%, también se encuentran en pendientes de hasta 15%.

Estos suelos predominan en la Región Central, en el Departamento de Chontales y se extienden hasta parte del Río San Juan (Municipio de San Carlos) y pequeños bloques disseminados en la Región del Pacífico en los Departamentos de León y Chinandega, en áreas bajas con pendientes suaves, generalmente inclinadas.

4.13.1.2 SUELOS ENTISOLES ⁽¹⁷⁾

Son suelos minerales de formación reciente, que tienen poca o ninguna evidencia de desarrollo de horizontes genéticos, la mayoría no poseen el horizonte superficial con algún nivel de desarrollo, pero cuando se encuentra tiene colores claros (epipedón ócrico) u oscuros (epipedón úmbrico), la profundidad varía de profundos a muy superficiales, relieve de plano a muy escarpado, la fertilidad del suelo es alta a baja, en algunos suelos las inundaciones son frecuentes y prolongadas durante la estación lluviosa.

Predominan en la Región Norte Central en los Departamentos de Madriz y Nueva Segovia; otros bloques diseminados en la Región del Pacífico y se extienden desde el Departamento de Chinandega hasta el Departamento de Rivas en el litoral Pacífico. En la Región Atlántica pequeños bloques diseminados sobre el litoral desde la Laguna de Bismuna por el norte hasta San Juan de Nicaragua por el sur.

4.13.1.3 SUELOS INCEPTISOLES ⁽¹⁷⁾

Son suelos minerales de desarrollo incipiente, de poco profundos a muy profundos; el horizonte superficial es de colores claros (epipedón ócrico) o de colores oscuros (epipedón úmbrico) y el subsuelo tiene un horizonte alterado (horizonte cámbico) de textura franco arenosa muy fina a arcillosa, con estructura de suelo o ausencia de estructura de roca por lo menos en la mitad del volumen; con inundaciones ocasionales y prolongadas en algunas áreas.

Predominan en las llanuras de la Región Autónoma del Atlántico Norte y bloques diseminados en las llanuras de la Región Atlántico Sur y en el Departamento de Río San Juan.

Asimismo se encuentran pequeños bloques diseminados en las Regiones del Pacífico y Norte Central del País, donde el contenido de aluminio fluctúa de alto a medio. Se presentan en relieve de plano a muy escarpado, la fertilidad se presenta de muy baja a alta. Son desarrollados de sedimentos aluviales, fluviales, coluviales, de cenizas volcánicas, de rocas básicas y ácidas.

4.13.1.4 SUELOS MOLISOLES ⁽¹⁷⁾

Son suelos minerales con estado de desarrollo: incipiente, joven o maduro. Con un horizonte superficial (epipedón móllico) de color oscuro, rico en humus, bien estructurado, suave en seco y un subsuelo de acumulación de arcilla aluvial (un horizonte argílico, o un horizonte cámbico cargado de arcilla); de poco profundos a muy profundos, fertilidad de baja a alta; desarrollados de depósitos aluviales y lacustres sedimentados de origen volcánico, rocas básicas, ácidas, metamórficas, sedimentarias y piroplásticas.

Predominan en la Región Central en los Departamentos de Chontales y Boaco, extendiéndose hacia la Región del Pacífico en los Departamentos de León y Chinandega y pequeños bloques en el Departamento de Madriz. Por sus características son de los mejores suelos para las actividades agropecuarias.

4.13.1.5 SUELOS ALFISOLES ⁽¹⁷⁾

Suelos minerales maduros, bien desarrollados. Con un horizonte superficial de color claro (epipedón ócrico) o de color oscuro (epipedón úmbrico) y un subsuelo de acumulación de arcilla aluvial (horizonte argílico); de muy profundos a pocos profundos (60 a > 120 cm). En relieve de plano a muy escarpado, con una fertilidad de baja a media; desarrollados a partir de rocas ácidas, básicas, metamórficas, materiales indiferenciados y estratos sedimentarios de lutitas.

Están distribuidos en bloques o unidades de suelos en todo el territorio nacional, destacándose en la Región Autónoma del Atlántico Sur (Municipio de Paiwas), en la Región Norte Central, en los Departamentos de Jinotega y Matagalpa; y en la Región del Pacífico, predominan en los Departamentos de Carazo y Rivas. Por sus características son de los mejores suelos para las actividades agropecuarias.

4.13.1.6 SUELOS ULTISOLES ⁽¹⁷⁾

Son suelos que tienen un drenaje interno natural de imperfecto a bien drenados, de profundos a muy profundos, en relieve de plano a muy escarpado, la fertilidad natural tiene valores de baja a media, con un contenido variable de aluminio, se han desarrollado de rocas básicas, intermedias y ácidas, de sedimentos aluviales, coluviales y fluviales. Predominan en las Regiones Autónomas del Atlántico Norte y Atlántico Sur; y en la Región Norte Central, en los Departamentos de Matagalpa y Jinotega.

4.13.1.7 SUELOS OXISOLES ⁽¹⁷⁾

Son suelos minerales seniles, en la última etapa de intemperización química, con un horizonte superficial de colores claros que descansa sobre un subsuelo muy grueso de color rojo amarillento, muy profundos, moderadamente estructurado, con altas concentraciones de Hierro (Fe) y Aluminio (Al), bien drenados, muy ácidos, con un alto contenido en aluminio intercambiable, de relieve ondulado a escarpado, fertilidad muy baja, desarrollados de rocas ultra básicas (diabasa o basalto ultra básico). Estos suelos se Localizan en el Departamento de Río San Juan.

4.13.1.8 SUELOS HISTOSOLES ⁽¹⁷⁾

Son suelos orgánicos muy profundos con un horizonte superficial de gran espesor, que contiene más del 20% de materia orgánica, por el alto contenido de tejido orgánico; con drenaje interno pobre a muy pobre, en relieve plano depresional y áreas pantanosas, con fertilidad baja a alta, desarrollado a partir de acumulación de depósitos orgánicos y sedimentos lacustres y fluviales. La mayor parte del año, tienen el nivel freático en o sobre la superficie del suelo. Se hallan localizados en el departamento de Río San Juan.

En la figura 4.7 y 4.8, se muestran los mapas de tipos de suelos ⁽¹⁸⁾ y de textura de suelos de Nicaragua ⁽¹⁹⁾, en los que se muestran la distribución de los suelos en Nicaragua.

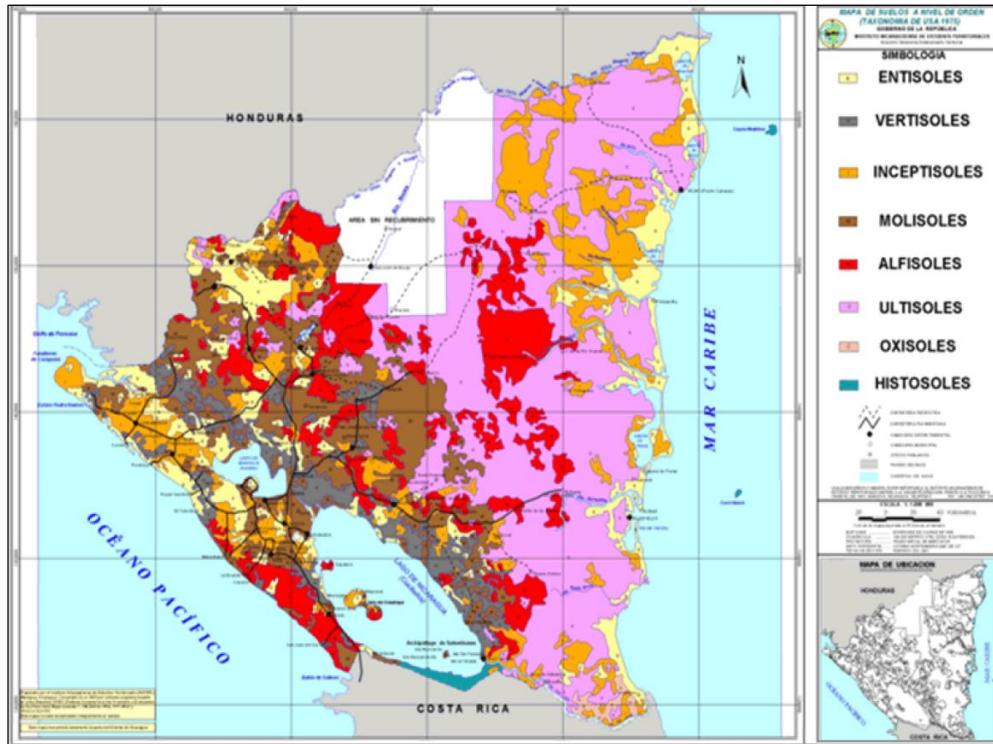


Figura 4.7 Mapa de tipos de suelos en Nicaragua (18)

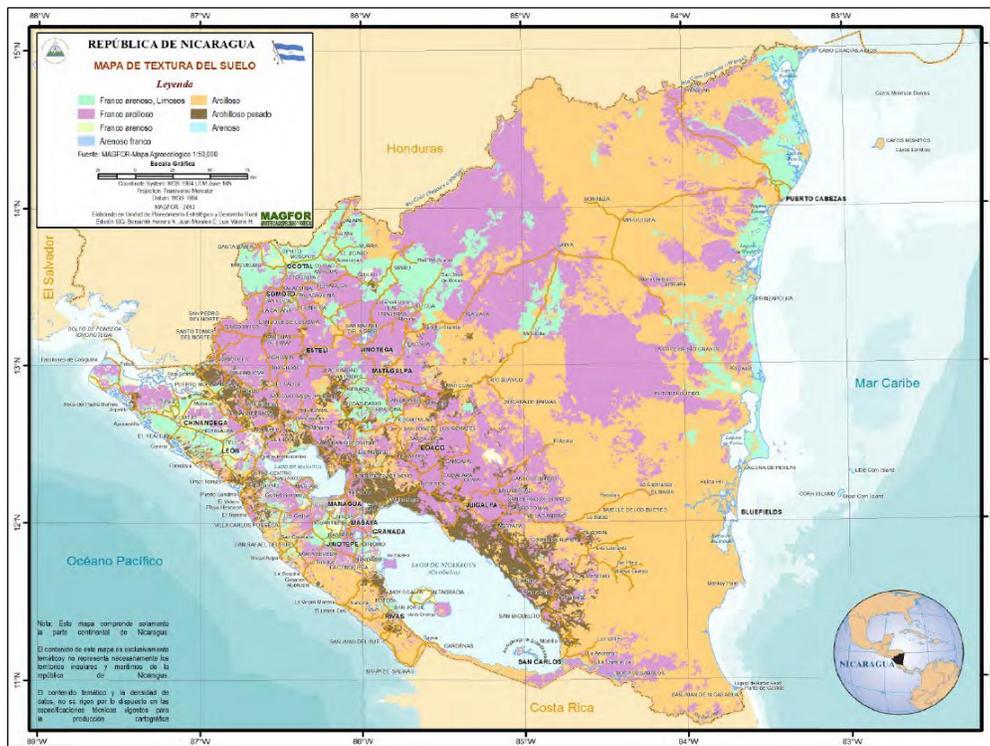


Figura 4.8 Mapa de texturas de suelos en Nicaragua (19)

4.13.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SUELOS DEL DEPARTAMENTO DE LEÓN ⁽¹⁷⁾

4.13.2.1 SUELOS DE LARREYNAGA, MALPAISILLO ⁽¹⁷⁾

En la Planicie, se encuentran los mejores suelos para la producción agrícola intensiva; son suelos profundos, bien drenados, de textura franco arcillosa, de topografía plana alternados con suelos de textura pesada, arcillosos de drenaje imperfecto a mal drenados conocidos como Vertisoles o Sonzocuite; esta planicie se separa en dos Zonas por las formaciones de lomeríos, tomando los nombres de las poblaciones que albergan: la Planicie de Malpaisillo, en el Sector Oeste y la Planicie de Larreynaga en el Sector Este; en ellas, se identifican a los llanos de La Palmera y Sinecapa, respectivamente.

