

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DETERMINACIÓN DE CALCIO Y
MAGNESIO INTERCAMBIABLE EN SUELOS, POR LOS MÉTODOS DE
ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA Y
COMPLEXOMÉTRICO CON EL ACIDO ETILENDIAMINOTETRAACETICO.**

ORLANDO VARGAS CAÑAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
2006**

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DETERMINACIÓN DE CALCIO Y
MAGNESIO INTERCAMBIABLE EN SUELOS, POR LOS MÉTODOS DE
ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA Y
COMPLEXOMÉTRICO CON EL ACIDO ETILENDIAMINOTETRAACETICO.**

ORLANDO VARGAS CAÑAS

**Tesis de grado para optar al título de:
Químico**

Director :

**Dr. JAIME CAMARGO H.
Químico Especialista en Aguas
Profesor, Escuela de Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
2006**

A Dios,
por darme la oportunidad de conquistar mis metas.

A mi Madre, Oliva Cañas,
por su amor, comprensión, paciencia
y apoyo incondicional.

Y especialmente a mi esposa Julieth Rueda y a mis
grandes hijos Stephania y Daniel Alejandro.

Orlando Vargas Cañas

AGRADECIMIENTOS

A mi director de proyecto, profesor **JAIME CAMARGO H.** por su apoyo y valiosa orientación.

A la secretaría de agricultura y desarrollo rural de Santander.

Dr. HERNAN CASTELLANOS

Tc. LIBARDO CORZO

Por su colaboración y calidad humana

A mi mejor amiga Patricia Pico que fue y es mi apoyo incondicional

A todas las personas que me apoyaron durante el transcurso de esta investigación

CONTENIDO

	pág-
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTO TEORICO	3
1.1 SUELO	3
1.1.1 El suelo como un medio para el crecimiento de las plantas	6
1.1.2 Determinación de la textura y estructura del suelo	6
1.2 CALCIO	11
1.2.1 El calcio en la nutrición mineral de las plantas	12
1.2.2 Carencia de calcio en las plantas	14
1.3 MAGNESIO	15
1.3.1 Carencia de magnesio en las plantas	15
1.4 FORMA Y CANTIDAD DE CALCIO Y MAGNESIO EN LOS SUELOS	16
1.5 DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO	17
1.6 ABSORCION ATOMICA	18
1.7 VALORACION CON EL ACIDO ETILENDIAMINOTETRAACETICO.	19
1.8 ESTADISTICA PARA ANALISIS QUIMICO	19
1.8.1 Pruebas de Significación	21
1.8.2 Comparación de una media experimental con un valor conocido	21
1.8.3 Comparación de las medias de dos muestras	23

1.8.4	La prueba t por parejas	23
1.8.5	Las pruebas de una y dos colas	25
1.8.6	La prueba F para la comparación de desviaciones estándar	26
1.8.7	La prueba de rangos y signos de Wilcoxon	26
2.	PARTE EXPERIMENTAL	27
2.1	DETERMINACION DE LA TEXTURA	27
2.1.1	Método del Hidrómetro	27
2.2	DETERMINACIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO EN SUELOS SEGÚN SU TEXTURA	29
2.2.1	Técnica por Complexometría	29
2.2.2	Técnica espectrofotométrica de Absorción Atómica	32
2.2.3	Análisis estadístico	33
3.	ANALISIS DE RESULTADOS	35
3.1	RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA PARTE EXPERIMENTAL PARA SUELOS CON TEXTURA ARCILLOSA.	35
3.1.1	Prueba de rangos y signos de Wilcoxon para análisis de datos no parametricos para el calcio.	36
3.1.2	Prueba t por parejas para el calcio	37
3.1.3	Prueba de rangos y signos de wilcoxon para análisis de datos no parametricos para el magnesio.	38
3.1.4	Prueba t por parejas para el magnesio	39
3.2	RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA PARTE EXPERIMENTAL PARA SUELOS CON TEXTURA ARENOSO-FRANCO	39
3.2.1	Prueba de rangos y signos de wilcoxon para análisis de datos no paramétricos para el calcio.	41

3.2.2	Prueba t por parejas para el calcio	42
3.2.3	Prueba de rangos y signos de wilcoxon para analisis de datos no paramétricos para el magnesio.	43
3.2.4	Prueba t por parejas para el magnesio	44
3.3	RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA PARTE EXPERIMENTAL PARA SUELOS CON TEXTURA FRANCO	45
3.3.1	Prueba de rangos y signos de wilcoxon para analisis de datos no paramétricos para el calcio.	46
3.3.2	Prueba t por parejas para el calcio	47
3.3.3	Prueba f a una cola para el calcio	48
3.3.4	Prueba de rangos y signos de wilcoxon para analisis de datos no paramétricos para el magnesio.	49
3.3.5	Prueba t por parejas para el magnesio	50
3.4	RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA PARTE EXPERIMENTAL PARA SUELOS CON TEXTURA FRANCO ARCILLOSO	51
3.4.1	Prueba de rangos y signos de wilcoxon para analisis de datos no paramétricos para el calcio.	53
3.4.2	Prueba t por parejas para el calcio	54
3.4.3	Prueba de rangos y signos de wilcoxon para analisis de datos no paramétricos para el magnesio.	55
3.4.4	Prueba t por parejas para el magnesio	55
3.5	RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA PARTE EXPERIMENTAL PARA SUELOS CON TEXTURA FRANCO ARCILLO ARENOSO	56
3.5.1	Prueba de rangos y signos de wilcoxon para analisis de datos no paramétricos para el calcio.	58
3.5.2	Prueba t por parejas para el calcio	59

3.5.3	Prueba de rangos y signos de wilcoxon para analisis de datos no paramétricos para el magnesio.	60
3.5.4	Prueba t por parejas para el magnesio	60
3.6	RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA PARTE EXPERIMENTAL PARA SUELOS CON TEXTURA ARENOSO	61
3.6.1	Prueba de rangos y signos de wilcoxon para analisis de datos no paramétricos para el calcio.	63
3.6.2	Prueba t por parejas para el calcio	64
3.6.3	Prueba de rangos y signos de wilcoxon para analisis de datos no paramétricos para el magnesio.	64
3.6.4	Prueba t por parejas para el magnesio	65
	CONCLUSIONES	67
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	68
	BIBLIOGRAFIA	70
	ANEXOS	72

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Símbolos químicos y formas iónicas comunes de los Macroelementos esenciales absorbidos por las raíces de las Plantas.	5
Cuadro 2. Concentración de plomo ($\mu\text{g/L}$) determinado por dos métodos diferentes	24
Cuadro 3. Datos para análisis de Calcio según la textura Arcillosa por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.	35
Cuadro 4. Datos para análisis de Magnesio según la textura Arcillosa por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.	36
Cuadro 5. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura arcillosa, $P=0,05$ (95% de Confianza) y $n = 13$	37
Cuadro 6. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura arcillosa, $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 13$ y con Grados de Libertad = $(n-1) = 12$	37
Cuadro 7. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura arcillosa, $P=0,05$ (95% de Confianza) y $n = 13$	38
Cuadro 8. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura arcillosa, $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 13$ y con Grados de Libertad = $(n-1) = 12$	39
Cuadro 9. Datos para análisis de Calcio según la textura Arenoso- franco por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.	40
Cuadro 10. Datos para análisis de Magnesio según la textura Arenoso- franco por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.	41

Cuadro 11. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura arenoso - franco, $P=0,05$ (95% de Confianza) y $n = 28$	42
Cuadro 12. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura arenoso - franco, $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 28$ y con Grados de Libertad = $(n-1) = 27$	43
Cuadro 13. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura arenoso-franco, $P=0,05$ (95% de Confianza) y $n = 28$	44
Cuadro 14. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura arenoso-franco, $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 28$ y con Grados de Libertad = $(n-1) = 27$	44
Cuadro 15. Datos para análisis de Calcio según la textura Franco por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.	45
Cuadro 16. Datos para análisis de Magnesio según la textura Franco por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.	46
Cuadro 17. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco, $P=0,05$ (95% de Confianza) y $n = 15$	47
Cuadro 18. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura a franco, $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 15$ y con Grados de Libertad = $(n-1) = 14$	47
Cuadro 19. Datos de replicas para el análisis de la prueba F	48
Cuadro 20. Prueba F a una cola para datos obtenidos en la parte experimental de Calcio en suelos con textura franco.	49
Cuadro 21. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco, $P=0,05$ (95% de Confianza) y $n = 28$	50
Cuadro 22. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco, $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 15$ y con Grados de Libertad = $(n-1) = 14$	51

Cuadro 23. Datos para análisis de Calcio según la textura Franco Arcilloso por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.	52
Cuadro 24. Datos para análisis de Magnesio según la textura Franco Arcilloso por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.	52
Cuadro 25. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco arcilloso, $P=0,05$ (95% de Confianza) y $n = 15$.	53
Cuadro 26. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura a franco arcilloso, $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 15$ y con Grados de Libertad = $(n-1) = 14$	54
Cuadro 27. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco arcilloso, $P=0,05$ (95% de Confianza) y $n = 15$	55
Cuadro 28. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco arcilloso, $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 15$ y con Grados de Libertad = $(n-1) = 14$	56
Cuadro 29. Datos para análisis de Calcio según la textura Franco Arcillo arenoso por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.	57
Cuadro 30. Datos para análisis de Magnesio según la textura Franco Arcillo arenoso por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.	57
Cuadro 31. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco arcillo arenoso, $P=0,05$ (95% de Confianza) y $n = 15$.	58
Cuadro 32. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura a franco arcillo arenoso, $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 15$ y con Grados de Libertad = $(n-1) = 14$	59
Cuadro 33. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco arcillo arenoso, $P=0,05$ (95% de Confianza) y $n = 15$	60

Cuadro 34. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco arcillo arenoso, P=0,05 (95% de Confianza), n = 15 y con Grados de Libertad = (n-1) = 14	61
Cuadro 35. Datos para análisis de Calcio según la textura arenoso por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.	62
Cuadro 36. Datos para análisis de Magnesio según la textura Franco Arcillo arenoso por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.	62
Cuadro 37. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco arcillo arenoso, P=0,05 (95% de Confianza) y n = 15.	63
Cuadro 38. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura a franco arcillo arenoso, P=0,05 (95% de Confianza), n = 15 y con Grados de Libertad = (n-1) = 14	64
Cuadro 39. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco arcillo arenoso, P=0,05 (95% de Confianza) y n = 15	65
Cuadro 40. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco arcillo arenoso, P=0,05 (95% de Confianza), n = 15 y con Grados de Libertad = (n-1) = 14	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Composición Física del Suelo.	4
Figura 2. Grafico para la denominación de los suelos según su Textura.	8
Figura 3. Carencia de Calcio en las plantas.	14
Figura 4. Carencia de Calcio en frutos.	14
Figura 5. Carencia de Magnesio en plantas.	16
Figura 6: Forma molecular del EDTA.	20

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo 1. Resultados del análisis de muestras de suelos Arcilloso por los métodos de Complexometría y Absorción atómica.	73
Anexo 2. Resultados del análisis de muestras de suelos Arenoso-franco por los métodos de Complexometría y Absorción atómica.	74
Anexo 3. Resultados del análisis de muestras de suelos franco por los métodos de Complexometría y Absorción atómica.	76
Anexo 4. Resultados del análisis de muestras de suelos franco Arcilloso por los métodos de Complexometría y Absorción atómica.	78
Anexo 5. Resultados del análisis de muestras de suelos franco Arcillo arenoso por los métodos de Complexometría y Absorción atómica	79
Anexo 6. Resultados del análisis de muestras de suelos arenoso por los métodos de Complexometría y Absorción atómica.	80
Anexo 7. Tabla estadística A.1 La distribución t	81
Anexo 8. Tabla estadística A.2 Valores Críticos de F para una prueba de una cola (P= 0.05)	82
Anexo 9. Tabla estadística A.3 La prueba de rangos y signos de Wilcoxon. Valores críticos para el estadístico a P= 0.05	93

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO COMPARATIVO DE LA DETERMINACIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO INTERCAMBIABLE EN SUELOS, POR LOS MÉTODOS DE ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA Y COMPLEXOMÉTRICO CON EL ACIDO ETILENDIAMINOTETRAACÉTICO*.

AUTOR: VARGAS, Cañas Orlando**

PALABRAS CLAVES: Textura; Complexometría; Espectrofotometría de Absorción Atómica; prueba de rangos y signos Wilcoxon; prueba t por parejas; prueba F a una cola.

DESCRIPCIÓN:

El análisis Físicoquímico de Calcio y Magnesio en suelos, se debe a que el Calcio estimula el desarrollo de las raíces y hojas en las plantas y forma compuestos en las paredes celulares fortaleciendo la estructura de la planta. Además ayuda a reducir los Nitratos en los tejidos de las plantas, activa numerosos sistemas enzimáticos, neutraliza los ácidos orgánicos. En cuanto al Magnesio, se puede decir que es un constituyente de la que clorofila de manera que está involucrado activamente en el proceso de fotosíntesis, ayuda al metabolismo de los fosfatos, respiración de la planta e interviene en los sistemas enzimáticos.

Con la realización de este proyecto se busca efectuar un análisis estadístico de la eficiencia de los métodos de Espectrofotometría de Absorción Atómica y Complexométrico con el ácido etilendiaminotetraacético en la determinación de Calcio y Magnesio intercambiable en suelos, teniendo en cuenta la textura de cada suelo.

Las pruebas aplicadas para el análisis de resultados fueron: prueba de rangos y signos Wilcoxon; prueba t por parejas; prueba F a una cola.

De acuerdo a los resultados de estas pruebas la hipótesis nula se acepta siempre y cuando no haya valores significativamente diferentes entre las concentraciones medias de calcio y magnesio determinadas por los dos métodos.

Por otra parte, mediante el análisis comparativo de los dos métodos analíticos, se concluyó que cualquiera de los dos métodos es eficiente, por lo tanto en economía preferiblemente se utilizaría el Complexométrico.

* Tesis

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Jaime H. Camargo H.

SUMMARY

TITLE: COMPARATIVE STUDY OF DETERMINATION OF INTERCHANGEABLE CALCIUM AND MAGNESIUM IN SOILS, BY THE METHODS OF SPECTROPHOTOMETRY OF ATOMIC ABSORPTION AND COMPLEXOMETRIC WITH ETHYLENEDIAMINETETRAACETIC ACID *

AUTHOR: VARGAS, Cañas Orlando **

KEYWORDS: Texture; Complexometry; spectrophotometry of Atomic Absorption; Wilcoxon ranks and signs test; Paired t test; test F to a queue.

DESCRIPTION:

The Physiochemical analysis of Calcium and Magnesium in soils, it is due to that Calcium stimulates the development of the roots and leaves in the plants and forms composites in the cell walls fortifying the structure of the plant. Besides, it helps to reduce the Nitrates in the tissues of the plants, it activates numerous enzymatic systems, neutralizes the organic acids. About Magnesium, we can say that it is a component of chlorophyll so that is involved actively in the process of photosynthesis. It helps metabolism of the phosphates, respiration of the plant and intervenes in the enzymatic systems.

With the execution of this project is sought to perform a statistical analysis of the efficiency of the methods of spectrophotometry of Atomic Absorption and Complexometric with ethylenediaminetetraacetic acid into determine interchangeable Calcium and Magnesium in soils, keeping in mind the texture of each soil.

The tests applied for the analysis of results were: Wilcoxon ranks and signs test; Paired t test, test F to a queue. According to the results of these tests, the null hypothesis is accepted whenever there be not significantly different values between the average concentrations of Calcium and Magnesium determined by the two methods

On the other hand, by means of the comparative analysis of the two analytic methods, was concluded that any of the two methods is efficient, therefore in economy preferably the Complexometric would be utilized.

* Sciences

** School Faculty thesis of Química. Director Jaime H. Camargo H.

INTRODUCCIÓN

El suelo desde el punto de vista agrícola se puede entender como el medio en cual crecen los cultivos.

El desarrollo de las plantas a través de las raíces está íntimamente relacionado con la fertilidad; porque esta toma del suelo los elementos que requieren para su crecimiento y producción de frutos.

Existen muchos factores que afectan el crecimiento de las cosechas tales como el aire, temperatura, luz, drenaje, agua, las características fisicoquímicas de los suelos; pero ocupa un lugar importante la disponibilidad de los nutrientes en el suelo que están constituidos por nitrógeno, fósforo y potasio que se consideran elementos primarios porque los utiliza la planta en mayores cantidades. El calcio, magnesio y azufre se denominan elementos secundarios y las plantas lo requieren en cantidades moderadas; hay otro grupo de elementos como el manganeso, hierro, boro, zinc, cobre, molibdeno y cloro son llamados micronutrientes porque las plantas los requieren en mínima cantidad.(Salisbury y Ross, 1994, 124)³.

El análisis fisicoquímico de los suelos diagnostica la fertilidad en un momento dado, para determinar los correctivos y tipos de fertilización que se deben aplicar; para fomentar las buenas prácticas agrícolas y mejorar la productividad y rentabilidad. (MATEO J, 1996, 138).²³

El análisis Fisicoquímico de Calcio y Magnesio en suelos, se debe a que el Calcio estimula el desarrollo de las raíces y hojas en las plantas y forma compuestos en las paredes celulares fortaleciendo la estructura de la planta. Además ayuda a reducir los Nitratos en los tejidos de las plantas, activa

numerosos sistemas enzimáticos, neutraliza los ácidos orgánicos. En cuanto al Magnesio, se puede decir que es un constituyente de la que clorofila de manera que está involucrado activamente en el proceso de fotosíntesis, ayuda al metabolismo de los fosfatos, respiración de la planta e interviene en los sistemas enzimáticos.

En el presente trabajo se comparan las técnicas de espectroscopia de Absorción Atómica y Volumétrica de valoración con el ácido etilendiaminotetraacético de Calcio y Magnesio intercambiable en suelos de diferente textura.

1. FUNDAMENTO TEORICO

1.1 SUELO

Es la capa superior de la corteza terrestre con características especiales, es el hábitat donde se desarrollan las raíces de las plantas, y de allí sacan su medio de vida.

La corteza terrestre esta formada por rocas de distintas clases, estas se descomponen y desmoronan por acción del aire, del calor, del frío, de la lluvia y la sequía dando lugar a la formación de suelos.

La parte superior de los suelos se mezcla con residuos de plantas y de algunos animales como lombrices, formando la capa vegetal, llamada también capa arable.

Es tan lenta la formación de los suelos, que para formarse una pequeña capa de suelo se necesitan muchísimos años.

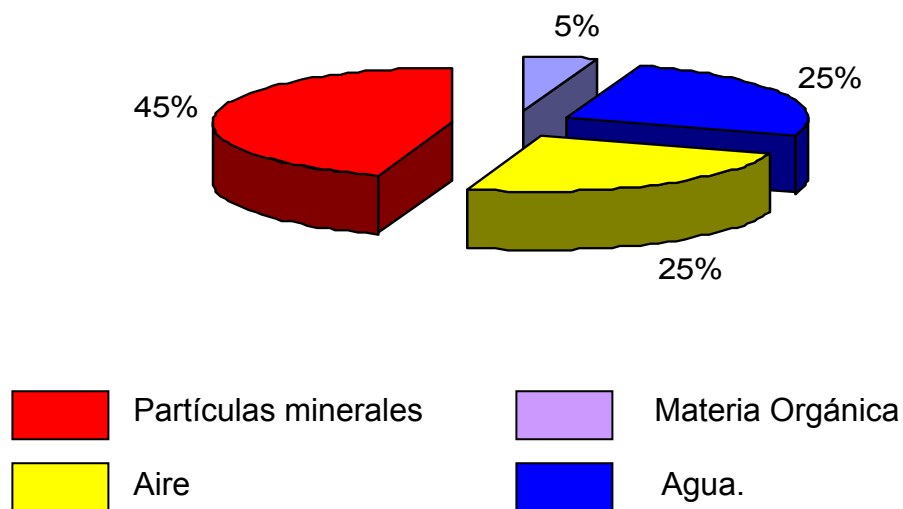
Los suelos se componen de cuatro componentes: materiales minerales, agua, aire y materia orgánica, y se encuentran tan íntimamente mezclados que su separación es muy difícil.

El material mineral es el que más abunda, no así la materia orgánica. El contenido de aire y de agua es más o menos proporcional.

Los espacios no sólidos o poros del suelo están ocupados por el agua o por el aire en forma recíproca; esto es cuando el uno aumenta el otro decrece y viceversa. Se debe mantener un equilibrio óptimo a fin de obtener un buen desarrollo vegetal.

Las sustancias sólidas, son los residuos de plantas, animales vivos o muertos (materia orgánica) y los minerales que proceden de la desintegración y descomposición de las rocas (materia Inorgánica). En el agua se disuelven los minerales del suelo para que las raíces de las plantas puedan tomarlos. En promedio un suelo debe contener:

Figura 1. Composición Física del Suelo



La mayor parte de los nutrientes existen en materiales minerales y orgánicos y como tales son insolubles o inaprovechables por las plantas. Los nutrientes se vuelven disponibles a través de la intemperización de minerales y la descomposición de la materia orgánica. En realidad es muy raro aquel suelo que sea capaz de abastecer todos los elementos esenciales durante largos periodos, en cantidades necesarias para producir altos rendimientos.

La proporción de nutrientes es también importante. El exceso de un nutriente en forma aprovechable, puede causar la deficiencia del otro elemento. Esto queda ilustrado por el hecho de que las deficiencias de Potasio algunas

veces son causadas por el alto nivel de Calcio o Magnesio solubles, los que interfieren con la absorción de potasio. A este respecto es interesante que no todas las plantas bajo las mismas condiciones reaccionan en la misma forma; mientras una deficiencia del potasio ocurra en un cultivo, sobre algún otro, no habrá efecto perjudicial.

Los nutrientes son absorbidos de la solución del suelo o de las superficies de los coloides como cationes y aniones. Los cationes están cargados positivamente; los aniones tienen carga negativa. En el cuadro 1 se presentan seis elementos esenciales con sus símbolos químicos y en las formas que son absorbidos comúnmente por las raíces de las plantas.

Cuadro 1. Símbolos químicos y formas iónicas comunes de los Macroelementos esenciales absorbidos por las raíces de las Plantas.

NUTRIENTE	SÍMBOLO QUÍMICO	FORMAS IONICAS COMÚNMENTE ABSORBIDAS POR LAS PLANTAS
Nitrógeno	N	NO_3^- , NH_4^+ ,
Fósforo	P	H_2PO_4^- , HPO_4^{-2} ,
Potasio	K	K^+
Calcio	Ca	Ca^{+2}
Magnesio	Mg	Mg^{+2}
Azufre	S	SO_4^{-2}

Fuente: LOPEZ R, 1990, 20

1.1.1 El suelo como un medio para el crecimiento de las plantas. El suelo influye en nuestra vida en muchas formas. Es importante para jardines, como material de cimentación para estructuras de ingeniería, para eliminación del agua de drenaje y para lugares de recreo. Algunos suelos fuertemente intemperizados en los trópicos húmedos son ricos en hierro o aluminio y son explotados como fuentes de minerales. Sin embargo, desde que comenzó la revolución agrícola, el interés primario del hombre en el suelo se ha centrado sobre su potencialidad para producir las plantas que lo abastecen de alimento, fibras y productos forestales.