Las condiciones climáticas de la Planicie de Malpaisillo, presentan una canícula muy prolongada, más de 30 días consecutivos; por lo que se hace necesario el riego para la producción de primera; los suelos de la Planicie de Larreynaga, presentan una topografía suavemente ondulada, con pendientes de 8 a 15 % y se encuentra fuertemente erosionados por el uso intensivo sin prácticas de manejo y conservación de suelos.

4.13.2.2 SUELOS DE LA PAZ CENTRO ⁽¹⁷⁾

Los suelos de La Paz Centro se caracterizan por ser suelos que van de profundos a moderados superficiales, de color rojizo con subsuelos arcillosos que se derivan de cenizas volcánicas, siendo ricos en minerales básicos se encuentran en las planicies con pendientes casi planas y onduladas.

Los suelos predominantes en el municipio son arena franca muy fina, franco arenoso, franco arcilloso, franco limoso y limo, arcillo arenoso, arcillo limoso con menos del 60% de arcilla y las arcillas pesadas (Vertisoles mayor del 60% de arcilla) estos suelos se encuentran distribuidos en todo el territorio existiendo áreas específicas de localización.

Así se tiene que en la parte sur y sureste del municipio predominan los suelos Vertisoles; al oeste suelos con textura moderadamente finas (arena franca muy fina, franco arenoso, franco arcilloso, franco limoso y limo, arcillo arenoso, arcillo limoso) en la parte noreste, los suelos específicamente en la comarca Momotombo los suelos son arenosos que se han desarrollado a partir de sedimentos aluviales y lacustre.

4.13.3.2. SUELOS DE QUEZALGUAQUE ⁽¹⁷⁾

Se encuentran los mejores suelos para la producción agrícola intensiva; son suelos profundos, bien drenados, de textura franco arcillosa, de topografía plana; este Sector abarca la parte central y Sur del territorio; comprende algunas inclusiones de suelos arcillosos pesados de drenaje imperfecto o áreas de llano, buenos para la agricultura de riego o pasto con pendientes de 0 a 8%, bueno para todo tipo de cultivo adaptable a la región, se encuentra un área de lava volcánica, aproximadamente unas 20 Ha y un área de suelos pedregosos, unas 250 Ha aproximadamente.

En el pie de monte de la Cordillera de los Maribios, los suelos son frágiles, superficiales, pedregosos en algunas localidades, erosionados por la deforestación, presenta muchos barrancos y su uso potencial es para la conservación de recursos naturales; siendo el Pie de Monte de un área protegida por decreto de ley, debe ser reforestada, las actividades productivas de los pobladores afincados en el sector deben ser controladas y orientadas a la producción forestal, agrosilvopastoril y agroforestal con tecnología agroecológica; este Sector abarca las localidades de: La Joya, Zarandajo, Casa, El Guanacastal, y la Colonia Cristo Rey.

Entre El Guanacastal y la Colonia Cristo Rey, se evidencia una Zona de unas 100 Ha, con muy buenos suelos para la agricultura intensiva, la que debe ser manejada con prácticas de tecnología agroecológica y en sistemas de producción agroforestal.

4.13.2.4 SUELOS DE TELICA ⁽¹⁷⁾

Los suelos son derivados de cenizas volcánicas recientes y antiguas, además de rocas volcánicas. Estos suelos pueden ser desde altamente productivos a improductivos, recomendados para la forestaría, pastizales y agricultura, con tratamientos especiales de conservación. Con fertilizantes y agua presentan alta productividad; la restricción se basa en su profundidad. El equilibrio de los acuíferos está limitado a la intensidad de uso.

En la Planicie del Pacífico o Planicie de Telica, Sector Sur, se encuentran los mejores suelos para la producción agrícola intensiva; son suelos profundos, bien drenados, de textura franco arcillosa, de topografía plana; esta planicie incluye la Planicie de Las Marías en el sector Noroeste del municipio.

Los Suelos del Sector Norte, se ubican en la planicie de Malpaisillo, son igualmente buenos suelos para la agricultura intensiva, En las planicies se encuentran algunas inclusiones de suelos arcillosos pesados de drenaje imperfecto o áreas de llano, buenos para la agricultura de riego o pasto: en el sector Norte se encuentra una zona de topografía ondulada con alturas hasta de 216 metros sobre el nivel del mar (msnm). , Lomas Las Mesas, y el Cerro Tagüistepe de 102 msnm. , donde los suelos son buenos para uso agroforestal o silvopastoril; y en el sector Sur se encuentra un área de lava volcánica, aproximadamente unas 200 Ha.

4.13.2.5 SUELOS DE EL SAUCE ⁽¹⁷⁾

Los suelos de El Sauce van de moderados a suelos profundos, de textura franco arcillosa con abundante piedra superficial y en el perfil del suelo, la topografía que predomina es semi plana o quebrada. Las precipitaciones oscilan de 1000 a 1800 mm anual, las temperaturas oscilan de 26°C a 32.2 °C.

4.13.2.6 SUELOS DE NAGAROTE ⁽¹⁷⁾

Sus suelos son calcáreos, poco propicios para la explotación agrícola intensiva y favorecedores de una ganadería extensiva.

El uso del suelo en el municipio de Nagarote debe basarse en la implementación de sistemas agroforestales, silbo pastoriles y zonas de protección de vida silvestre, cuya principal función es la recuperación de los ecosistemas degradados y el aprovechamiento de la tierra; tomando en cuenta la capacidad de uso del suelo, condiciones climáticas y especies de plantas adaptables a esas condiciones.

4.14 PARÁMETROS DE VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS ⁽²⁰⁾

Existen diferentes criterios para la selección de los parámetros de validación de un método. Desafortunadamente no hay unanimidad en todas las organizaciones respecto a cuales deben ser estos parámetros, ya que la selección e incluso, los conceptos cambian de una a otra.

Organismos como la Oficina Nacional de Acreditación (ONA) de Nicaragua, la Asociación Americana de Químicos Analíticos (AOAC), la Convención de Farmacopea de USA (USP), la Conferencia Internacional de Armonización (ICH) de la Unión Europea o lo establecido por la ISO/IEC 17025 a este respecto, no coinciden.

Los parámetros de validación en estudios indicados por la ISO, ICH y otras organizaciones son:

- Precisión
- Exactitud
- Límite de detección
- Límite de cuantificación
- Especificidad/Selectividad
- Linealidad y rango
- Inercia diferenciando (Robustez y Solidez) AOAC
- Incertidumbre

4.14.1.1 PRECISIÓN ⁽²⁰⁾

La precisión se define como el grado de concordancia entre un grupo de resultados obtenidos al aplicar repetitiva e independientemente el mismo método analítico a alícuotas de una misma muestra. Desde un punto de vista estadístico la precisión mide la dispersión de un grupo de resultados alrededor de la media.

Se distinguen tres contextos en el estudio de la precisión: Repetibilidad, Precisión Intermedia y Reproducibilidad.

4.14.1.1.1 REPETIBILIDAD ⁽²⁰⁾

Es la precisión obtenida analizando alícuotas de una muestra homogénea sometidas independientemente a todo el proceso analítico en las condiciones más favorables; mismo método, mismo análisis, mismo equipo, mismos volúmenes, mismas condiciones y repetidas en un corto periodo de tiempo en un día si es posible.

4.14.1.1.2 PRECISIÓN INTERMEDIA ⁽²⁰⁾

Llamada también reproducibilidad intralaboratorio y se determina comparando los resultados de la precisión de un método a lo largo del tiempo en un mismo laboratorio. La precisión intermedia puede reflejar diferentes días, operadores, instrumentos o alguna combinación de ellos en un mismo laboratorio.

4.14.1.1.3 REPRODUCIBILIDAD ⁽²⁰⁾

Es la precisión obtenida analizando alícuotas de, muestras homogéneas en las condiciones menos favorables, distintos analistas, diferentes instrumentos, diferentes periodos de tiempo en diferentes laboratorios. El objetivo es verificar si el método dará los mismos resultados en los diferentes laboratorios.

La evaluación de la precisión se fundamenta en parámetros estadísticos basados en las distribuciones normales o gaussianas.

4.14.1.2 EXACTITUD ⁽²⁰⁾

La exactitud se define como el grado de concordancia entre el resultado de un ensayo y el valor verdadero o el valor de referencia aceptado (ISO). La exactitud está relacionada con términos como veracidad y bias que caracterizan los errores sistemáticos.

Existen bastantes confusiones sobre ellos ya que las definiciones dadas por diferentes organismos son algunas veces contradictorias.

ISO define la veracidad como el grado de concordancia entre el valor medio obtenido de una amplia serie de resultados de un ensayo y el valor de referencia aceptado. La definición añade que la medida de la veracidad se expresa en bías, es decir la veracidad es el concepto y bías es la medida. En términos prácticos según ISO ambos términos esencialmente significan lo mismo.

La IUPAC asigna esta definición a bías pero no reconoce el término veracidad.

La AOAC establece una jerarquía entre ellos:

- Exactitud: Diferencia entre un resultado individual y el valor verdadero aceptado o asignado como verdadero.
- Veracidad: Diferencia entre una medida de resultado de un ensayo y el valor verdadero aceptado o asignado como verdadero.
- Bías: Diferencia entre la media de un número elevado de resultados de un ensayo y el valor verdadero aceptado o asignado como verdadero.

4.14.1.3 ESPECIFICIDAD/SELECTIVIDAD ⁽²⁰⁾

El término especificidad se refiere a un método que produce respuesta para un único analito, mientras que el término selectivo se refiere a un método que responde a varios analitos pero con respuestas diferenciadas entre sí. Debido a que pocos métodos responden a un único analito, el término selectivo es generalmente más apropiado.

4.14.1.4 LINEALIDAD ⁽²⁰⁾

La linealidad de un método es su capacidad para obtener resultados que son proporcionales a la concentración del analito en la muestra de un rango determinado, bien directamente o a través de una transformación matemática. En general la linealidad se determina realizando de 3 a 6 medidas de 5 o más estándares cuyas concentraciones cubran entre el 80 y 120 % del rango esperado. La evaluación de la linealidad se realiza de forma gráfica o, de forma alternativa, matemáticamente.

Si los residuales no muestran una tendencia estando los valores positivos y negativos igualmente distribuidos y el error aleatorio es bajo la linealidad puede aceptarse.

Por otro lado existen también métodos matemáticos para evaluar la linealidad:

- Valor de coeficiente de correlación, r , entre 0.98 y 1.
- El valor de n exponente en la ecuación de regresión: $y = mx^n + b$ debe de estar entre 0.9 y 1.1
- Test de falta de ajustes (lack of fit F – test) el cual evalúa la probabilidad de que la diferencia o sesgo entre los valores experimentales o predichos por el modelo (residuales) sea debida exclusivamente al error aleatorio experimental y no a la existencia de la curvatura.

4.14.1.5 RANGO ⁽²⁰⁾

El rango de un método analítico es el intervalo de aplicación, en unidades de concentración entre el nivel más alto y más bajo de analito que se puede determinar con exactitud y linealidad usando el método. No existe requerimiento específicos para este parámetro aunque si es importante señalar que la linealidad debe establecerse en el rango de concentración establecidas.

4.14.1.6 LÍMITE DE DETECCIÓN ⁽²⁰⁾

El límite de detección es la mínima concentración, que proporciona una señal significativamente diferente a la del blanco, es decir que puede considerarse causada por el analito con una confianza de $(1 - \alpha) 100$, si la señal es inferior solo puede decirse con una confianza de $(1 - \beta) 100 \%$, que la concentración del componente es menor que un determinado valor.