1.1.2 Determinación de la textura y estructura del suelo. La textura de suelo está determinada por la cantidad de arena, limo y arcilla contenidos en el suelo.

- Un suelo con alto contenido de arena se clasifica, en cuanto a textura, como arenoso.
- Cuando se encuentran pequeñas cantidades de limo o arcilla el suelo se denomina areno franco
- Cuando la arena, la arcilla y el limo contribuyen en partes iguales es llamado franco o marga. Entre los 12 tipos de suelos se encuentra: arena, areno franco, franco arenoso, franco limosos, limo franco areno arcilloso, franco arcilloso limoso, franco arcilloso, arcillo arenoso, arcillo limoso y arcilla.

Tanto la textura como la estructura del suelo influyen en la cantidad de aire y agua que las plantas en crecimiento pueden retener, El tamaño de las partículas es importante por dos razones:

- Las partículas de arcilla que son pequeñas encajan entre si, en forma mucho más exacta que las partículas de arena que son más grandes.

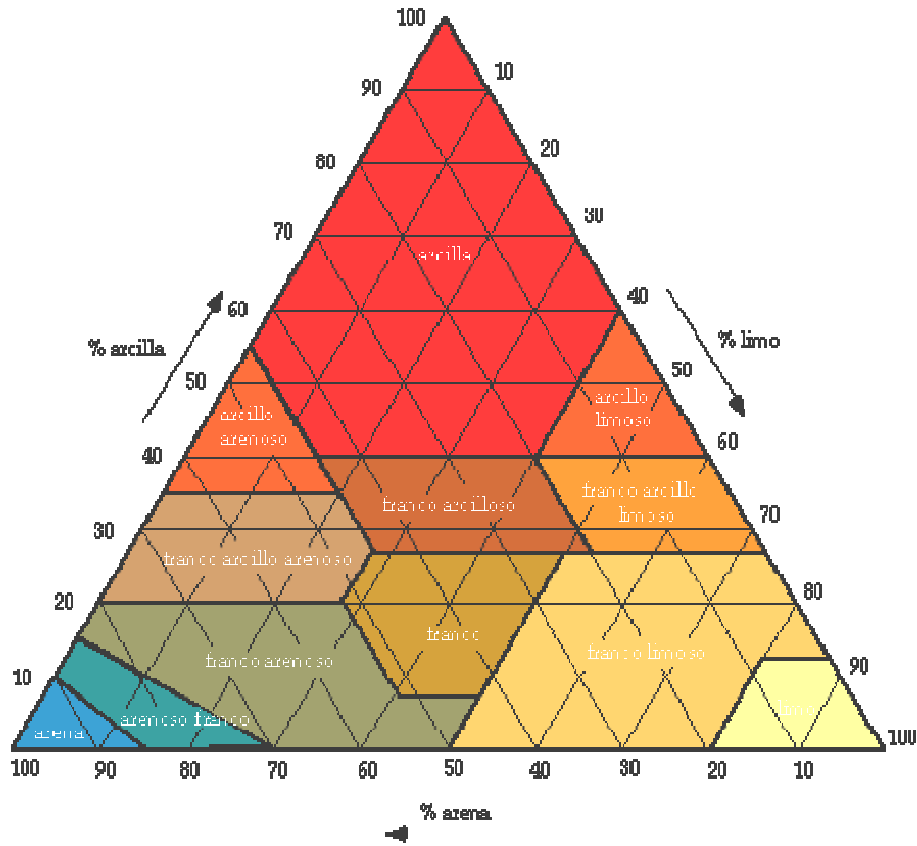
Esto significa que tanto para el aire como para el agua, las porosas serán pequeños.

- Las partículas pequeñas tienen mayor área de superficie alrededor de 25 veces mayor que la partícula más pequeña de arena.
- A medida que aumenta el área de superficie, también aumenta la cantidad de agua retenida.

La proporción de arena, limo y arcilla determinará la clase de suelo. La combinación de estos materiales nos da los diversos tipos de suelos (Orozco Luna F., 1998, 16)²:

- Arcilloso: 60% de arcilla, 20% de arena y 20% de limo.
- Franco arcilloso: 40% de arcilla, 30% de arena y 30% de limo.
- Franco: 20% de arcilla, 40% de limo y 40% de arena.
- Franco arenoso: 15% de arcilla, 20% de limo y 65% de arena.
- Arenoso: 5% de arcilla, 5% de limo y 90% de arena.
- Franco limoso: 15% de arcilla, 20% de arena y 65% de limo.
- Limoso: 10% de arcilla, 5% de arena y 85% de limo.

Figura 2. Gráfico para la denominación de los suelos según su textura.



Fuente: http://www.pr.nrcs.usda.gov/technical/images/textura1_small.gif

Cuando tenemos que analizar un corto número de parámetros lo más sencillo es recurrir a algún tipo de representación gráfica, de modo que queden delimitadas una serie de posiciones definidas. En el caso de la granulometría del suelo se recurre a una representación triangular, por ser tres los parámetros fundamentales.

En cada lado del triángulo, de la figura 2, se sitúa una de las fracciones, cuyo valor cero corresponde al 100 de la anterior y su 100 con el cero de la siguiente, siempre según el movimiento de las agujas del reloj. Cada muestra de suelo viene definida por un punto del interior del triángulo, dicho punto se

obtiene trazando una paralela al lado anterior desde la escala que señala el contenido en la correspondiente fracción; con solo dos líneas queda definido el punto representativo, porque la tercera componente es función de las primeras al tener que ser 100 la suma de todas ellas.

El triángulo se divide en una serie de áreas que corresponden a las diversas clases texturas, que representan grupos de texturas con aptitudes o propiedades análogas. Las clases suelen asociarse en cuatro grupos principales que corresponden a las texturas arcillosas, limosas, arenosas y francas o equilibradas; según exista un componente dominante o una proporción adecuada de todos ellos.

Cada fracción tiene un comportamiento diferente, pero su incidencia en el conjunto no es la que cabría esperar de su proporción, sino que algunas tienen mas carácter o peso que las restantes; así observamos que una textura es arcillosa cuando el contenido en ese componente supera el 40% o el 35% si se dan otras circunstancias, mientras que para considerar el carácter arenoso se requiere como mínimo un 70% de arena o un 80% de limo para otorgar este carácter a la muestra. La actividad de la arcilla es mucho mayor que la de las otras fracciones y pequeños contenidos se hacen notar de inmediato.

Por otra parte, en las texturas arenosas al ser muy variada esta fracción, se añade un calificativo según el tamaño de arena que predomine, incluso en la textura franco-arenosa. La arena crea una gran porosidad con huecos de gran tamaño, que favorece la aireación y facilita la circulación del agua, por el contrario no es capaz de retener ni a ésta ni a los nutrientes iónicos, para lo que se necesita la presencia de algún coloide. Para el equilibrio del suelo no importa tanto el contenido de arena como su relación con la arcilla, así cuando ésta supera el valor de tres comienza a mostrar sus desfavorables

efectos. En horizontes superficiales con bajos contenidos en materia orgánica, que pueden estimarse en el uno por ciento, se mantiene la actividad biológica en un grado aceptable.

El limo provoca impermeabilidad y mala aireación, no tiene carácter coloidal y no forma agregados estructurales, además sus partículas son suficientemente finas para tupidar los huecos dejados por las mayores. Si esto fuera poco su capacidad para retener agua e iones es muy baja. Como en el caso de la arena interesa conocer su relación con la arcilla porque influye sobre la estructura.

La arcilla pone el contrapunto a las otras dos fracciones, aunque su exceso, que podemos cifrar en el 30%, llega a ser perjudicial.

El mantenimiento de la actividad biológica en los horizontes superficiales ricos en arcilla requiere un contenido en materia orgánica siquiera del dos por ciento; es éste componente el que puede atenuar los defectos del exceso de arcilla, de esta forma se estima que es conveniente que la materia orgánica alcance un mínimo del 15% del contenido en arcilla (GARCIA, 24-26)⁷.

Texturas arcillosas.

- Las diferentes clases de texturas se caracterizan por el influjo de las fracciones que las componen.
- De este modo las texturas arcillosas dan suelos plásticos y difíciles de trabajar que se conocen como suelos pesados o fuertes.
- Retienen gran cantidad de agua y de nutrientes iónicos, debido al predominio de la microporosidad, en el primer caso, y a su elevada capacidad de intercambio iónico, mayor o menor según el tipo de arcilla.

Texturas arenosas.

- La textura arenosa es la contrapuesta a la arcillosa, que acabamos de considerar.
- Cuando en superficie hay una textura arenosa, los suelos se conocen como ligeros, dada su escasa plasticidad y su baja dureza, que los hace muy fáciles de trabajar.

Texturas limosas.

- Cuando tenemos una textura limosa, estamos en la peor de las situaciones, el limo carece de propiedades coloidales formadoras de estructura y son suelos que se apelmazan con facilidad impidiendo la aireación y la circulación del agua.

Texturas francas.

Es aquella en la que existe un equilibrio entre los tres componentes granulométricos: arena, limo y arcilla. Este equilibrio no es sinónimo de igualdad, ya que un suelo con un 33% de arena, limo y arcilla puede considerarse arcilloso (la arcilla contribuye más que cualquier otra fracción a las propiedades físicas y químicas de un suelo). Más bien, el equilibrio significa que la muestra no tiene características dominantes de suelo arenoso, ni limoso, ni arcilloso (GARCIA, 27-28)7.

1.2 CALCIO

Existe como componente de los minerales complejos del suelo: feldespatos, hornablenda, calcita y dolomita. Su solubilidad depende de la complejidad de los minerales presentes en el suelo y de la intensidad de la meteorización.

Una pequeña cantidad de Calcio presente en el suelo, es retenida en la superficie de los coloides como cationes adsorbidos. Estos cationes son fácilmente liberados de la solución del suelo por intercambios de otros cationes; de tal forma que una gran cantidad de Calcio se vuelve móvil por este tipo de reacción, esto tiene una relación directa con la nutrición.

En contraste con el Nitrógeno, el contenido de Calcio en las plantas es relativamente bajo; por lo tanto, su pérdida por la remoción de los cultivos, es relativamente pequeña. No obstante lo anterior, la importancia del Calcio radica en los efectos que produce en las propiedades químicas del suelo (LOPEZ R, 9)²⁰.

1.2.1 El calcio en la nutrición mineral de las plantas. El calcio, con número atómico 20, es un elemento que pertenece al grupo de los alcalinotérreos y que en soluciones acuosas se encuentra normalmente en forma de catión divalente (Ca^{2+}). En células vegetales el Ca^{2+} se encuentra principalmente bien asociado a estructuras en la pared celular o bien almacenado en el sistema de endomembranas. En cambio, los niveles de Ca^{2+} libre en el citoplasma son muy bajos, manteniéndose entre 0.2 mM y 0.3 mM (Allen NS, Bennett MN, Cox DN, Shipley A, 2000, 107)⁴, gracias a la baja permeabilidad que presentan las membranas al Ca^{2+} , así como a la presencia de transportadores específicos que lo almacenan en el retículo endoplasmático, cloroplastos y vacuola.

Esta concentración de Ca^{2+} tan reducida en el citoplasma, aunque para la planta supone un moderado gasto energético, es necesario por varias razones, como la de prevenir la precipitación del Ca^{2+} con los iones fosfato y evitar la competición con Mg^{2+} por sitios de unión en ciertas enzimas, como la ADN polimerasa. Además, las células eucariotas han aprovechado este control sobre los niveles de Ca^{2+} para su uso como mensajero secundario en

los sistemas de transducción de señales, al ser capaces de detectar pequeñas modificaciones en la concentración de Ca^{2+} citoplasmático (Rudd J.J. y Franklin-Tong V.E., 2001)⁵.