Recordando que α o error de la 1° especie es la posibilidad de que la señal del blanco sea considerada como señal de la muestra lo que origina falsos positivos (error: rechazo de una hipótesis cierta) mientras que el error β o 2° especie es la probabilidad de que la señal de la muestra sea considerada como señal del blanco originándose los falsos negativos (error: aceptación de una hipótesis falsa).

4.14.1.7 LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN ⁽²⁰⁾

Se define como la mínima concentración de analito que origina medidas cuantitativas con aceptable exactitud y precisión que puede considerarse como el límite inferior del rango lineal.

4.14.1.8 INERCIA ⁽²⁰⁾

La inercia mide la resistencia de un método analítico a generar valores inexactos cuando se modifica ligeramente el valor operacional de las condiciones experimentales.

El estudio de la inercia puede llevarse a cabo atendiendo dos tipos de modificaciones, lo que da lugar a que pueda caracterizarse a través de dos propiedades:

4.14.1.8.1 ROBUSTEZ (ROBUSTNESS) ⁽²⁰⁾

Mide la resistencia de un procedimiento a generar valores sesgados (con errores sistemáticos) cuando se modifica el valor nominal de las variables experimentales intrínsecas al proceso, concentraciones, pH, temperatura, velocidad de flujo, etc.

4.14.1.8.2 SOLIDEZ (RUGGEDNESS) ⁽²⁰⁾

Mide la resistencia cuando se modifican condiciones experimentales extrínsecas al proceso: reactivos y o consumibles (lotes fabricantes), equipos (aparatos, instrumentos, sistemas informáticos) operadores, condiciones ambientales, días, etc. Es necesario indicar que los estudios de solidez así definidos son iguales a los de precisión intermedia, por tanto este término de solidez va dirigido a estudios interlaboratorio.

La robustez evalúa principalmente variables cuantitativas (también son posibles cualitativas presencia/ausencia de cierto componente) mientras que la solidez tiene que ver con variables fundamentalmente de tipo cualitativas.

Ambas pretenden estimar la influencia de un cambio en todos los factores de interés sobre la respuesta predicha, para una determinada concentración de analito.

4.14.1.9 INCERTIDUMBRE ⁽²⁰⁾

La incertidumbre se define como un parámetro asociado con el resultado de una medida que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando (VIM).

4.15 PRUEBAS ESTADÍSTICAS DE COMPARACIÓN ⁽²⁰⁾

4.15.1 REGRESIÓN LINEAL ⁽²⁰⁾

Método de describir la relación entre dos o más variables mediante el cálculo de la línea recta o las coordenadas de ajuste óptimo.

4.15.2 COEFICIENTE DE CORRELACIÓN ⁽²⁰⁾

Número que indica el grado de relación recíproca de dos variables. Los coeficientes de correlación varían entre 0 (sin correlación) y -1 o +1 (correlación perfecta).

4.15.3 COEFICIENTE DE VARIACIÓN (O DESVIACIÓN ESTÁNDAR RELATIVA) ⁽²⁰⁾

Medida utilizada para comparar la dispersión o variación en grupos de mediciones. Es el cociente entre la desviación estándar y la media, multiplicada por 100 para expresarla en porcentaje del promedio.

4.15.4 DESVIACIÓN ESTÁNDAR (O TÍPICA) ⁽²⁰⁾

Dato estadístico que muestra la extensión o dispersión de las puntuaciones en una distribución de éstas. Se calcula determinando la raíz cuadrada de la varianza. Se aplica a toda clase de mediciones repetidas, por ejemplo, entre lotes, dentro de un mismo lote, en la repetibilidad y en la reproducibilidad.

CAPÍTULO 5

MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 EQUIPOS

- Balanza Analítica (Lanamet AND 3403959).
- Horno (Yamata Scientific American in).
- Campana extractora de gases (Labconco).
- Espectrofotómetro (Thermo Fisher Scientific).
- Cocina de calentamiento.

5.2 MATERIALES

- Desecador de Vidrio.
- Pinzas de Cápsulas de Porcelana.
- Beaker de 50mL, 100 mL, 250mL, 1000mL (Pyrex).
- Beaker de 25mL.
- Balones aforados de 50, 100, 1000, 2000 mL (Pyrex).
- Espátula (Fisher Scientific).
- Pizeta de 500, 1000mL (Fisher Scientific).
- Pipeta Volumétrica de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 25 mL clase "A".
- Celda de cuarzo de 1, 5 cm.

5.3 REACTIVOS

- Ácido Clorhídrico de Sigma Aldrich.
- Ácido Nítrico de Sigma Aldrich.
- Ácido Acético de Sigma Aldrich.
- Gelatina de Sigma Aldrich.
- Cloruro de Bario de JT Baker.
- Monofosfato de calcio de JT Baker.
- Sulfato de potasio de JT Baker.

5.4 SOLUCIONES

5.4.1 SOLUCIÓN “MADRE” DE AZUFRE 1000ppm

Pesar 5.435g de sulfato de potasio (K_2SO_4) previamente seco a $105^\circ C$, durante 4 horas, disolver en 50 mL de agua desionizada y llevar a 1000mL a un balón aforado.

5.4.2 SOLUCIÓN DE “TRABAJO” DE AZUFRE 250ppm

Tomar una alícuota de 25 mL de la solución madre y llevar a un balón de 100 mL con agua desionizada.

5.4.3 SOLUCIÓN DE RECTA DE CALIBRACIÓN DE AZUFRE (5, 10, 15, 20, 25 y 30 ppm)

Tomar 1, 2, 3, 4, 5, y 6 mL de la disolución de “trabajo” y aforarlos con agua desionizada en matraces de 50 mL y roturlos.

5.4.4 SOLUCIÓN INICIAL ÁCIDA DE AZUFRE

En un vaso de precipitado de 1000 mL agregar aproximadamente 500 mL de agua destilada y, 65 mL de ácido nítrico concentrado y 250 mL de ácido acético glacial, agregar 2 mL de solución patrón de azufre de 1000 ppm y llevar a volumen de 1L con agua destilada en un balón aforado.

5.4.5 SOLUCIÓN EXTRACTORA DE MONOFOSFATO DE CALCIO

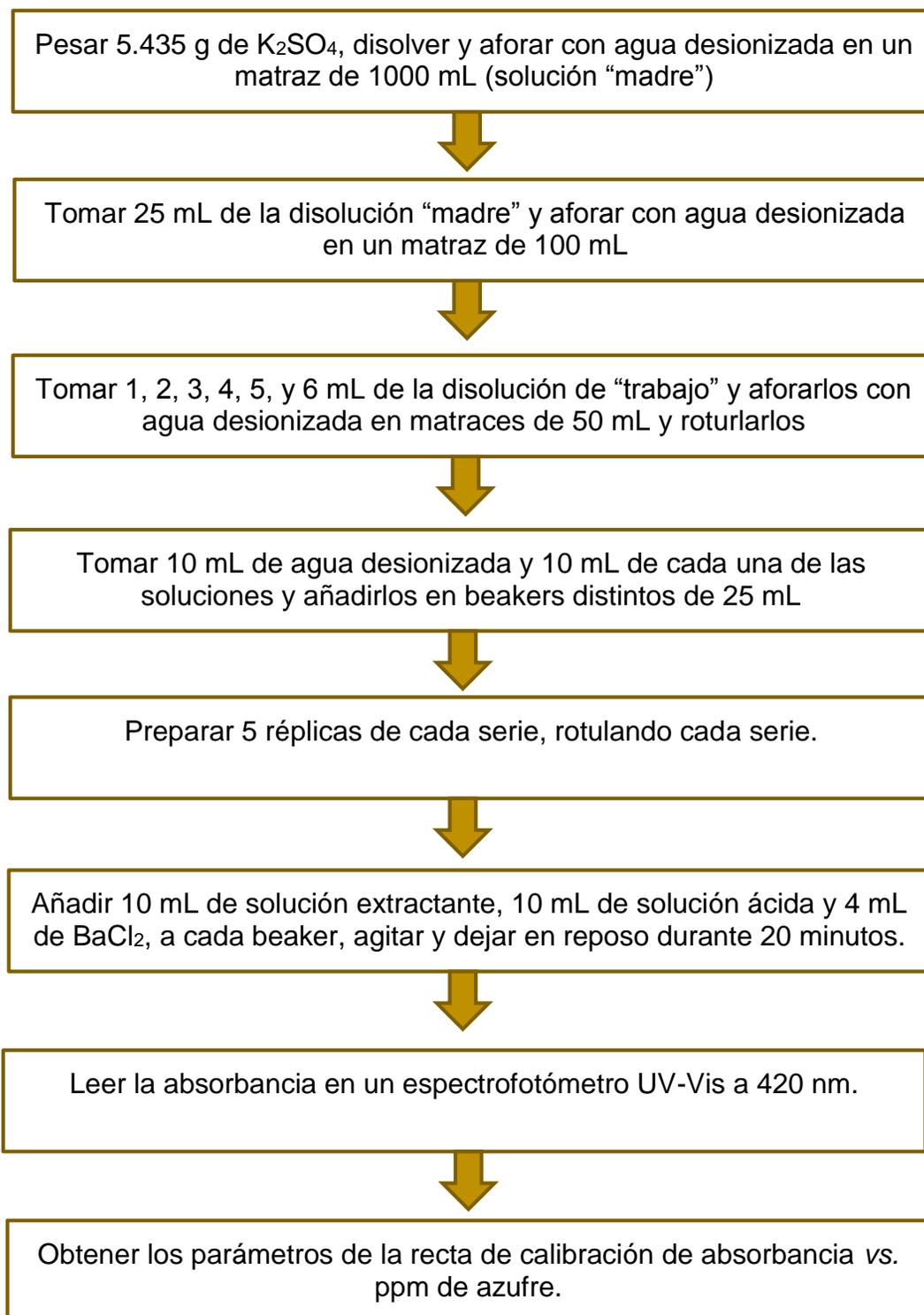
Pesar 4.2 g de monofosfato de calcio monohidratado, agregar 2 mL de ácido acético glacial y llevar a 2 L con agua desionizada.

5.4.6 REACTIVO TURBIDIMÉTRICO

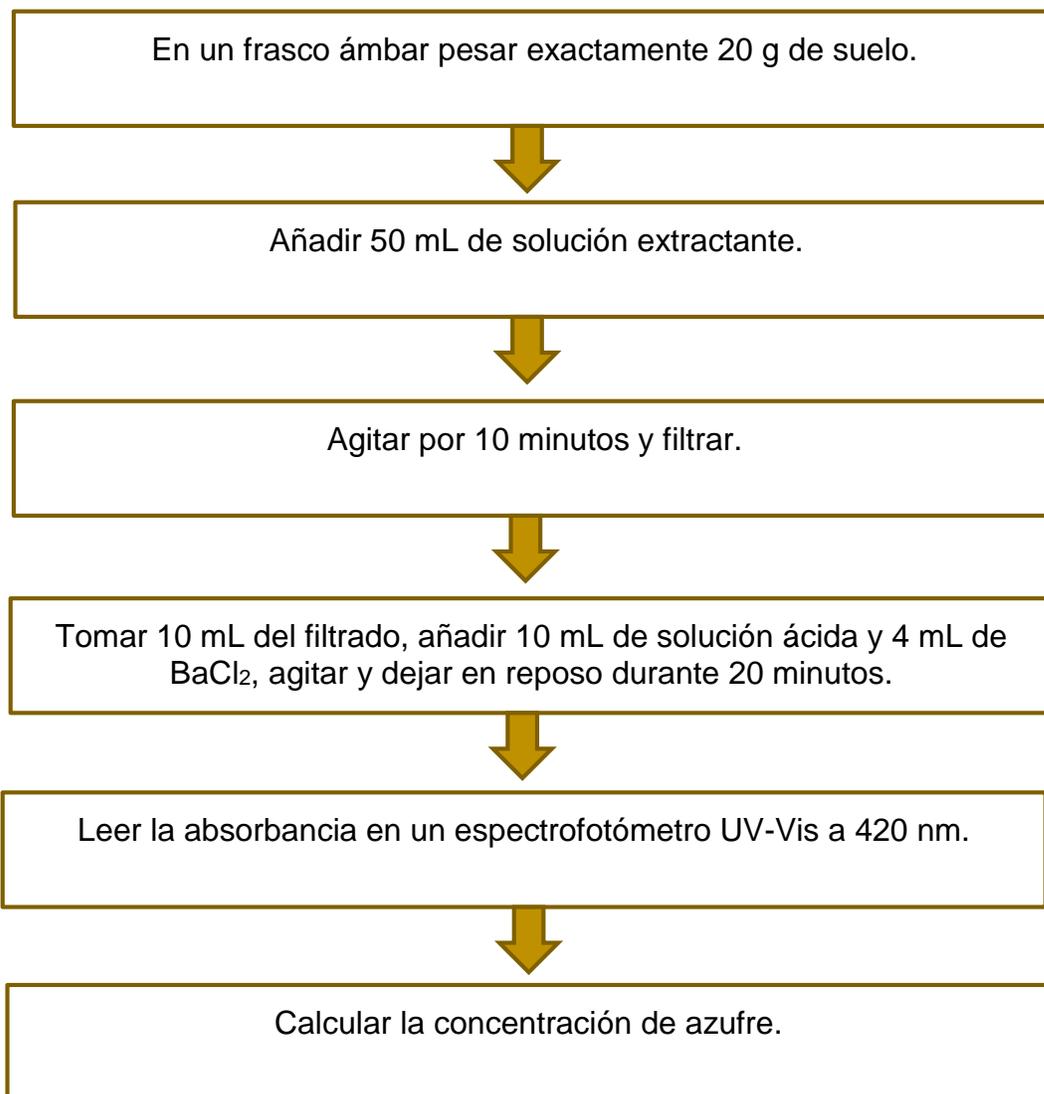
Pesar 1 g de bactogelatina en 300 mL de agua caliente. Disolver aparte 150 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ en aproximadamente 500 mL de agua destilada. Mezclar las dos soluciones y llevar a un volumen de 1 L, si se observa partículas en suspensión se debe filtrar.

5.5 METODOLOGÍA

5.5.1 ELABORACIÓN DE RECTA DE CALIBRACIÓN DE AZUFRE



5.5.2 DETERMINACIÓN DE AZUFRE DISPONIBLE



Calculo para determinar la concentración de Azufre (S):

$$C_s = \frac{(Abs - a)}{b} \times \left(\frac{50}{m}\right)$$

Dónde:

Abs: absorbancia de la muestra.

a: intercepto.

b: pendiente.

m: masa en gramos de la muestra.

50: son los mililitros de extractante.

CAPÍTULO 6

ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1 PARÁMETROS DE VALIDACIÓN

Los parámetros de validación experimentales que fueron calculados en éste método fueron los siguientes:

1. Linealidad
2. Repetibilidad
3. Precisión intermedia
4. Límites de detección
5. Límite de cuantificación

Cabe mencionar a este respecto, que la selección de éstos, fue realizada considerando información relativa a este tema y sobre la base de estudios similares encontrados en la bibliografía consultada.

La parte experimental relacionada con la obtención de los parámetros de validación fue realizada, de la manera más rigurosa posible y considerando la complejidad y variabilidad de la matriz utilizada en este estudio (suelo).

Para el análisis de los parámetros de validación estudiados, se empleó distintas pruebas estadísticas con el fin de tener suficientes elementos que confirmaran nuestras apreciaciones y a su vez nos proporcionaran elementos que podrían ser utilizados para futuros estudios relacionados con la temática del presente estudio.

Los parámetros experimentales obtenidos así como un breve análisis de sus resultados se muestran a continuación.

6.1.1 PARÁMETRO LINEALIDAD

Para evaluar el parámetro de linealidad del método, se efectuó una curva de calibración normal de 7 puntos elaborada en un rango de concentraciones de azufre de 0 a 30 ppm. La media de las lecturas de absorbancia a 420 nm, de las soluciones realizadas por quintuplicado, durante 6 días se muestra en la tabla 6.1.

Tabla 6.1 Absorbancias promedio de las lecturas realizadas durante 6 días.

ppm S	Abs						
0	0.002	10	0.180	20	0.360	30	0.541
	0.003		0.181		0.360		0.541
	0.003		0.180		0.360		0.541
	0.002		0.180		0.360		0.541
	0.003		0.180		0.360		0.540
5	0.080	15	0.271	25	0.450		
	0.080		0.271		0.451		
	0.081		0.270		0.450		
	0.080		0.270		0.451		
	0.080		0.270		0.450		

Los parámetros de regresión de la recta de calibración promedio, se muestran en la tabla 6.2 y en la figura 6.1 se muestra el grafico del promedio de la tabla 6.1.

Tabla 6.2 Parámetros de regresión obtenidos a partir de los datos de tabla 6.1.

PARÁMETROS DE REGRESIÓN DE LA RECTA	
r^2	0.99958
b	0.01811
a	-0.00254
S_b	6.35×10^{-5}
S_a	1.14×10^{-3}
$S_{y/x}$	3.76×10^{-3}

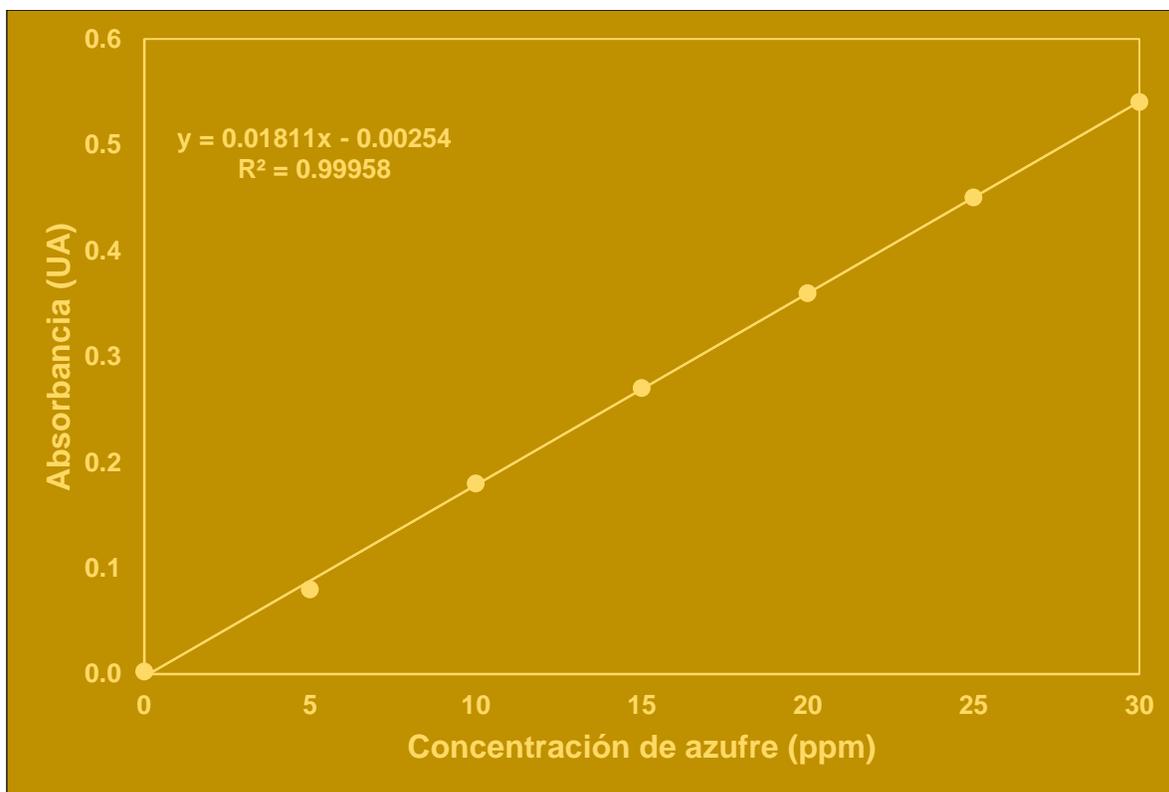


Figura 6.1 Grafico de recta de regresión normal.

6.1.1.1 PRUEBAS PARA CONFIRMAR LINEALIDAD DEL MODELO

Para confirmar la linealidad del modelo de ajuste de la recta de calibración normal mostrada en la tabla 6.1 y en la figura 6.1, se optó por realizarle tres pruebas de confirmación:

1. Coeficientes de determinación
2. Porcentaje de linealidad
3. ANOVA del modelo

6.1.1.2 COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN

Tal y como se muestra en la tabla 6.2, el coeficiente de determinación de la recta de calibración normal de **0.99958**, lo que indica un buen ajuste a un modelo lineal, situación que puede observarse más detenidamente en la figura 6.1.

6.1.1.3 PORCENTAJE DE LINEALIDAD

Para el cálculo del porcentaje de linealidad empleamos la siguiente ecuación;

$$\%Linealidad = \left(1 - \frac{S_b}{b}\right) \times 100$$

Dónde:

S_b : Es la desviación estándar de la pendiente.

b : Es la pendiente de la recta.

Una vez que sustituimos los datos correspondientes en la ecuación del porcentaje de linealidad, ésta resultó ser de **99.65%**, lo cual demuestra que la recta obtenida presenta una buena linealidad, puesto que porcentajes de linealidad mayores o iguales a **99%**, son indicativos de un buen ajuste lineal del modelo obtenido.

6.1.1.4 ANOVA DEL MODELO

Se aplicó análisis de varianza (ANOVA), a los datos de la tabla 6.1, para lo que planteamos las siguientes hipótesis nulas (H_0):

a) CORRELACIÓN DE LAS VARIABLES:

H_0 : La pendiente es igual a cero y no hay correlación entre las variables de la recta de calibración normal.

Siendo el criterio de aceptación:

- Si $F_{cal} < F_{(0.05; 1; N-2)}$, se acepta H_0 .

Dónde:

N = al número total de datos de la recta de calibración (35).

b) LINEALIDAD DEL MODELO:

H_0 : Los datos de la recta de calibración no se ajustan a un modelo lineal.

Siendo el criterio de aceptación:

- Si $F_{cal} < F_{(0.05; 1; N-k)}$, se acepta H_0 .

Dónde:

k = son los puntos de la recta calibración (7).

En la tabla 6.3, se muestran los resultados del ANOVA realizado a los datos de la tabla 6.1.

Tabla 6.3 Resultados de la aplicación del ANOVA a los datos de la tabla 6.1.