Considerado como macronutriente para las plantas, el contenido en Ca^{2+} en las mismas varía entre el 0.1 y el 5% del peso seco dependiendo de las condiciones de crecimiento, especie y órgano. Además, para mantener un crecimiento óptimo, las plantas monocotiledóneas requieren menos Ca^{2+} que las dicotiledóneas.

Aparte de los requerimientos propios de cada tejido, dependiendo de la concentración de otros cationes (metales pesados, aluminio, cloruro de sodio, protones...) en la solución nutritiva, se puede necesitar un aporte extra de Ca^{2+} . Esto es debido a que el Ca^{2+} es fácilmente desplazado por otros cationes en la pared, debilitando su estructura. En cambio, en presencia de concentraciones elevadas de Ca^{2+} , se produce una acumulación del nutriente en las hojas, pero no en frutos y tubérculos. Para restringir el acceso del Ca^{2+} a estos órganos la planta ha desarrollado varios sistemas que bien mantienen un nivel de Ca^{2+} reducido en el floema, o bien precipitan el Ca^{2+} con oxalato en los tubos cribosos o en la cubierta de la semilla (Loneragan J.F. 1998)⁶.

1.2.2 Carencia de calcio en las plantas. La deficiencia de Calcio es menos frecuente que otras. Suele ser difícil distinguir los síntomas de deficiencia real de Calcio de los que provocan otras carencias, frecuentes en suelo ácido, como la deficiencia de Magnesio, de Potasio, de Fósforo, de Molibdeno, y efectos tóxicos por exceso de Manganeso y Aluminio. Aunque los síntomas varían entre especies, generalmente se observará necrosis de los ápices y de las puntas de hojas jóvenes además de algún tipo de deformación de las hojas, generalmente en gancho hacia abajo cuyos bordes se encorvan hacia

la cara inferior o adoptan una apariencia dentada y, a menudo, clorosis en el nuevo crecimiento.

Figura 3. Carencia de Calcio en las plantas.



Fuente: www.infojardin.com/articulos/carencias-nutrientes-minerales.htm

Figura 4. Carencia de Calcio en frutos.



Fuente: www.infojardin.com/articulos/carencias-nutrientes-minerales.htm

1.3 MAGNESIO

Este elemento está en el suelo casi en la misma condición que el calcio, su movimiento es más o menos parecido. Es adsorbido en la forma de ión Mg^{++} . Es importante en el desarrollo normal de las plantas ya que forma parte de la clorofila. Su importancia es evidente ya que la ausencia de clorofila impediría a las plantas verdes autótrofas llevar a cabo la fotosíntesis. Una deficiencia de este elemento se manifiesta primero en las hojas más bajas en muchas especies, la deficiencia muestra como una clorosis entre los nervios de las hojas, en la cual solamente los nervios permanecen verdes. En estado más avanzado el tejido de las hojas se vuelve uniformemente amarillo pálido, luego marrón necrótico.

En otras especies (como el algodón), las hojas inferiores pueden tomar una coloración rojiza púrpura con una gradual coloración marrón y una necrosis final.

Cuando se presentan deficiencias de magnesio, las hojas muestran su color normal junto a los nervios; entre éstos aparece una coloración verde amarillenta (Loneragan J.F. 1998)⁶.

1.3.1 Carencia de magnesio en las plantas. En hojas viejas, un color amarillento tanto entre los nervios como en los bordes, siendo las hojas de abajo las más afectadas (si fuera en hojas nuevas, habría que pensar en Hierro, Manganeso, etc.), menos un triángulo verde que queda en la base. Más tarde, también afecta a las hojas jóvenes. Finalmente, caída de hojas (LOPEZ R. 1990)²⁰.

Figura 5. Carencia de Magnesio en plantas



Fuente: www.infojardin.com/articulos/carencias-nutrientes-minerales.htm

1.4 FORMA Y CANTIDAD DE CALCIO Y MAGNESIO EN LOS SUELOS

El Calcio y el Magnesio existen en muchas formas en los suelos. Pueden estar en forma intercambiable en el complejo coloidal o en forma soluble en la solución del suelo, como nitratos, bicarbonatos, cloruros o sulfatos. En regiones áridas se encuentran en gran proporción en la forma de carbonatos y en los suelos ácidos bajo determinadas condiciones, en la forma de sulfatos, especialmente el calcio.

En el suelo el Calcio puede existir en muchas formas, pero para fines de nutrición de las plantas las formas principales son el Calcio en la solución del suelo, el Calcio intercambiable y el Calcio activo.

Los principales materiales que contienen Calcio, son los feldespatos como la anordita ($\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$). También contiene Calcio, los piroxenos, anfíboles y apatitas. El Magnesio de los suelos se origina de la descomposición de las

rocas que contienen minerales, tales como la biotita, la serpentina y la olivina. La dolomita es un mineral que contiene carbonatos de calcio (CaCO_3) y de magnesio (MgCO_3), en diferentes proporciones.

El Magnesio constituye aproximadamente el 1.93 por ciento de la corteza terrestre. Los límites son demasiado amplios; van desde menos de 1% en los suelos arenosos de regiones húmedas hasta estos porcentajes en los suelos de textura fina, en los suelos de regiones áridas o semiáridas, formados a partir de materia parental con alto contenido de Magnesio.

El contenido de Magnesio total de los suelos no calcáreos varía entre 0.1 y 1 por ciento. En los suelos calcáreos se encuentra Magnesio nativo en forma de dolomita (CaCO_3 , MgCO_3) y magnesita (MgCO_3) aumentando su contenido de MgO total hasta 2 y 3 por ciento. En algunos suelos alcalinos de zonas desérticas y semidesérticas ocurren acumulaciones de sulfato de magnesio (MgSO_4).

Los suelos varían ampliamente en el contenido de Calcio. En suelos libres de CaCO_3 , se han encontrado contenidos que varían desde 0,088 por ciento hasta un poco más de 2%. En suelos calcáreos varían desde menos de 1 % a 25 %. Los suelos arenosos de regiones húmedas son frecuentemente bajos en Calcio total (MILLAR G, 27-37)⁸.

1.5 DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una medida aproximada de las cargas negativas de los coloides del suelo que permite conocer la capacidad de un suelo para adsorber, retener y tener a disposición de las plantas cierta cantidad de bases (Ca, Mg).

La capacidad de intercambio catiónico se expresa por el número de sitios de adsorción de cationes por unidad de peso de suelo; está afectada principalmente por el contenido y clase de arcilla y por el porcentaje de materia orgánica.

Hay varios métodos analíticos para determinar la capacidad de intercambio catiónico, difieren en combinación de pretratamientos, cationes, reemplazantes, procedimientos de lavado y técnicas para determinar los iones.

Unas de las técnicas para la determinación de calcio y magnesio intercambiable es la Absorción Atómica y por valoración con el ácido Etilendiaminotetraacético.

1.6 ABSORCION ATOMICA

La Absorción Atómica es una técnica que se ha desarrollado con rapidez y estudia en detalle los factores que afectan la absorción, en esta técnica la solución de la muestra se aspira a la flama, el elemento debe convertirse al estado de vapor atómico. La mayoría de los átomos de la flama permanecen en estado basal o éstos son los que se miden en absorción atómica. Como indica el nombre, se mide la cantidad de radiación de una fuente que es absorbida por los átomos.

La absorción sigue la ley de Beer. Es decir, la absorbancia es directamente proporcional a la longitud de la trayectoria en la flama y a la concentración de vapor atómico en la flama. La concentración de vapor atómico es directamente proporcional a la concentración de sustancia analizada en la solución que se aspira. El procedimiento consiste en preparar una curva de calibración de concentración de la solución versus absorbancia.

En la absorción atómica se mide la diferencia entre cero y una señal pequeña pero finita, y por tanto, la sensibilidad está limitada por la sensibilidad y estabilidad del detector y la estabilidad (nivel del ruido) del sistema de aspiración de flama.

Los requisitos para la espectrofotometría de absorción atómica son una fuente de luz, una celda (la flama), un monocromador y un detector. La flama se coloca entre la fuente y el monocromador.

- La fuente que se emplea con más frecuencia es una lámpara de cátodo hueco. Es una fuente de línea fina que emite longitudes de onda específica (esencialmente monocromáticas).
- Existen dos tipos de quemadores aspiradores que se emplean en la absorción atómica. El primero es el quemador de consumo total es llamado así porque toda la muestra aspirada entra en la flama. Los gases combustibles y oxidantes (soporte) se mezclan y se queman en la punta del quemador. La mezcla es absorbida hacia la flama por el efecto Venturi, del gas de soporte. El gas crea un vacío parcial por encima del capilar, que hace que la muestra ascienda por dicho capilar. Este es el proceso común de *atomización*. El segundo tipo de quemador es el quemador con cámara de premezclado que en ciertos casos se llama quemador de flujo laminar. Los gases de soporte y combustible se mezclan en una cámara antes de entrar a la cabeza del quemador (a través de una rendija) en donde se queman.

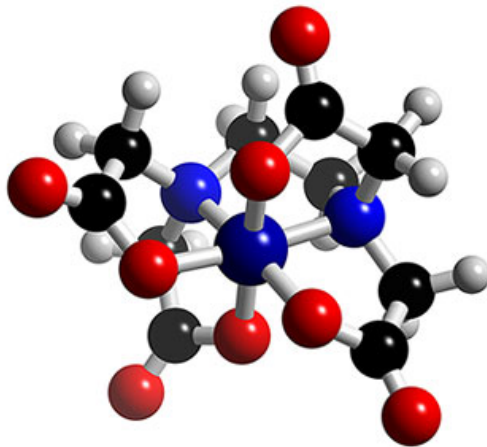
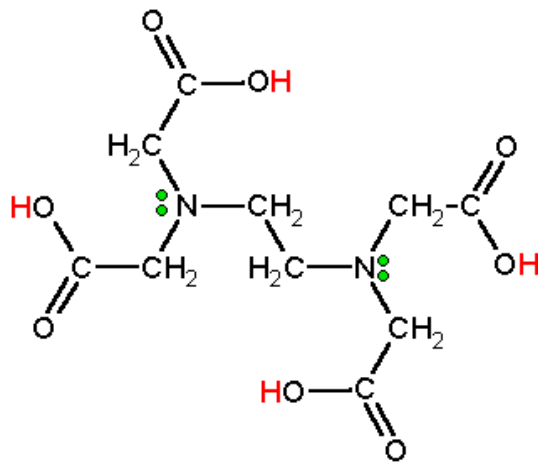
1.7 VALORACION CON EL ACIDO ETILENDIAMINOTETRAACETICO.

El ácido etilendiamintetracético (EDTA), es un agente quelante de gran utilidad. Un agente quelante es un tipo de agente orgánico que tiene dos o

más grupos capaces de formar complejos con un ion metálico. El complejo que se forma se llama quelato. El agente quelante es el ligando.

La titulación con el agente quelante se llama titulación quelométrica y es un tipo de titulación complejométrica. La fórmula del EDTA es:

Figura 6: Forma molecular del EDTA



Fuente: www.chm.bris.ac.uk/motm/edta/EDTA.gif

Cada uno de los nitrógenos y cada uno de los cuatro grupos carbonilo tienen una pareja de electrones capaces de formar complejos con los iones metálicos.

1.8 ESTADÍSTICA PARA ANÁLISIS QUÍMICO

1.8.1 Pruebas de Significación. Una de las propiedades más importantes de un método analítico es que se encuentre libre de errores sistemáticos, es decir, el valor dado para la cantidad de analito debería ser el valor verdadero. Esta propiedad se puede comprobar al aplicar el método a una muestra estándar que contenga una cantidad conocida de analito. Sin embargo, los errores aleatorios no permiten que la cantidad medida sea exactamente igual a la cantidad conocida incluso aunque no hubiera error sistemático. Para decidir si la diferencia entre la cantidad medida y la cantidad conocida se puede justificar por estos errores aleatorios, puede aplicarse una prueba estadística que se denomina prueba de significación. Como su nombre lo indica, esta aproximación prueba si son significativas las diferencias entre los dos resultados, o si se pueden justificar sólo por variaciones aleatorias (MILLER J, 40)¹⁶.

1.8.2 Comparación de una media experimental con un valor conocido. Al realizar una prueba de significación comprobamos la veracidad de una hipótesis denominada hipótesis nula (un método no se encuentra sujeto a errores sistemáticos). El término nulo se utiliza para indicar que no hay más diferencia, entre lo observado y el valor conocido, que la que puede atribuirse a la variación aleatoria.

Suponiendo que esta hipótesis nula es verdadera, se puede utilizar la teoría estadística para calcular la probabilidad de que la diferencia observada entre

la media muestral, \bar{x} , y el verdadero valor, μ , se deba solamente a un error aleatorio.

Cuando más pequeña sea la probabilidad de que la diferencia observada ocurra por azar, menos probable será que la hipótesis nula sea verdadera.

Por lo regular, la hipótesis nula se rechaza cuando la probabilidad de que la diferencia observada ocurra por azar es menor que 1 de cada 20 veces (es decir, 0,05 ó 5%), y en este caso se dice que la diferencia es significativa al nivel de 0.05 (o 5%). Si utilizamos este nivel de significación rechazamos en promedio la hipótesis nula, cuando sea de hecho verdadera, una de cada veinte veces. Para estar mas seguros de que se toma la decisión adecuada, se utiliza un nivel de significación más pequeño, por lo regular 0.01 ó 0.001 (1% o 0.1%).

Es importante tener en cuenta que si se acepta la hipótesis nula no significa que hayamos probado que sea verdadera, sólo que no hemos demostrado que sea falsa.

Para decidir si la diferencia entre μ y \bar{x} es significativa, utilizamos la ecuación:

$$\mu = \bar{x} \pm \left(\frac{ts}{\sqrt{n}} \right)$$

(donde n es el tamaño muestral) se escribe de otra forma:

$$t = \frac{(\bar{x} - \mu) \sqrt{n}}{s} \quad (1.1)$$

Y se calcula un valor t sustituyendo los resultados experimentales en esta ecuación. Si $|t|$ (es decir, el valor de t sin considerar el signo) es mayor que un cierto valor crítico, entonces se rechaza la hipótesis nula. El valor crítico

de $|t|$ para un nivel de significación concreto se encuentra en la tabla A.1(Anexo 7) (MILLER J, 2002)¹⁶.

1.8.3 Comparación de las medias de dos muestras. Otra forma por la que los resultados de un método analítico nuevo pueden comprobarse es por comparación de los resultados utilizando un segundo método (quizás un método de referencia). En este caso tenemos dos medias muestrales \bar{x}_1 y \bar{x}_2 . Si tomamos como hipótesis nula que los dos métodos dan el mismo resultado, necesitamos comprobar si $(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)$ difiere en forma significativa de cero. Si las dos muestras tienen desviaciones estándar que no sean significativamente diferentes, se puede calcular una estimación conjunta de la desviación estándar a partir de las dos desviaciones estándar individuales s_1 y s_2 utilizando la ecuación:

$$s^2 = \left\{ (n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2 \right\} / (n_1 + n_2 - 2) \quad (1.2)$$

Se puede demostrar que entonces t está dado por:

$$t = (\bar{x}_1 - \bar{x}_2) / s \sqrt{(1/n_1 + 1/n_2)} \quad (1.3)$$

Donde t tiene $n_1 + n_2 - 2$ grados de libertad.

1.8.4 La prueba t por parejas . Con frecuencia ocurre que deben compararse dos métodos de análisis por medio del estudio de muestras que contienen, de manera sustancial, diferentes cantidades de analito, como se ilustra en el siguiente ejemplo:

El siguiente cuadro proporciona la concentración de plomo ($\mu\text{g/L}$) determinado por dos métodos diferentes para cada una de las cuatro muestras:

Cuadro 2. Concentración de plomo ($\mu\text{g/L}$) determinado por dos métodos diferentes

Muestras	Oxidación	Extracción
	húmeda	directa
1	71	76
2	61	68
3	50	48
4	60	57

Fuente: MILLER, JANE C

¿Los métodos proporcionaron valores para las concentraciones medias de plomo que difieren significativamente?

La prueba para comparar dos medias (véase la Sec. 1.8.3) no es apropiada en este caso, ya que cualquier variación debida al método se verá afectada por causa de las diferencias entre las muestras comparadas. Se resuelve esta dificultad al observar la diferencia entre cada par de resultados dados por dos métodos. Si adoptamos la hipótesis nula de que no existen diferencias significativas en las concentraciones dadas por los dos métodos, se puede probar si la media de las diferencias difiere significativamente de cero.

Para los pares de valores anteriores las diferencias son -5,-7,2 y 3. La media de las diferencias, \bar{x}_d , es -1.75 y la desviación estándar de las diferencias, s_d , es 4.99. Puesto que $\mu_d = 0$, la ecuación (1.1) para calcular t se transforma en:

$$t = \bar{x}_d \sqrt{n / s_d} \quad (1.4)$$

Donde t tiene (n-1) grados de libertad. Si se sustituye en la ecuación (1.4) resulta un valor de $t=-0.7$. El valor crítico de $|t|$ es 3.18 (P=0.05) y puesto que el valor calculado de $|t|$ es menor que éste, se acepta la hipótesis: el método no da valores significativamente diferentes para las concentraciones medias de plomo (MILLER J, 44)¹⁶.

1.8.5 Las pruebas de una y dos colas. En las "pruebas bilaterales o de dos colas". Se comparan dos muestras para saber si difieren entre sí, sin preguntarse cuál de ellas tiene mayor estadístico. Si se pretende evaluar qué muestra tiene el estadístico mayor (sesgo positivo) se realiza una "**prueba unilateral o de una cola**". Para un tamaño "n" determinado y un nivel de probabilidad concreto, los valores críticos de ambas pruebas difieren. Suponiendo una población simétrica, la probabilidad de la prueba unilateral es la mitad de la probabilidad de la prueba bilateral. Por ello, para encontrar el valor adecuado para una significación del 95% (P=0.05) en una prueba de una cola, se busca en la columna de P=0.1 de la tabla de pruebas bilaterales A.1 (Anexo 7).

La decisión de utilizar una prueba de una o dos colas, depende del grado de conocimiento del sesgo positivo o negativo que se tenga a priori. Nunca debe decidirse después de realizar el experimento, pues la decisión está influenciada por los resultados (MILLER J, 46)¹⁶.

1.8.6 La prueba F para la comparación de desviaciones estándar. En la prueba F se considera la razón de las dos varianzas muestrales, es decir, la razón de los cuadrados de las desviaciones estándar. La cantidad calculada (F) esta dada por:

$$F = s_1^2 / s_2^2 \quad (1.5)$$

y se disponen los valores s_1^2 y s_2^2 en la expresión anterior, de manera que F sea siempre ≥ 1 . La hipótesis nula adoptada es que las poblaciones de donde se toman las muestras sean normales, y que sean iguales las varianzas de las poblaciones. Si la hipótesis nula es verdadera, entonces la razón de varianzas debería estar próxima a uno (1). Las diferencias respecto de uno se deben a variaciones aleatorias, pero si la diferencia es demasiado grande no se podrá atribuir a esta causa: si el a valor calculado de F excede un cierto valor (obtenido de las tablas), entonces se rechaza la hipótesis nula. Este valor crítico de F depende del tamaño de las dos muestras, el nivel de significación y del tipo de prueba realizada. Los valores para $P= 0.05$ están dados en las tablas estadísticas (Anexo 8 y 9) (MILLER J, 47)¹⁶.

1.8.7 La prueba de rangos y signos de Wilcoxon. En muchos casos un analista tendrá suficientes razones para creer que sus mediciones se distribuyen simétricamente pero no desea suponer que siguen distribución normal. Este supuesto de datos simétricos, y la consecuencia de que la media y mediana de la población sean iguales, permite desarrollar pruebas de significación más potentes. Wilcoxon contribuyó con importantes avances a este respecto, y su prueba de rangos y signos tiene varias aplicaciones (MILLER J, 49)¹⁶.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El proyecto se llevó a cabo teniendo en cuenta los siguientes experimentos descritos a continuación.

2.1 DETERMINACION DE LA TEXTURA

2.1.1 Método del Hidrómetro. Se basa en la ley de Stokes la cual relaciona la velocidad de sedimentación de las partículas de acuerdo a su tamaño (diámetro) a través de un líquido de densidad y viscosidad conocidas.

- **Preparación de la muestra.**

Al laboratorio de suelos llegan muestras de suelos representativas a las cuales se les siguieron estas operaciones:

- Secado: Tan pronto como las muestras llegaron al laboratorio (1Kg aproximadamente) se extendieron sobre hojas de papel y se secaron en un lugar seco y a la sombra.
- Una vez secas las muestras, se guardó una porción de cada una de ellas en frascos con tapa y rosca.
- Mezclado: La muestra se mezcló por enrollamiento tomando con los dedos dos de las puntas opuestas de la hoja de papel y una de ellas se desplazó diagonalmente a través de la muestra, de modo de que el suelo se volteó hacia el extremo opuesto; luego se volteó en el sentido contrario. Se repitió el procedimiento tomando las otras dos puntas opuestas.

- Cuarteo: Se hizo un cono del material en el centro de una hoja y se dividió en cuartos con ayuda de una espátula. Dos cuartos diagonalmente opuestos se descartaron cuantitativamente.
- Tamizado: Los cuartos que quedaron se trituraron en un mortero y se pasaron por un tamiz No. 10 para obtener las muestras para el análisis químico.
- Almacenamiento: Las muestras obtenidas se pasaron a bolsas de polietileno y se almacenaron en un lugar seco.

- **Análisis de la muestra**

De las bolsas de polietileno se pesaron 25g de cada suelo en unos vasos de plástico debidamente marcados. Estos se pasaron a se los vasos de la batidora y se le adicionaron 450mL de agua más 30mL de pirofosfato de sodio al 8%, se procedió a batir durante 15 minutos cada muestra.

Después se pasó cada muestra a los cilindros de Bouyoucos con ayuda de un frasco lavador y se llevaron a 1130mL con el hidrómetro sumergido.

En el momento de tener todos los cilindros llevados a volumen se procedió a iniciar las determinaciones, así.

- Se agitó durante un minuto exacto cada cilindro y se introdujo el hidrómetro inmediatamente agregándole de 3 a 4 gotas de alcohol amílico y se hizo la lectura a los 40 segundos para determinar arena.
- Después de dos horas se iniciaron nuevamente las lecturas con el hidrómetro para determinar Arcilla.

- Se aplicó la siguiente fórmula para determinar el % de Arena, Limo y arcilla:

$$\% \text{Arena} = 2L - 100$$

$$\% \text{Arcilla} = 2L$$

Donde L es la lectura de cada cilindro.

Para el limo se hizo la diferencia entre Arena y Arcilla.

Después se llevan estos porcentajes (%) al cuadro de clasificación de Textura (Figura 2).

2.2 DETERMINACIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO EN SUELOS SEGÚN SU TEXTURA

2.2.1 Técnica por Complexometría. A la muestra de suelo se le hizo una extracción con una solución de Acetato de Amonio con agitación fuerte.