Fuente Variación	S C	G. L	C M	F _{cal}	F _{tab}
Regresión	1.1481	1	1.1481	81,418.48	4.14
Residual	4.65×10^{-4}	33	1.41×10^{-5}		
Falta de Ajuste	4.61×10^{-4}	5	9.22×10^{-5}	589.66	2.56
Error Experimental	4.38×10^{-6}	28	1.56×10^{-7}		
Total	1.1486	34	3.38×10^{-2}		

Tal y como se muestra en la tabla 6.3, el F calculado para el caso de la correlación de las variables es mayor que el tabulado ($F_{05;1;33}$) ($81,418.48 > 4.14$), por lo que rechazamos la H_0 y concluimos que la pendiente es distinta de cero y **hay correlación entre las variables de la recta de calibración normal.**

Para el caso de la linealidad del modelo, el F calculado también es mayor que el tabulado ($F_{05;5;28}$) ($589.66 > 2.56$), por lo que rechazamos la H_0 y concluimos que **los datos de la recta de calibración se ajustan a un modelo lineal.**

6.1.1.5 CONTROL DE CALIDAD DE LAS RECTAS DE CALIBRACIÓN

Para determinar las diferencias de los interceptos y las pendientes, de las 30 rectas de calibración normal elaboradas en 6 días de estudio, se elaboró una carta de control bidimensional. La fórmula de cálculo empleada se muestra a continuación:

$$y_a = \frac{-2 \times \sum X_i a \pm \sqrt{a^2 (\sum X_i)^2 - n (\sum X_i)^2 a^2 + 2n S_{y/x}^2 C}}{n}$$

Dónde:

a: es el intercepto de la recta.

n: es el número de datos de la recta.

$S_{y/x}^2$: varianza residual de la recta.

C: factor de corrección de la curvatura de la elipse.

y_a : elipse de los interceptos frente a la pendiente.

En la figura 6.2, se muestra el grafico de control obtenido.

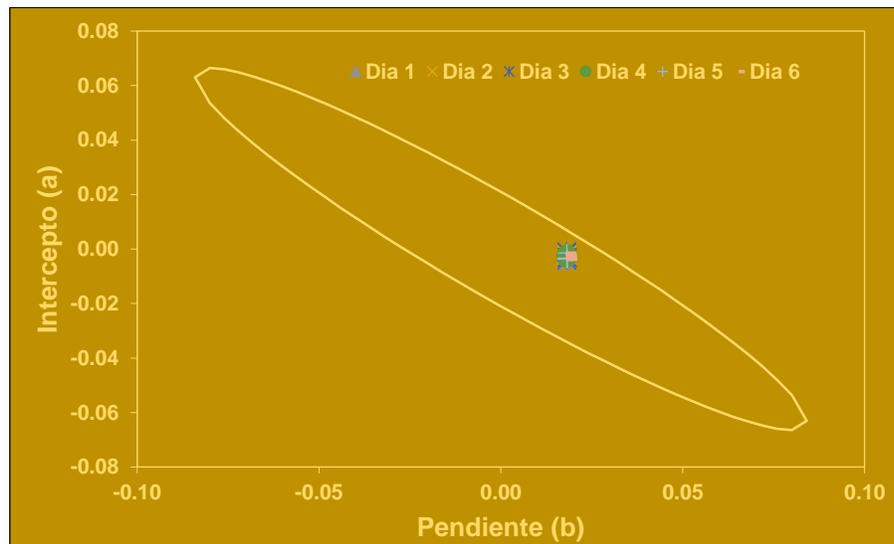


Figura 6.2 Grafico control de calidad de las 30 rectas de calibración normal.

Tal y como se observa en la figura 6.2, todas las rectas utilizadas en el estudio de repetibilidad por 6 días estaban bajo control, lo que nos indica que esta son bastante similares y que no es necesario realizarlas diariamente, siendo suficiente realizar una y utilizar sus resultados por un período de 6 días.

6.1.2 PARÁMETRO PRECISION

La presión es la capacidad de un sistema o método para proporcionar resultados próximos entre sí, esta se puede estudiar a tres niveles:

- Repetibilidad
- Precisión intermedia
- Reproducibilidad

Generalmente la precisión tanto de un sistema como de un método se expresa como Desviación Estándar Relativa (DER). En esta monografía, sólo se evaluaron los parámetros Repetibilidad y Precisión Intermedia, debido a las dificultades de realizar un estudio de Reproducibilidad, por falta de tiempo y recursos.

6.1.2.1 PARÁMETRO REPETIBILIDAD

Para la realización del estudio de repetibilidad del método, se analizaron 30 muestras de suelo a partir de una “muestra control”. A todas las muestras se le determinó la concentración de Azufre utilizando los parámetros de ajuste de la tabla 6.2. Se analizaron 5 muestras por día de estudio. Las concentraciones de azufre obtenidas se muestran en la tabla 6.4.

Tabla 6.4 Concentraciones de Azufre (ppm) determinadas en los 6 días del estudio.

	Dia1	Dia2	Dia3	Dia4	Dia5	Dia6
	10.971	11.068	10.970	11.248	11.969	11.247
	11.248	11.107	11.108	11.248	11.245	11.247
	11.110	10.969	11.247	11.110	11.969	11.109
	11.109	10.969	11.247	11.107	11.107	10.971
	11.247	11.108	11.109	11.107	11.247	11.109
Media	11.137	11.044	11.136	11.164	11.108	11.137
Desv. St.	0.115	0.071	0.116	0.077	0.138	0.115
Varianza	0.013	0.005	0.013	0.006	0.019	0.013

6.1.2.1.1 HOMOGENIDAD DE LAS VARIANZAS

Previo al estudio de la repetibilidad de los resultados, realizamos un estudio de homogeneidad de varianzas aplicando una prueba de Cochran a los datos de la tabla 6.4. En este caso la hipótesis nula planteada fue:

H_0 : Las varianzas de las concentraciones de azufre de los días de estudio son homogéneas o iguales.

Para el cálculo del estadístico de Cochran, empleamos la siguiente ecuación:

$$G_{\text{cal}} = \frac{S_i^2(\text{máxima})}{S_1^2 + S_1^2 + \dots + S_k^2}$$

Siendo el criterio de aceptación:

- Si $G_{\text{cal}} < G_{(0.05; k; n-1)}$, se acepta H_0 .

Dónde:

k = es el número de días de estudio.

n - 1 = son los grados de libertad.

Las varianzas de la tabla 6.4, fueron empleadas para el cálculo del estadístico de Cochran resultando ser: **0.273**, que al compararlo con el valor de $G_{(0.05; 6; 4)}$ que es de: **0.480**, resultó ser menor (**0.273 < 0.480**), por lo que aceptamos la H_0 y concluimos que **las varianzas de las concentraciones obtenidas en los 6 días de estudio son homogéneas**.

6.1.2.1.2 IGUALDAD DE LAS MEDIAS

Realizamos un estudio de igualdad de media aplicando ANOVA de un factor a los datos de la tabla 6.4. En este caso la hipótesis nula planteada fue:

H_0 : Las medias de las concentraciones de azufre de los días de estudio son homogéneas o iguales.

Siendo el criterio de aceptación:

- Si $F_{\text{cal}} < F_{(0.05; k; n-1)}$, se acepta H_0 .

En la tabla 6.5, se muestra el cuadro de ANOVA de un factor aplicado a los datos de la tabla 6.4.

Tabla 6.4 Resultados de la aplicación del ANOVA a los datos de la tabla 6.4.

Fuente Variación	S C	G. L	C M	F _{cal}	F _{tab}
Entre grupos	0.0434	5	0.0087	0.7432	2.7587
Dentro de grupos	0.2805	24	0.0117		
Total	0.3239	29			

Tal y como se muestra en la tabla 6.4, el F calculado es menor que el F tabulado ($F_{0.05;5;24}$) ($0.7432 < 2.7587$), por lo que aceptamos la H_0 y concluimos que **las medias de las concentraciones de azufre en los 6 días de estudios son iguales.**

6.1.2.1.3 GRAFICO DE LOS INTERVALOS DE CONFIANZA

Se confirmó los resultados del ANOVA mediante el gráfico de los intervalos de confianza de las concentraciones de azufre en los 6 días de estudio, para esto utilizamos las siguientes ecuaciones:

a) Límite superior:

$$\bar{X} + \frac{t_{(0.05;n-1)} \times S}{\sqrt{n}}$$

b) Límite medio:

$$\bar{X}$$

c) Límite inferior:

$$\bar{X} - \frac{t_{(0.05;n-1)} \times S}{\sqrt{n}}$$

El gráfico de los intervalos de los datos de la tabla 6.4, se muestra en la figura 6.3.

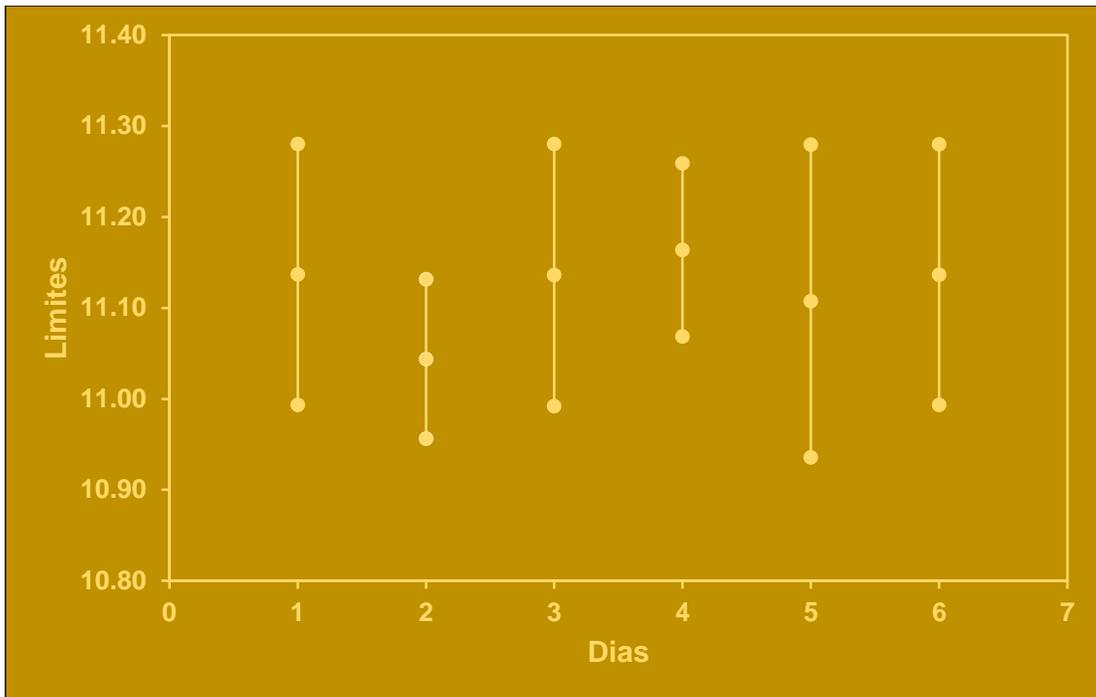


Figura 6.3 Gráfico de Intervalos de confianza de las concentraciones de azufre en los 6 días de estudio.

Tal y como se muestra en la figura 6.3, los gráficos de los intervalos de confianza, presentan puntos comunes por lo que confirmamos que **las medias de las concentraciones de azufre de los 6 días son iguales.**

6.1.2.1.4 DESVIACIÓN ESTÁNDAR RELATIVA DE REPETIBILIDAD (DER^r)

Para calcular la DER^r tomamos los datos de la tabla 6.4 y se calculó la media global de los datos y la desviación estándar de la repetibilidad utilizando para esto las siguientes ecuaciones:

a) Media global:

$$\bar{\bar{X}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^k n_i \bar{X}_i$$

Dónde:

k = son los días del estudio (6)

N = es el total de números de datos (30)

n_i = el número de repeticiones por día (5)

\bar{X}_i = es la media de los datos de cada día

b) Desviación estándar de las repeticiones:

$$S_I = \sqrt{\frac{1}{N - k} \sum_{i=1}^k (n_i - 1) S_i^2}$$

Dónde:

k = son los días del estudio (6)

N = es el total de números de datos (30)

n_i = el número de repeticiones por día (5)

S_i^2 = es la varianza de los datos de cada día

c) DER^r:

$$DER^r = \left(\frac{S_I}{\bar{X}} \right) \times 100$$

Se determinó que la media global y la desviación estándar de las repeticiones eran **11.121** y **0.097**, respectivamente, por lo que la DER^r fue de **0.875%** siendo ésta menor del 1%, por lo que se asume que la variabilidad de los resultados es muy baja y **existe una buena repetibilidad de las lecturas de las concentraciones realizadas durante los 6 días de estudio.**

Esto lo que está en concordancia con lo expresado en el **apéndice F de la Guía para los Requisitos de Desempeño de Métodos Estándares⁽²¹⁾** que establece que para métodos en los que se analiza un único analito la DER^r a niveles de concentración mayores o iguales de 10 ppm, **debe ser menor o igual a 6%.**

6.1.3 PARÁMETRO PRECISIÓN INTERMEDIA

Para la realización del estudio de precisión intermedia del método, se utilizó los datos de concentración de azufre contenidos en la tabla 6.4, a los que ya se les había determinado la homogeneidad de las varianzas y la igualdad de las medias, por lo que se procedió a calcular la DER de la precisión intermedia (DER^R).