Una parte del extracto de Acetato de Amonio, se mezcla con Carbamato, Hidróxido de Sodio, Agua destilada y el indicador Murexide y se tituló con solución de EDTA, hasta obtener un viraje de violeta rojizo a púrpura. En otra parte del extracto se valoró el calcio y el magnesio agregando una solución buffer constituida por amoníaco y cloruro de amonio, carbamato y negro de eriocromo T como indicador y se valoró con solución estándar del ácido etilendiaminotetraacético.

- **Preparación de reactivos.**

Los reactivos se prepararon con las siguientes especificaciones:

- 1L de Acetato de Amonio neutro.
- 1L de solución amortiguadora de hidróxido de amonio – Cloruro de amonio.

- 1L de Hidróxido de sodio 6N.
- 100mL de Indicador negro de eriocromo T.
- 200g de Murexide
- 1L de EDTA 0.02N
- 100mL Carbamato

- **Preparación de la muestra.**

Al laboratorio de suelos llegan muestras de suelos representativas a las cuales se les siguieron estas operaciones:

- Secado: Tan pronto como las muestras llegaron al laboratorio (1Kg aproximadamente) se extendieron sobre hojas de papel y se secaron en un lugar seco y a la sombra.
- Una vez secas las muestras, se guardó una porción de cada una de ellas en frascos con tapa y rosca.
- Mezclado: La muestra se mezcló por enrollamiento tomando con los dedos dos de las puntas opuestas de la hoja de papel y una de ellas se desplazó diagonalmente a través de la muestra, de modo de que el suelo se volteó hacia el extremo opuesto; luego se volteó en el sentido contrario. Se repitió el procedimiento tomando las otras dos puntas opuestas.
- Cuarteo: Se hizo un cono del material en el centro de una hoja y se dividió en cuartos con ayuda de una espátula. Dos cuartos diagonalmente opuestos se descartaron cuantitativamente.

- Tamizado: Los cuartos que quedaron se trituraron en un mortero y se pasaron por un tamiz No. 10 para obtener las muestras para el análisis químico.
- Almacenamiento: Las muestras obtenidas se pasaron a bolsas de polietileno y se almacenaron en un lugar seco.

De las bolsas de polietileno se pesaron 2.5g de cada suelo en nos vasos de plástico, seguidamente se le agregaron 25mL de Acetato de Amonio 1N neutro y se dejaron en reposo durante una noche y se procedieron a filtrar.

- **Análisis de la muestra**

En el análisis de la muestra por complexometría se utilizaron dos pasos:

- Titulación de Calcio
- Titulación de Calcio más Magnesio

- **Para analizar Calcio**

En un erlenmeyer de 250mL se tomaron 2mL de alícuota del filtrado y se diluyó con 20mL de agua destilada; después se le agregaron 5 gotas de la solución de carbamato, 5 gotas de hidróxido de sodio 6N y se adicionaron 0,05g de murexide.

Inmediatamente se procedió a titular con EDTA 0.02N utilizando una bureta de 25mL hasta que alcanzó un cambio de color de rosado a púrpura.

- **Para analizar Calcio más magnesio**

En un erlenmeyer de 250mL se tomaron 2mL de alícuota del filtrado y se diluyó con 20mL de agua destilada; después se le agregaron, 1mL de solución de Hidróxido de amonio – cloruro de amonio, 5 gotas de carbamato y se adicionaron 3 gotas de negro de eriocromo T.

Inmediatamente se procedió a titular con EDTA 0.02N utilizando una bureta de 25mL hasta que alcanzó un cambio de color de vino tinto a azul celeste.

2.2.2 Técnica espectrofotométrica de Absorción Atómica. A la extracción con solución de acetato de amonio obtenida, se le agregó Lantano y Agua y se acondicionó el equipo para la determinación de Calcio y Magnesio, y efectuar las lecturas. Los resultados se expresaron en meq/100 g de suelo. Se prepararon los patrones para las correspondientes curvas de calibración por calcio y magnesio y se determinan en el extracto correspondiente a la muestra de suelos.

- **Preparación de reactivos.**

Los reactivos se prepararon con las siguientes especificaciones:

- 1L de Acetato de Amonio neutro.
- 100mL óxido de Lantano al 10%.
- Soluciones patrones de Calcio de 1ppm, 2ppm, 4ppm y 8ppm.
- Soluciones patrones de Magnesio de 1ppm, 2ppm, 4ppm y 8ppm.

- **Preparación de la muestra.**

Se preparó según el numeral 2.2.1

- **Análisis de la muestra**

En un erlenmeyer de 250mL se tomaron 2mL de alícuota del filtrado de cada muestra y se le agregaron 2mL de óxido de Lantano y se diluyó hasta 100mL con agua destilada.

Inmediatamente se procedió a calibrar el espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer 3110 según el Standard Methods y se analizaron las muestras de suelo.

2.2.3 Análisis estadístico. Teniendo en cuenta los métodos de análisis de Calcio y Magnesio del Laboratorio Químico de suelos de la Secretaría de agricultura y Desarrollo Rural de Santander por Absorción Atómica y complexométrico con el ácido etilendiamino tetra acético se obtuvieron concentraciones de calcio y magnesio por estos dos métodos que se clasificaron de acuerdo a la textura de cada suelo.

Con el fin de determinar el método analítico más adecuado y económico de Calcio y Magnesio, se aplicaron principalmente dos pruebas estadísticas a los dos métodos teniendo en cuenta la textura de los suelos:

- La prueba de rangos y signos de Wilcoxon para análisis de datos no paramétricos, empleando tablas estadísticas a un nivel de significancia de $P= 0,05$ del 95% de confianza y con diferentes tamaños muestrales.
- La prueba t por parejas, empleando tablas estadísticas a un nivel de significancia de $P= 0,05$ del 95% de confianza para diferentes grados de libertad.

Se aplicó una tercera prueba para aquellos suelos donde según su textura, no se acepta la hipótesis nula.

- La prueba F a una cola, donde se hicieron 8 determinaciones, luego el número de grados de libertad fueron 7 a un nivel de significancia de $P = 0,05$ y empleando tablas estadísticas.

3. ANALISIS DE RESULTADOS

3.1 RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA PARTE EXPERIMENTAL PARA SUELOS CON TEXTURA ARCILLOSA.

Durante el desarrollo de la parte experimental se efectuaron aproximadamente 20 tomas de concentración de Calcio y Magnesio por los dos métodos analíticos de suelos con textura arcillosa (Anexo 1). Pero se tomaron 13 valores aleatorios que son los que se muestran en el cuadro 3 para el Calcio y en el cuadro 4 para el Magnesio, a los cuales se les calcularon por pares: la diferencia, orden, jerarquización y la sumatoria de rangos y signos.

Cuadro 3. Datos para análisis de Calcio según la textura Arcillosa por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.

	Titulación de Ca (meq/100g)	Absorción Atómica de Ca (meq/100g)	Diferencia	Orden	Jerarquización	Sumatoria de rangos y signos
	4,8	5,34	-0,54	0,22	1	-8
	5,6	5,13	0,47	0,28	2	-9
	23,2	22,65	0,55	0,4	3	-10
	24	23,78	0,22	0,41	4	-11
	12	11,6	0,4	0,42	5	-12
	12	13,11	-1,11	0,47	6	-13
	6,4	6,12	0,28	0,55	7	1
	28,8	28,38	0,42	0,54	-8	2
	6	7,7	-1,7	0,6	-9	3
	20,8	21,4	-0,6	0,81	-10	4
	26	26,81	-0,81	1,11	-11	5
	22,4	24,89	-2,49	1,7	-12	6
	6,8	6,39	0,41	2,49	-13	7
MEDIA			-0,346			
MEDIANA	12	13,11				
DERVIACION ESTANDAR			0,967			

Cuadro 4. Datos para análisis de Magnesio según la textura Arcillosa por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.

	Titulación de Ca (meq/100g)	Absorción Atómica de Ca (meq/100g)	Diferencia	Orden	Jerarquización	Sumatoria de rangos y signos
	1,2	0,45	0,75	0,08	-1	-1
	2	1,73	0,27	0,25	2	-10
	0,8	0,5	0,3	0,27	3	2
	1,2	0,95	0,25	0,29	4	3
	2	1,58	0,42	0,3	5,5	4
	1,2	1,72	-0,52	0,3	5,5	5,5
	1,2	0,84	0,36	0,31	7	5,5
	1,2	0,64	0,56	0,36	8	7
	7,6	6,04	1,56	0,42	9	8
	3,2	2,9	0,3	0,52	-10	9
	0,8	0,88	-0,08	0,56	11	11
	0,7	0,39	0,31	0,75	12	12
	0,7	0,41	0,29	1,56	13	13
MEDIA			0,366			
MEDIANA	1,2	0,88				
DERVIACION ESTANDAR			0,468			

3.1.1 Prueba de rangos y signos de wilcoxon para analisis de datos no paramétricos para el calcio. Como se observa en el cuadro 3 la respuesta para cada uno de los métodos con los cuales fue necesario aplicar la prueba de rangos y signos de wilcoxon de datos no paramétricos para muestras de suelos con textura arcillosa empleando tablas estadísticas a un nivel de significancia de $P= 0,05$ del 95% de confianza y 13 tamaños muestrales y se trabajo con la siguiente hipótesis nula:

¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Calcio que difieran significativamente?

En el cuadro 5 se presentan los resultados provenientes de la prueba de Wilcoxon.

Cuadro 5. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura arcillosa, P=0,05 (95% de Confianza) y n = 13

MEDIANA* METODO TITRIMETRICO (meq/100g)	MEDIANA* ABSORCION ATOMICA (meq/100g)	Σ RANGOS POSITIVOS	Σ RANGOS NEGATIVOS	CALCULO DE LA PRUEBA A DOS COLAS	VALOR CRITICO DEL ESTADISTICO DE LA PRUEBA A DOS COLAS
12	13,11	28	-63	28	17

Si comparamos estos datos del cuadro 5 con la tabla estadística A.3 (Anexo 9) se acepta la hipótesis nula, no hay evidencia que la mediana de la diferencia entre los pares de datos sea diferente de cero, por lo tanto no hay evidencia sobre una diferencia sistemática entre los dos métodos analizados.

3.1.2 Prueba t por parejas para el calcio. Para corroborar los datos obtenidos en la prueba de Wilcoxon fue necesario aplicar una segunda prueba, la de t por parejas utilizando la ecuación (1.4) y los datos del cuadro 3 obteniéndose los datos presentados en el cuadro 6 con P=0,05 (95% de Confianza), n = 13 y Grados de Libertad = (n-1) = 12, asumiendo la siguiente hipótesis nula: ¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Calcio que difieran significativamente?

Cuadro 6. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura arcillosa, P=0,05 (95% de Confianza), n = 13 y con Grados de Libertad = (n-1) = 12

MEDIA DE LA DIFERENCIA ENTRE PARES X_d	DESVIACION ESTANDAR ENTRE LAS DIFERENCIAS S_d	CALCULO DE t	t CRITICO P=0,05
-0,35	0,96	-1,27	2,18

Si comparamos estos datos del cuadro 6 con la tabla estadística A.1 (Anexo7), se acepta la hipótesis nula, no hay valores significativamente diferentes entre las concentraciones medias de calcio determinadas por los dos métodos.

3.1.3 Prueba de rangos y signos de wilcoxon para analisis de datos no paramétricos para el magnesio. Como se observa en el cuadro 4 la respuesta para cada uno de los métodos con los cuales fue necesario aplicar la prueba de rangos y signos de wilcoxon de datos no paramétricos para muestras de suelos con textura arcillosa empleando tablas estadísticas a un nivel de significancia de $P= 0,05$ del 95% de confianza y 13 tamaños muestrales y se trabajo con la siguiente hipótesis nula: ¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Magnesio que difieran significativamente?. En el cuadro 7 se presentan los resultados provenientes de la prueba de Wilcoxon.

Cuadro 7. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura arcillosa, $P=0,05$ (95% de Confianza) y $n = 13$

MEDIANA* METODO TITRIMETRICO (meq/100g)	MEDIANA* ABSORCION ATOMICA (meq/100g)	Σ RANGOS POSITIVOS	Σ RANGOS NEGATIVOS	CALCULO DE LA PRUEBA A DOS COLAS	VALOR CRITICO DEL ESTADISTICO DE LA PRUEBA A DOS COLAS
1,2	0,88	80	-11	11	17

Si comparamos estos datos del cuadro 7 con la tabla estadística A.3 (Anexo 9), no se acepta la hipótesis nula. Existe una diferencia significativa entre los dos métodos. Se aconseja analizar las varianzas muestrales de los dos métodos para determinar cual de los dos es más preciso. Esto se realiza mediante la prueba F. Pero antes se recomienda aplicar la prueba t por

parejas para confirmar la anulación de la hipótesis ya que la diferencia entre valor crítico y el estadístico no es muy grande.

3.1.4 Prueba t por parejas para el magnesio. Para corroborar los datos obtenidos en la prueba de Wilcoxon fue necesario aplicar una segunda prueba, la de t por parejas utilizando la ecuación (1.4) y los datos del cuadro 4 obteniéndose los datos presentados en el cuadro 8 con $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 13$ y Grados de Libertad = $(n-1) = 12$, asumiendo la siguiente hipótesis nula: ¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Magnesio que difieran significativamente?

Cuadro 8. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura arcillosa, $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 13$ y con Grados de Libertad = $(n-1) = 12$

MEDIA DE LA DIFERENCIA ENTRE PARES X_d	DESVIACION ESTANDAR ENTRE LAS DIFERENCIAS S_d	CALCULO DE t	t CRITICO $P=0,05$
0,366	0,468	1,93	2,18

Si comparamos estos datos del cuadro 8 con la tabla estadística A.1(Anexo 7)., se acepta la hipótesis nula, no hay valores significativamente diferentes entre las concentraciones medias de magnesio determinadas por los dos métodos.

3.2 RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA PARTE EXPERIMENTAL PARA SUELOS CON TEXTURA ARENOSO-FRANCO

Durante el desarrollo de la parte experimental se efectuaron 28 tomas de concentración de Calcio y Magnesio por los dos métodos analíticos de suelos

con textura arenoso franco (Anexo 2). Se tomaron los 28 valores que son los que se muestran en el cuadro 8 para el Calcio y en el cuadro 9 para el Magnesio, a los cuales se les calcularon por pares: la diferencia, orden, jerarquización y la sumatoria de rangos y signos.

Cuadro 9. Datos para análisis de Calcio según la textura Arenoso-franco por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.

	Titulación de Ca (meq/100g)	Absorción Atómica de Ca (meq/100g)	Diferencia	Orden	Jerarquización	Sumatoria de rangos y signos
	1,2	1,31	-0,11	0	1,5	-3
	10	12,88	-2,88	0	1,5	-4
	2,4	2,72	-0,32	0,04	-3	-5,5
	2	2,04	-0,04	0,06	-4	-5,5
	2	1,7	0,3	0,07	-5,5	-7,5
	0,4	1,02	-0,62	0,1	-5,5	-7,5
	1,2	1,39	-0,19	0,1	-7,5	-9
	1,2	1,31	-0,11	0,1	-7,5	-11
	4,8	5,2	-0,4	0,11	-9	-12
	8,8	10,22	-1,42	0,11	10	-16
	0,8	0,86	-0,06	0,11	-11	-18
	0,8	0,6	0,2	0,13	-12	-20
	1,2	1,13	0,07	0,15	13	-22
	3,2	3,09	0,11	0,19	14	-25
	1,2	0,96	0,24	0,2	15	1,5
	9,2	8,76	0,44	0,2	-16	1,5
	2,8	2,95	-0,15	0,24	17	10
	10	9,17	0,83	0,3	-18	13
	14,8	14,43	0,37	0,32	19	14
	2	2,13	-0,13	0,37	-20	15
	0,8	0,8	0	0,4	21	17
	0,4	0,4	0	0,4	-22	19
	0,4	0,5	-0,1	0,44	23	21
	0,4	0,5	-0,1	0,5	24	23
	0,4	0,2	0,2	0,62	-25	24
	18,4	17,9	0,5	0,83	26	26
	4,4	4	0,4	1,42	27	27
	6,4	6,3	0,1	2,88	28	28
MEDIA			-0,1025			
MEDIANA	2	1,87				
DESVIACION ESTANDAR			0,679			

Cuadro 10. Datos para análisis de Magnesio según la textura Arenoso-franco por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.

	Titulación de Mg (meq/100g)	Absorción Atómica de Mg (meq/100g)	Diferencia	Orden	Jerarquización	Sumatoria de rangos y signos
	0,4	0,6	-0,2	0,02	1	-3
	3,2	2,64	0,56	0,05	-3	-3
	1,6	1,05	0,55	0,05	3	-6
	0,4	0,45	-0,05	0,05	-3	-9
	0	0,34	-0,34	0,058	5	-12
	0,4	0,38	0,02	0,06	-6	-12
	0,8	0,51	0,29	0,12	7	-16,5
	0,4	0,46	-0,06	0,14	8	-18,5
	0,8	1,25	-0,45	0,14	-9	-23,5
	0,8	0,57	0,23	0,15	10	-25
	0	0,25	-0,25	0,2	-12	-26
	0	0,2	-0,2	0,2	-12	-27
	0,4	0,35	0,05	0,2	12	1
	0,4	0,45	-0,05	0,21	14	3
	0,4	0,28	0,12	0,22	15	5
	3,6	3,39	0,21	0,23	-16,5	7
	2	1,71	0,29	0,23	16,5	8
	2	2,42	-0,42	0,25	-18,5	10
	2,4	2,71	-0,31	0,25	18,5	12
	0,4	0,25	0,15	0,29	21	14
	0,4	0,26	0,14	0,29	21	15
	0,4	0,17	0,23	0,29	21	16,5
	0,4	0,15	0,25	0,31	-23,5	18,5
	0,4	0,18	0,22	0,31	23,5	21
	0	0,14	-0,14	0,34	-25	21
	3,6	3,29	0,31	0,42	-26	21
	1,2	0,91	0,29	0,45	-27	23,5
	6,8	6,6	0,2	0,62	28	28
MEDIA			0,058	6,4	29	29
MEDIANA	0,4	0,455				
DESVIACION ESTANDAR			0,271			

3.2.1 Prueba de rangos y signos de Wilcoxon para análisis de datos no paramétricos para el calcio. Como se observa en el cuadro 9 la respuesta para cada uno de los métodos con los cuales fue necesario aplicar la prueba de rangos y signos de wilcoxon de datos no paramétricos para muestras de

suelos con textura arenoso - franco empleando tablas estadísticas a un nivel de significancia de $P= 0,05$ del 95% de confianza y 28 tamaños muestrales y se trabajo con la siguiente hipótesis nula:

¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Calcio que difieran significativamente?

En el cuadro 11 se presentan los resultados provenientes de la prueba de Wilcoxon.

Cuadro 11. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura arenoso - franco, $P=0,05$ (95% de Confianza) y $n = 28$

MEDIANA* METODO TITRIMETRICO (meq/100g)	MEDIANA* ABSORCION ATOMICA (meq/100g)	Σ RANGOS POSITIVOS	Σ RANGOS NEGATIVOS	CALCULO DE LA PRUEBA A DOS COLAS	VALOR CRITICO DEL ESTADISTICO DE LA PRUEBA A DOS COLAS
2	1,87	240	-166	166	95

Si comparamos estos datos del cuadro 11 con la tabla estadística A.3 (Anexo 9), se acepta la hipótesis nula, no hay evidencia que la mediana de la diferencia entre los pares de datos sea diferente de cero, por lo tanto no hay evidencia sobre una diferencia sistemática entre los dos métodos analizados.

3.2.2 Prueba t por parejas para el calcio. Para corroborar los datos obtenidos en la prueba de Wilcoxon fue necesario aplicar una segunda prueba, la de t por parejas utilizando la ecuación (1.4) y los datos del cuadro 9 obteniéndose los datos presentados en el cuadro 12 con $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 28$ y Grados de Libertad = $(n-1) = 27$, asumiendo la siguiente

hipótesis nula: ¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Calcio que difieran significativamente?

Cuadro 12. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura arenoso - franco, P=0,05 (95% de Confianza), n = 28 y con Grados de Libertad = (n-1) = 27

MEDIA DE LA DIFERENCIA ENTRE PARES X_d	DESVIACION ESTANDAR ENTRE LAS DIFERENCIAS S_d	CALCULO DE t	t CRITICO P=0,05
-0,102	0,679	-0,66	2,07

Si comparamos estos datos del cuadro 12 con la tabla estadística A.1 (Anexo 7), se acepta la hipótesis nula, no hay valores significativamente diferentes entre las concentraciones medias de calcio determinadas por los dos métodos.

3.2.3 Prueba de rangos y signos de wilcoxon para analisis de datos no paramétricos para el magnesio. Como se observa en el cuadro 10 la respuesta para cada uno de los métodos con los cuales fue necesario aplicar la prueba de rangos y signos de wilcoxon de datos no paramétricos para muestras de suelos con textura arenoso-franco empleando tablas estadísticas a un nivel de significancia de P= 0,05 del 95% de confianza y 28 tamaños muestrales y se trabajo con la siguiente hipótesis nula: ¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Magnesio que difieran significativamente?

En el cuadro 13 se presentan los resultados provenientes de la prueba de Wilcoxon.

Cuadro 13. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura arenoso-franco, P=0,05 (95% de Confianza) y n = 28

MEDIANA* METODO TITRIMETRICO (meq/100g)	MEDIANA* ABSORCION ATOMICA (meq/100g)	Σ RANGOS POSITIVOS	Σ RANGOS NEGATIVOS	CALCULO DE LA PRUEBA A DOS COLAS	VALOR CRITICO DEL ESTADISTICO DE LA PRUEBA A DOS COLAS
2	1,87	253,5	-181,5	181,5	95

Si comparamos estos datos del cuadro 13 con la tabla estadística A.3 (Anexo 9), se acepta la hipótesis nula, no hay evidencia que la mediana de la diferencia entre los pares de datos sea diferente de cero, por lo tanto no hay evidencia sobre una diferencia sistemática entre los dos métodos analizados.

3.2.4 Prueba t por parejas para el magnesio. Para corroborar los datos obtenidos en la prueba de Wilcoxon fue necesario aplicar una segunda prueba, la de t por parejas utilizando la ecuación (1.4) y los datos del cuadro 11 obteniéndose los datos presentados en el cuadro 14 con P=0,05 (95% de Confianza), n = 13 y Grados de Libertad = (n-1) = 12, asumiendo la siguiente hipótesis nula: ¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Magnesio que difieran significativamente?

Cuadro 14. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura arenoso-franco, P=0,05 (95% de Confianza), n = 28 y con Grados de Libertad = (n-1) = 27

MEDIA DE LA DIFERENCIA ENTRE PARES X_d	DESVIACION ESTANDAR ENTRE LAS DIFERENCIAS S_d	CALCULO DE t	t CRITICO P=0,05
0,058	0,271	0,59	2,07

Si comparamos estos datos del cuadro 14 con la tabla estadística A.1 (Anexo 7), se acepta la hipótesis nula, no hay valores significativamente diferentes entre las concentraciones medias de magnesio determinadas por los dos métodos.