6.1.3.1 DESVIACIÓN ESTÁNDAR RELATIVA DE PRECISIÓN INTERMEDIA (DER^R)

Para calcular la DER^R se utilizó la media global de los datos ya calculada y se calculó la desviación estándar de la precisión intermedia utilizando para esto la siguiente ecuación:

a) Desviación estándar de la precisión intermedia:

$$S_z = \sqrt{\frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k (\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2}$$

Dónde:

k = son los días del estudio (6)

\bar{X}_i = es la media de los datos de cada día

$\bar{\bar{X}}$ = es la media global de los datos

b) DER^R :

$$DER^R = \left(\frac{S_z}{\bar{\bar{X}}} \right) \times 100$$

Se determinó que la media global y la desviación estándar de la precisión intermedia eran **11.121** y **0.092**, respectivamente, por lo que la DER^R fue de **0.826%** siendo ésta menor del 1%, por lo que se asume que la variabilidad de los resultados es muy baja y **existe una buena precisión intermedia de las lecturas de las concentraciones realizadas durante los 6 días de estudio.**

6.1.3.2 APLICACIÓN DEL PARÁMETRO DE HORRAT A LA REPETIBILIDAD Y PRECISIÓN INTERMEDIA DEL MÉTODO

Las ecuaciones de Horwitz se utilizan para calcular las DER de la repetibilidad y de la reproducibilidad esperada a una determinada concentración de analito. Estas ecuaciones son:

a) Desviación estándar relativa de la reproducibilidad de Horwitz (DER_H^R):

$$DER_H^R = 2 C^{-0.15}$$

Dónde:

C = es la concentración en términos de fracción de masa

b) Desviación estándar relativa de la repetibilidad de Horwitz (DER_H^r):

$$DER_H^r = 0.66 \times DER_H^R$$

Considerando la media global de **11.121 ppm de azufre** (obtenida de la tabla 6.4), se determinó que la fracción de masa (C) era de 1.11×10^{-5} , por lo que la DER_H^R resultó ser de **11.1%** y la DER_H^r resultó ser de **7.3%**.

c) Parámetro de Horrat:

Los valores de DER de la repetibilidad (DER^r) y de precisión intermedia (DER^R) obtenidas experimentalmente (DER_{Exp}^r y DER_{Exp}^R) se comparan con los valores predichos por la ecuación Horwitz (DER_H^r y DER_H^R) mediante el llamado parámetro Horrat, que se calcula mediante las siguientes fórmulas:

c1) Para repetibilidad:

$$\text{Horrat}^r = \frac{DER_{Exp}^r}{DER_H^r}$$

c2) Para precisión intermedia:

$$\text{Horrat}^R = \frac{DER_{Exp}^R}{DER_H^R}$$

Si el valor del parámetro Horrat es igual o menor a 2 se puede decir que el método tiene valores buenos de repetibilidad y precisión intermedia.

Tomado los valores calculados de DER_{Exp}^r y DER_{Exp}^R (**0.875% y 0.826%**) y de DER_H^r y DER_H^R (**7.3% y 11.1%**) determinamos que los parámetros de Horrat para repetibilidad y precisión intermedia eran de: **0.120 y 0.074**, siendo estos menores de 2, por lo que concluimos **el método presenta buena repetibilidad y buena precisión intermedia.**, confirmando lo ya visto en 6.2.1.3 y 6.2.2.1.

6.1.4 PARÁMETRO LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

Para la determinación de los límites de detección y cuantificación utilizamos las medias de los datos de las rectas de calibración normal obtenidos durante los 6 días de estudio de repetibilidad. Los parámetros de éstas rectas obtenidos se muestran en la tabla 6.5.

Tabla 6.5 Parámetros de las rectas de regresión normal usados en el cálculo de límites de detección y cuantificación.

Parámetro	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6
r^2	0.9995	0.9996	0.9996	0.9996	0.9996	0.9996
a	-0.0022	-0.0021	-0.0026	-0.0026	-0.0031	-0.0026
b	0.0181	0.0181	0.0181	0.0181	0.0181	0.0181
S_a	0.0032	0.0029	0.0031	0.0029	0.0028	0.0029
S_b	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
$S_{y/x}$	0.0046	0.0042	0.0045	0.0042	0.0041	0.0043

Para el cálculo de los límites de detección y cuantificación se utilizaron los datos de la tabla 6.5 y las siguientes ecuaciones:

$$LD = 3.29 \times S_0 \qquad LC = 10 \times S_0$$

$$S_0 = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}}$$

Dónde:

- S_0 : es el efecto de la variaciones sobre los ejes X e Y de la recta
- X_i : son los datos individuales de concentración usados en las rectas
- m : son las réplicas de los puntos de la recta (5)
- n : son los puntos de la recta (7)

En la tabla 6.6, se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 6.6 LD y LC calculados para cada día de estudio

Límite	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6
S_0	0.1501	0.1366	0.1464	0.1368	0.1308	0.1390
LD	0.4939	0.4494	0.4816	0.4502	0.4303	0.4573
LC	1.5013	1.3660	1.4637	1.3683	1.3079	1.3899

La media de los LD y LC de los 6 días de estudio fue de 0.4604 ppm y 1.3995 ppm respectivamente.

6.2 DETERMINACIÓN DE AZUFRE DISPONIBLE EN FORMA DE SULFATO EN MUESTRAS REALES DE SUELO

El método desarrollado fue aplicado al análisis de azufre disponible en forma de sulfato en 12 muestras de suelo provenientes de zonas del Departamento de León y de zonas rurales de los municipios de León y Malpaisillo y del balneario Miramar.

En el análisis de las muestras de suelos, se emplearon los parámetros de regresión que se muestran en la tabla 6.2, las medias de las absorbancias leídas se muestran en la tabla 6.7.

Tabla 6.7 Media de las absorbancias de las muestras de suelos

Nº muestra	Código	Absorbancia
1	LEO1	0.1297
2	LEO2	0.1333
3	LEO3	0.1079
4	LEO4	0.1019
5	MAL1	0.1043
6	MAL2	0.1061
7	MAL3	0.0953
8	MAL4	0.0602
9	MIR1	0.1206
10	MIR2	0.1804
11	MIR3	0.0959
12	MIR4	0.2528

Dada la variabilidad de los resultados que se pueden encontrar en las muestras de suelos, se decidió calcular el Intervalo de Confianza (IC) asociado a los resultados calculados a partir de los parámetros de la tabla 6.2. Las ecuaciones que se emplearon fueron las siguientes:

$$S_I^2 = \frac{S_e^2}{b^2} \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(Y_i - \bar{Y})^2}{b^2 \sum (X_i - \bar{X})^2} \right]$$

Dónde:

S_I^2 es la varianza de la predicción

Y_i es la media de las lecturas experimentales

S_e^2 es la varianza de los residuos

b es la pendiente de la recta

El límite de confianza de la determinación de azufre en suelo se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\bar{X} \pm \frac{t_{(0.05;m+n-3)} * S_I}{\sqrt{m}}$$

Dónde:

S_I es la desviación estándar de la predicción

m es el número de réplicas de las lecturas de la muestra

\bar{X} es la media de las concentraciones de azufre determinadas en la muestra

Los resultados obtenidos con sus intervalos de confianza se muestran en la tabla 6.8 y en la figura.4 se muestra el grafico de los resultados.

Tabla 6.8 Media de las concentraciones de azufre disponible en forma de sulfato en las muestras de suelos estudiadas

Muestra	$\bar{X} \pm IC$
LEO1	7.30 ± 0.242
LEO2	7.50 ± 0.242
LEO3	6.10 ± 0.249
LEO4	5.77 ± 0.250
MAL1	5.90 ± 0.250
MAL2	6.00 ± 0.249
MAL3	5.40 ± 0.252
MAL4	3.47 ± 0.264
MIR1	6.80 ± 0.245
MIR2	10.10 ± 0.231
MIR3	5.43 ± 0.252
MIR4	14.10 ± 0.224

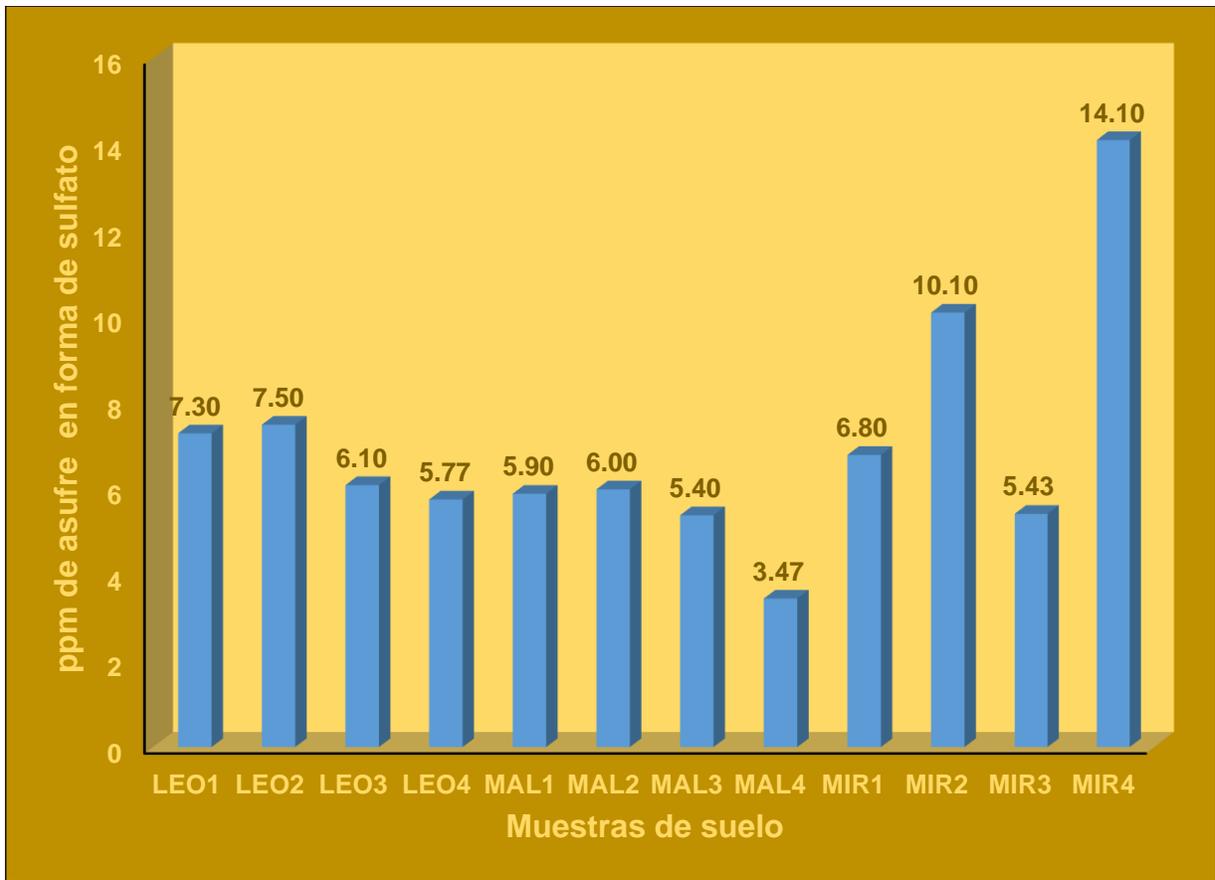


Figura 6.4 Gráfico de las concentraciones de azufre disponible en forma de sulfato determinadas en las muestras de suelos analizadas.

Tal y como se muestra en la tabla 6.8 y en la figura 6.4, los contenidos de azufre disponible en los suelos estudiados varía entre 3.47 ± 0.264 ppm de la muestra MAL4 y los 14.10 ± 0.224 ppm de la muestra MIR4.

Las muestras provenientes de la zona LEO, presentan una media de azufre disponible de 6.67 ± 0.246 ppm, mientras que las muestras de la zona MAL presentan una media de azufre disponible de 5.19 ± 0.254 ppm. Finalmente las muestras de la zona MIR son las que presentan una mayor variabilidad y una mayor contenido de azufre disponible, con una media de 9.11 ± 0.238 ppm.

Las diferencias entre los contenidos de azufre disponible en los suelos estudiados es debido posiblemente, a mayores elementos de juicio, al tipo de suelo del que provienen y a la erosión y uso de éstos.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

Una vez finalizadas todas las actividades experimentales y una vez realizado el análisis de los resultados podemos concluir que:

1. Se calcularon algunos parámetros del desempeño del método para la determinación de azufre disponible en suelos. El coeficiente de determinación de las rectas de calibración elaboradas para un intervalo de concentraciones de 0 a 30 ppm de azufre fue de 0.99958 y el porcentaje de linealidad fue de 99.65% lo que demuestra una buena linealidad del método, la aplicación de ANOVA confirmó la existencia de linealidad. Las DERs de la repetibilidad (DER^r) y precisión intermedia (DER^R) de los datos obtenidos durante 6 días de estudio, resultaron ser menores del 1% siendo 0.875% y 0.826% respectivamente, lo que demuestra una buena repetibilidad y precisión intermedia del método, el cálculo del parámetro de Horrat confirmó la existencia de repetibilidad y precisión intermedia del método. Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) del método fueron de 0.4604 y 1.3995 ppm respectivamente.
2. Se logró determinar la concentración de azufre disponible en 12 muestras de suelo provenientes de zonas rurales del Departamento de León, encontrándose concentraciones entre 3.47 ± 0.264 y 14.10 ± 0.224 ppm respectivamente. Las concentraciones medias de azufre disponible en las zonas estudiadas LEO, MAL y MIR, fueron 6.67 ± 0.246 , 5.19 ± 0.254 y 9.11 ± 0.238 ppm respectivamente. Dado que todas las concentraciones determinadas se ubican en el rango de la recta de calibración utilizada, se demuestra la aplicabilidad del método utilizado en la presente monografía.

CAPÍTULO 8

RECOMENDACIONES

Una vez finalizada la presente monografía y considerando los resultados, dificultades y logros obtenidos durante su ejecución, es necesario realizar las siguientes recomendaciones:

1. Complementar el estudio de los parámetros del desempeño del método, incluyendo entre otros: efecto matriz, exactitud, incertidumbre de los resultados y robustez de forma que se logre una validación completa del método.
2. Aplicar el método empleado en esta monografía a la determinación de azufre disponible a mayor cantidad de muestras de suelos, de forma tal que se obtenga información actualizada sobre la disponibilidad de azufre en los suelos estudiados.
3. Realizar un estudio similar empleando un equipo turbidimétrico de forma que se comparen sus resultados con los obtenidos en esta monografía y poder seleccionar cuál de las técnicas ofrece mejores resultados en el análisis de azufre disponible en forma de sulfatos en suelos.

CAPÍTULO 9 BIBLIOGRAFIA

- 1) Azufre, <http://es.wikipedia.org/wiki/Azufre>
- 2) Cosas de Meiga, Azufre un arma poderosa, <https://acovadameiga.wordpress.com/category/piedras-magicas/page/2/>
- 3) G. Alcantar González, Nutrición de cultivos, Mundi Prensa, Universidad Autónoma de Chapingo, 2007.
- 4) Azufre del suelo, <http://es.slideshare.net/Fertil2009/azufre-del-suelo>.
- 5) E. Bornemisza y H. W. Fassbender, Química del suelo con énfasis en suelos de América Latina, IICA, San José Costa Rica, 1987.
- 6) E. Bornemisza, Problemas del azufre en suelos y cultivos de Mesoamérica, Universidad de Costa Rica, 1990.
- 7) Azufre, http://html.rincondelvago.com/azufre_2.html
- 8) TruSpec Micro, Analizador de Azufre, <http://es.leco-europe.com/product/truspec-micro/>
- 9) Medición por turbidimetría, <http://es.slideshare.net/robertoglezc/introduccion-a-la-biotecnologia-fundamentos-de-la-biotecnologia-industrial>
- 10) Determinación de sulfatos por turbidimetría, www.oocities.org/edrochac/residuales/sulfatos.pdf
- 11) N. L. Rayo Martínez y S. V. Zelles Pérez, Aplicación y comparación de los métodos de azul de molibdeno y amarillo de vanadomolibdofosfórico para la determinación espectrofotométrica de fósforo en cereales, Departamento de Química, UNAN-León, 2012.
- 12) A. Pérez, Abreu, Evaluación del azufre disponibles en algunos suelos agrícolas de Costa Rica, Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA, Turrialba, Costa Rica, 1974.

- 13) V. Bortolitti, Determinación de Azufre extraíble en suelos, Método de la Asociación de Laboratorios de Agropecuarios Privados (ALAP), Extractante: "Acetato de Amonio en Ácido Acético", Argentina, 2004.
- 14) L. Espinoza, N. Slaton y M. Mozaffari, Como Interpretar los Resultados de los Análisis de Suelos, División de agricultura, investigación y extensión, Universidad de Arkansas, Arkansas, EEUU.
- 15) K. Mendoza Bolaños, X. Castillo, R. Torres, E. Pentzke, O. Reyes y C. Oviedo, Guía Técnica sobre el estado actual y manejo de la fertilización de los suelos agrícolas en el Occidente de Nicaragua, MAGFOR; INTA, UNAN-León, CIAN, 2013.
- 16) O. A. Reyes Mendoza, X. Castillo y P. Castillo, Caracterización del estado actual de los suelos del departamento de León, en base a sus características físicas y sistemas de producción. En el período abril 2009 a junio 2010, Departamento de Agroecología, UNAN-León.
- 17) J. L. Martínez Rayo, Situación de la cartografía digital de suelos en Nicaragua y actividades desarrolladas por la UCATSE, Universidad Católica Agropecuaria del Trópico Seco (UCATSE), Estelí, 2010.
- 18) Uso potencial de la tierra: Compendio de Mapas MAGFOR -INITER, Instituto Nacional de Desarrollo (INIDE), MAGFOR, Managua, 2013.
- 19) L. S. González Carrión y J. L. Hernández Valdivia , Determinación y comparación del contenido del hierro en algunas leguminosas antes y después de su tratamiento térmico usando la técnica de espectrofotometría de UV-visible previa complejación de hierro con o-fenantrolina, Departamento de Química, UNAN-León, 2012.
- 20) Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements, AOAC, Official Methods of Analysis, 2012.
- 21) S. J. López Grío, Introducción a la validación de métodos analíticos (Parte I), UNAN-León, 2011.

CAPÍTULO 10

ANEXOS

Tabla 10.1 Absorbancia de rectas de calibración de 6 días de estudio.

ppm	Dia1	Dia2	Dia3	Dia4	Dia5	Dia6
0	0.001	0.004	0.001	0.002	0.000	0.003
	0.004	0.003	0.004	0.002	0.000	0.002
	0.005	0.003	0.001	0.003	0.001	0.002
	0.005	0.001	0.000	0.001	0.004	0.001
	0.003	0.001	0.006	0.003	0.000	0.004
5	0.079	0.080	0.079	0.081	0.079	0.081
	0.079	0.080	0.079	0.081	0.079	0.081
	0.081	0.080	0.079	0.080	0.080	0.079
	0.080	0.081	0.081	0.080	0.081	0.080
	0.080	0.081	0.080	0.079	0.081	0.079
10	0.179	0.181	0.182	0.181	0.180	0.179
	0.179	0.182	0.182	0.181	0.180	0.180
	0.179	0.182	0.179	0.181	0.179	0.180
	0.180	0.181	0.180	0.179	0.179	0.181
	0.180	0.179	0.179	0.180	0.181	0.181
15	0.269	0.269	0.272	0.270	0.272	0.271
	0.272	0.269	0.272	0.270	0.272	0.271
	0.269	0.270	0.269	0.270	0.271	0.270
	0.270	0.271	0.271	0.269	0.271	0.269
	0.272	0.270	0.271	0.269	0.269	0.269
20	0.360	0.360	0.361	0.359	0.362	0.360
	0.360	0.359	0.361	0.360	0.360	0.360
	0.361	0.361	0.359	0.361	0.359	0.361
	0.359	0.359	0.361	0.360	0.361	0.359
	0.359	0.360	0.359	0.361	0.360	0.359
25	0.450	0.450	0.451	0.451	0.449	0.450
	0.451	0.451	0.451	0.453	0.450	0.449
	0.448	0.449	0.449	0.453	0.450	0.449
	0.449	0.451	0.450	0.451	0.453	0.453
	0.450	0.451	0.449	0.450	0.453	0.448
30	0.540	0.541	0.542	0.542	0.541	0.540
	0.540	0.539	0.541	0.541	0.540	0.542
	0.542	0.540	0.542	0.539	0.542	0.541
	0.542	0.539	0.542	0.539	0.539	0.542
	0.540	0.541	0.541	0.540	0.540	0.540

Tabla 10.2 Resultado del análisis de regresión de los datos de la tabla 10.1.

Resumen									
<i>Estadísticas de la regresión</i>									
Coefficiente de correlac	0.9997974								
Coefficiente de determini	0.99959485								
R^2 ajustado	0.99958257								
Error típico	3.76E-03								
Observaciones	35								
ANÁLISIS DE VARIANZA									
	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Medio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>				
Regresión	1	1.14811364	1.148113643	81418.47956	1.4626E-57				
Residuos	33	0.00046535	1.41014E-05						
Total	34	1.14857899							
	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>	
Intercepción	-0.00254167	1.14E-03	-2.221160748	0.033314949	-0.00486976	-0.000213578	-0.004869756	-0.000213578	
Variable X 1	0.01811167	6.35E-05	285.3392359	1.46259E-57	0.01798253	0.018240806	0.017982528	0.018240806	

Tabla 10.3 Cálculo del % de linealidad del método, con datos de la tabla 10.2.

$$\% \text{Linealidad} = \left(1 - \frac{S_b}{b}\right) \times 100$$

% Linealidad = **99.65**

Tabla 10.4 Cálculo de ANOVA de los datos de la tabla 10.1.

Fuente Variacion	SC	g.l	CM	Fexp	F tabla	Criterio
Regresion	1.1481	1	1.1481			
Residual	4.6535E-04	33	1.41E-05	81418.48	4.14	F1exp>f1tab demuestra que la pendiente es distinta de 0.
Falta de Ajuste	4.6097E-04	5	9.22E-05			
Error Experimental	4.3778E-06	28	1.56E-07	589.66	2.56	F2exp>f2tab los datos obtenidos se ajustan al modelo de regresión lineal
Total	1.1486	34	3.38E-02			

Fuente Variacion	Datos	g.l
Regresion	2	1
Residual	35	33
Falta de Ajuste	7	5
Error Experimental	N-n	28
Total	35	34

F(0.05;1;33): 4.139252496
 F(0.05;5;28): 2.558127501

CRITERIO:

La pendiente de la recta es distinta de cero

Los datos obtenidos se ajustan a un modelo de regresión lineal

k (puntos de recta) =	7
n (Datos totales de re	35

Tabla10.5 Cálculo de parámetro de Cochran para datos de repetibilidad del método.

	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6
	10.971	11.068	10.970	11.248	10.969	11.247
	11.248	11.107	11.108	11.248	11.245	11.247
	11.110	10.969	11.247	11.110	10.969	11.109
	11.109	10.969	11.247	11.107	11.107	10.971
	11.247	11.108	11.109	11.107	11.247	11.109
Varianza	0.013	0.005	0.013	0.006	0.019	0.013
Gcal =	0.273					
G(0.05;6;4) =	0.480					

$$G_{cal} = \frac{S_i^2 (\text{máxima})}{S_1^2 + S_1^2 + \dots + S_k^2}$$

Tabla10.6 Cálculo de ANOVA para datos de repetibilidad del método.

n =	5	t1=	4	Entre
N =	30	t2=	25	Dentro
	Ftab=	2.7587105	29	Totales

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN					
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza	
Día 1	5	55.6853012	11.1370602	0.01332828	
Día 2	5	55.2203282	11.0440656	0.00497875	
Día 3	5	55.6820985	11.1364197	0.01347129	
Día 4	5	55.8199367	11.1639873	0.00587011	
Día 5	5	55.5383738	11.1076748	0.01916406	
Día 6	5	55.6832923	11.1366585	0.01330114	

ANÁLISIS DE VARIANZA					
Origen de las variaciones	SC	GL	CM	Fcal	Valor crítico para F
Entre grupos	0.0434	5	0.0087	0.7432	2.7587
Dentro de los grupos	0.2805	24	0.0117		
Total	0.3239	29			

Tabla 10.7 Cálculo para elaborar grafico de intervalos de confianza datos de repetibilidad del método.

	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6
	10.971	11.068	10.970	11.248	10.969	11.247
	11.248	11.107	11.108	11.248	11.245	11.247
	11.110	10.969	11.247	11.110	10.969	11.109
	11.109	10.969	11.247	11.107	11.107	10.971
	11.247	11.108	11.109	11.107	11.247	11.109
Media	11.137	11.044	11.136	11.164	11.108	11.137
Desv st	0.115	0.071	0.116	0.077	0.138	0.115
t (0.05; 4) =	2.776	2.776	2.776	2.776	2.776	2.776
ICS	11.280	11.132	11.281	11.259	11.280	11.280
Media	11.137	11.044	11.136	11.164	11.108	11.137
ICI	10.994	10.956	10.992	11.069	10.936	10.993
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6
ICS	11.280	11.132	11.281	11.259	11.280	11.280
Media	11.137	11.044	11.136	11.164	11.108	11.137
ICI	10.994	10.956	10.992	11.069	10.936	10.993
	1	2	3	4	5	6
	1	2	3	4	5	6
	1	2	3	4	5	6

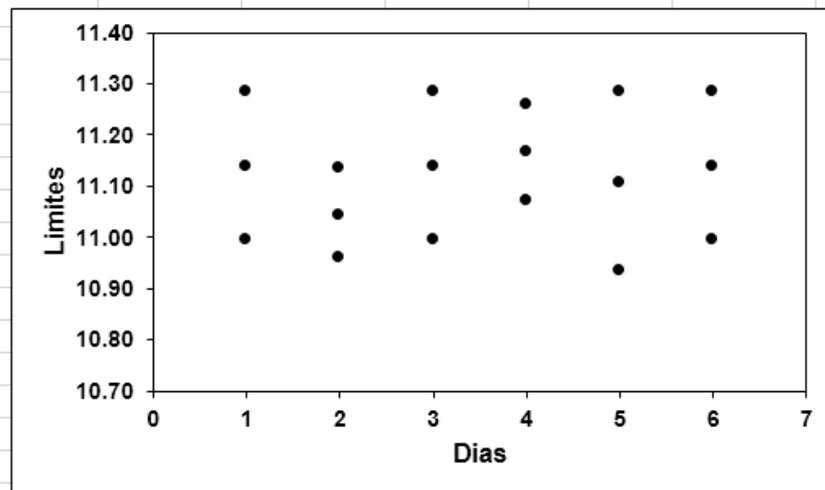


Tabla10.8 Cálculo de DER de repetibilidad y precisión intermedia de del método.

$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^k n_i \bar{x}_i$	Media global	11.121	
Desv st repetibilidad			
$s_I = \sqrt{\frac{1}{N-k} \sum_{i=1}^k (n_i - 1) s_i^2}$	Si	0.097	%DER r 0.875
	Si ²	0.0095	
			<i>Medidas repetibles</i>
Desv st de precision intermedia			
$s_z = \sqrt{\frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}$	Sz	0.092	%DER R 0.826
	Sz ²	0.0084394	
			<i>Medidas reproducibles</i>

Tabla10.9 Cálculo de parámetro de Horrat de repetibilidad y precisión intermedia de del método.

1	ppm	1.00E-06	C
11.121	ppm	1.11E-05	C
1ppm	RDS ^R =	15.9	%
11.121ppm	RDS ^R =	11.1	%
1ppm	RDS ^r =	10.5	%
11.121ppm	RDS ^r =	7.3	%
	Horrat ^r =	0.120	
	Horrat ^R =	0.074	

Tabla10.10 Cálculo de límites de detección y cuantificación del método.

m = 5		n = 7		Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6
Concentr.	$(X_i - \bar{X})^2$	S_0		0.1501	0.1366	0.1464	0.1368	0.1308	0.1390
0	225.0								
5	100.0								
10	25.0								
15	0.0								
20	25.0								
25	100.0								
30	225.0								
Media	15								
Suma	700.0								

$$S_0 = \frac{S_{y/x}}{b_1} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}}$$

Límite	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6
S_0	0.1501	0.1366	0.1464	0.1368	0.1308	0.1390
LD	0.4939	0.4494	0.4816	0.4502	0.4303	0.4573
LC	1.5013	1.3660	1.4637	1.3683	1.3079	1.3899

Límite	Promedio
LD	0.4604
LC	1.3995

Tabla10.11 Cálculo de límites de confianza de muestras de suelos reales.

Código	Abs	$(Y_i - \bar{Y})^2$	S_i	$t^* S_{i, \alpha}$	ppm S	\pm	$t^* S_{i, \alpha}$
LEO1	0.1296776						
LEO1	0.1314888						
LEO1	0.1278664						
MEDIA	0.129678	0.0194	0.178	0.24	7.30	\pm	0.24
LEO2	0.1333						
LEO2	0.1351112						
LEO2	0.1314888						
MEDIA	0.1333	0.0185	0.177	0.24	7.50	\pm	0.24
LEO3	0.1079432						
LEO3	0.106132						
LEO3	0.1097544						
MEDIA	0.107943	0.0260	0.182	0.25	6.10	\pm	0.25
LEO4	0.1025096						
LEO4	0.0988872						
LEO4	0.1043208						
MEDIA	0.101906	0.0280	0.183	0.25	5.77	\pm	0.25
MAL1	0.1043208						
MAL1	0.106132						
MAL1	0.1025096						
MEDIA	0.104321	0.0272	0.183	0.25	5.90	\pm	0.25
MAL2	0.106132						
MAL2	0.1079432						
MAL2	0.1043208						
MEDIA	0.106132	0.0266	0.182	0.25	6.00	\pm	0.25
MAL3	0.0952648						
MAL3	0.097076						
MAL3	0.0934536						
MEDIA	0.095265	0.0302	0.185	0.25	5.40	\pm	0.25
MAL4	0.060852						
MAL4	0.0626632						
MAL4	0.0572296						
MEDIA	0.060248	0.0436	0.194	0.26	3.47	\pm	0.26
MIR1	0.1206216						
MIR1	0.1224328						
MIR1	0.1188104						
MEDIA	0.120622	0.0221	0.179	0.24	6.80	\pm	0.24
MIR2	0.1803912						
MIR2	0.17858						
MIR2	0.1822024						
MEDIA	0.180391	0.0079	0.169	0.23	10.10	\pm	0.23
MIR3	0.0952648						
MIR3	0.0988872						
MIR3	0.0934536						
MEDIA	0.095869	0.0300	0.185	0.25	5.43	\pm	0.25
MIR4	0.2528392						
MIR4	0.251028						
MIR4	0.2546504						
MEDIA	0.252839	0.0003	0.164	0.22	14.10	\pm	0.22



Figura 10.1. Frascos de estándares de azufre en forma de sulfatos empleados en la elaboración de las rectas de calibración de ésta monografía.

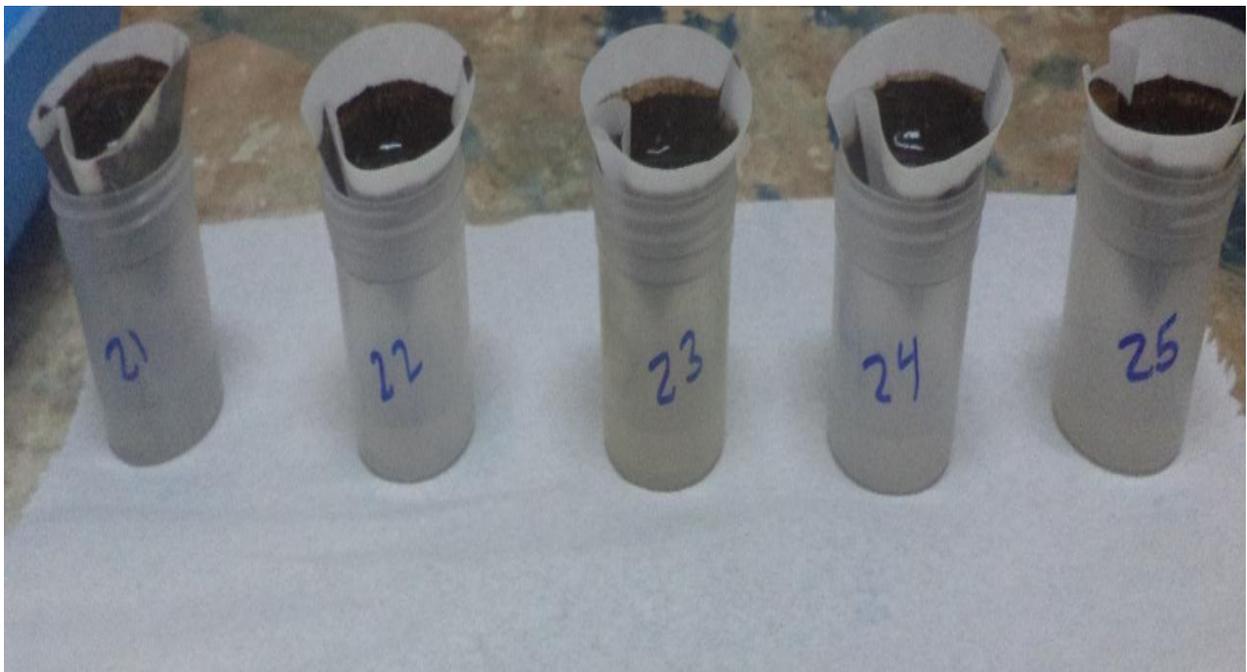


Figura 10.2. Muestras de suelos siendo extraídas para el estudio de repetibilidad y precisión intermedia del método.



A LA LIBERTAD POR LA UNIVERSIDAD