3.3 RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA PARTE EXPERIMENTAL PARA SUELOS CON TEXTURA FRANCO

Durante el desarrollo de la parte experimental se efectuaron aproximadamente 30 tomas de concentración de Calcio y Magnesio por los dos métodos analíticos de suelos con textura Franco. Pero se tomaron 15 valores aleatorios que son los que se muestran en el cuadro 15 para el Calcio y en el cuadro 16 para el Magnesio, a los cuales se les calcularon por pares: la diferencia, orden, jerarquización y la sumatoria de rangos y signos.

Cuadro 15. Datos para análisis de Calcio según la textura Franco por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.

	Titulación de Ca (meq/100g)	Absorción Atómica de Ca (meq/100g)	Diferencia	Orden	Jerarquización	Sumatoria de rangos y signos
	1,2	1,16	0,04	0,04	1	-2
	2	2,13	-0,13	0,1	-2	-3
	2	2,28	-0,28	0,13	-3	-4
	9,2	9,61	-0,41	0,21	-4	-5
	9,2	9,64	-0,44	0,28	-5	-6
	18	20,18	-2,18	0,3	-6	-7
	1,6	1,7	-0,1	0,31	-7	-8
	13,2	14,62	-1,42	0,4	-8	-9
	3,2	3,5	-0,3	0,41	-9	-10
	6,8	7,11	-0,31	0,44	-10	-12
	0,4	0,61	-0,21	0,56	11	-13
	2,8	3,2	-0,4	0,65	-12	-14
	6	6,89	-0,89	0,89	-13	-15
	1,6	2,25	-0,65	1,42	-14	1
	11,2	10,64	0,56	2,18	-15	11
MEDIA			-0,476			
MEDIANA	3,2	3,5				
DESVIACION ESTANDAR			0,642			

Cuadro 16. Datos para análisis de Magnesio según la textura Franco por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.

	Titulación de Mg (meq/100g)	Absorción Atómica de Mg (meq/100g)	Diferencia	Orden	Jerarquiza-ción	Sumatoria de rangos y signos
	0,4	0,46	-0,06	0,03	-1	-1
	0,4	0,43	-0,03	0,06	-2	-2
	0,4	0,52	-0,12	0,09	3,5	-3,5
	2	2,64	-0,64	0,09	-3,5	-6
	2,8	2,48	0,32	0,11	5	-7,5
	2,8	2,66	0,14	0,12	-6	-7,5
	0,4	0,57	-0,17	0,13	-7,5	-10
	10,4	9,8	0,6	0,13	-7,5	-14
	1,6	1,21	0,39	0,14	9	3,5
	0,8	0,69	0,11	0,17	-10	5
	0	0,13	-0,13	0,32	11	9
	2	1,91	0,09	0,39	12	11
	3,2	2,45	0,75	0,6	13	12
	0,4	0,49	-0,09	0,64	-14	13
	2	2,13	-0,13	0,75	15	15
MEDIA			0,068			
MEDIANA	1,6	1,21				
DESVIACION ESTANDAR			0,342			

3.3.1 Prueba de rangos y signos de wilcoxon para analisis de datos no paramétricos para el calcio. Como se observa en el cuadro 15 la respuesta para cada uno de los métodos con los cuales fue necesario aplicar la prueba de rangos y signos de wilcoxon de datos no paramétricos para muestras de suelos con textura franco empleando tablas estadísticas a un nivel de significancia de $P= 0,05$ del 95% de confianza y 15 tamaños muestrales y se trabajo con la siguiente hipótesis nula: ¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Calcio que difieran significativamente?

En el cuadro 17 se presentan los resultados provenientes de la prueba de Wilcoxon.

Cuadro 17. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco, P=0,05 (95% de Confianza) y n = 15

MEDIANA* METODO TITRIMETRICO (meq/100g)	MEDIANA* ABSORCION ATOMICA (meq/100g)	Σ RANGOS POSITIVOS	Σ RANGOS NEGATIVOS	CALCULO DE LA PRUEBA A DOS COLAS	VALOR CRITICO DEL ESTADISTICO DE LA PRUEBA A DOS COLAS
3,2	3,5	11	-108	11	25

Si comparamos estos datos del cuadro 17 con la tabla estadística A.3 (Anexo 9), No se acepta la hipótesis nula. Existe una diferencia significativa entre los dos métodos. Se aconseja analizar las varianzas muestrales de los dos métodos para determinar cual de los dos es más preciso. Esto se realiza mediante la prueba F.

3.3.2 Prueba t por parejas para el calcio. Para corroborar los datos obtenidos en la prueba de Wilcoxon fue necesario aplicar una segunda prueba, la de t por parejas utilizando la ecuación (1.4) y los datos del cuadro 15 obteniéndose los datos presentados en el cuadro 18 con P=0,05 (95% de Confianza), n = 15 y Grados de Libertad = (n-1) = 14, asumiendo la siguiente hipótesis nula: ¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Calcio que difieran significativamente?

Cuadro 18. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura a franco, P=0,05 (95% de Confianza), n = 15 y con Grados de Libertad = (n-1) = 14

MEDIA DE LA DIFERENCIA ENTRE PARES Xd	DESVIACION ESTANDAR ENTRE LAS DIFERENCIAS Sd	CALCULO DE t	t CRITICO P=0,05
0,47	0,64	-2,29	2,14

Si comparamos estos datos del cuadro 18 con la tabla estadística A.1 (Anexo 7), no se acepta la hipótesis nula. Existe una diferencia significativa entre los dos métodos. Se aconseja analizar las varianzas muestrales de los dos métodos para determinar cual de los dos es más preciso. Esto se realiza mediante la prueba F.

3.3.3 Prueba f a una cola para el calcio. Para corroborar los datos obtenidos en la prueba de Wilcoxon y la de t por parejas fue necesario aplicar una tercera prueba, la F a una cola, utilizando la ecuación (1.5) y los datos del cuadro 19 obteniéndose los datos presentados en el cuadro 20 asumiendo la siguiente hipótesis: ¿El método espectrofotométrico usado actualmente (A.A) es más preciso que el titrimétrico o de titulación con EDTA?

Cuadro 19. Datos de replicas para el análisis de la prueba F

	Titulación de Ca (meq/100g)	Absorción Atómica de Ca (meq/100g)
	2,8	3,2
	2,7	3,2
	2,8	3,2
	2,6	3,1
	2,3	3,3
	2,5	3,4
	2,6	3,3
	2,8	3,2
MEDIA	2,63	3,24
DESVIACION ESTANDAR	0,176	0,092

Cuadro 20. Prueba F a una cola para datos obtenidos en la parte experimental de Calcio en suelos con textura franco.

MEDIA METODO TITRIMETRICO (meq/100g)	MEDIA ABSORCION ATOMICA (meq/100g)	DESVIACION ESTANDAR METODO TITRIMETRICO	DESVIACION ESTANDAR METODO ESPECTOFOTOMETRICO	CALCULO DE LA PRUEBA F	VALOR CRITICO DE F A UNA COLA
2,8	3,2	0,176	0,092	3,66	3,78

Si comparamos estos datos del cuadro 20 con la tabla estadística A.2 (Anexo 8), se acepta la hipótesis nula porque la razón de las varianzas está próxima a 1.

3.3.4 Prueba de rangos y signos de Wilcoxon para análisis de datos no paramétricos para el magnesio. Como se observa en el cuadro 16 la respuesta para cada uno de los métodos con los cuales fue necesario aplicar la prueba de rangos y signos de wilcoxon de datos no paramétricos para muestras de suelos con textura franco empleando tablas estadísticas a un nivel de significancia de $P= 0,05$ del 95% de confianza y 15 tamaños muestrales y se trabajo con la siguiente hipótesis nula: ¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Magnesio que difieran significativamente?

En el cuadro 21 se presentan los resultados provenientes de la prueba de Wilcoxon.

Cuadro 21. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco, P=0,05 (95% de Confianza) y n = 28

MEDIANA* METODO TITRIMETRICO (meq/100g)	MEDIANA* ABSORCION ATOMICA (meq/100g)	Σ RANGOS POSITIVOS	Σ RANGOS NEGATIVOS	CALCULO DE LA PRUEBA A DOS COLAS	VALOR CRITICO DEL ESTADISTICO DE LA PRUEBA A DOS COLAS
1,6	1,21	68,5	-51,5	51,5	25

Si comparamos estos datos del cuadro 21 con la tabla estadística A.3 (Anexo 9), se acepta la hipótesis nula, no hay evidencia que la mediana de la diferencia entre los pares de datos sea diferente de cero, por lo tanto no hay evidencia sobre una diferencia sistemática entre los dos métodos analizados.

3.3.5 Prueba t por parejas para el magnesio. Para corroborar los datos obtenidos en la prueba de Wilcoxon fue necesario aplicar una segunda prueba, la de t por parejas utilizando la ecuación (1.4) y los datos del cuadro 16 obteniéndose los datos presentados en el cuadro 22 con P=0,05 (95% de Confianza), n = 15 y Grados de Libertad = (n-1) = 14, asumiendo la siguiente hipótesis nula: ¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Magnesio que difieran significativamente?

Cuadro 22. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco, P=0,05 (95% de Confianza), n = 15 y con Grados de Libertad = (n-1) = 14

MEDIA DE LA DIFERENCIA ENTRE PARES X_d	DESVIACION ESTANDAR ENTRE LAS DIFERENCIAS S_d	CALCULO DE t	t CRITICO P=0,05
0,068	0,342	0,45	2,14

Si comparamos estos datos del cuadro 22 con la tabla estadística A.1 (Anexo 7), se acepta la hipótesis nula, no hay valores significativamente diferentes entre las concentraciones medias de magnesio determinadas por los dos métodos.

3.4 RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA PARTE EXPERIMENTAL PARA SUELOS CON TEXTURA FRANCO ARCILLOSO

Durante el desarrollo de la parte experimental se efectuaron aproximadamente 15 tomas de concentración de Calcio y Magnesio por los dos métodos analíticos de suelos con textura Franco arcilloso (Anexo 4).

Pero se tomaron estos valores que son los que se muestran en el cuadro 15 para el Calcio y el cuadro 16 para el Calcio, a los cuales se les calcularon por pares: la diferencia, orden, jerarquización y la sumatoria de rangos y signos.

Cuadro 23. Datos para análisis de Calcio según la textura Franco Arcilloso por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.

	Titulación de Ca (meq/100g)	Absorción Atómica de Ca (meq/100g)	Diferencia	Orden	Jerarquización	Sumatoria de rangos y signos
	7,2	7,48	-0,28	0,09	-1	-1
	8,4	9,26	-0,86	0,14	-2	-2
	8,8	8,17	0,63	0,21	3	-4
	2,8	2,59	0,21	0,28	-4	-5
	10	9,57	0,43	0,3	-5	-6
	25,2	25,29	-0,09	0,32	-6	-7
	19,1	19,24	-0,14	0,33	-7	-8
	13,2	13,65	-0,45	0,35	-8	-10
	3,6	3,92	-0,32	0,43	9	-11
	23,6	23,9	-0,3	0,45	-10	-13
	23,2	24,77	-1,57	0,51	-11	-15
	0,4	0,73	-0,33	0,63	12	3
	23,2	23,71	-0,51	0,76	-13	9
	24,8	25,56	-0,76	0,86	14	12
	3,2	3,55	-0,35	1,57	-15	14
MEDIA			-0,312			
MEDIANA	10	9,57				
DESVIACION ESTANDAR			0,512			

Cuadro 24. Datos para análisis de Magnesio según la textura Franco Arcilloso por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.

	Titulación de Mg (meq/100g)	Absorción Atómica de Mg (meq/100g)	Diferencia	Orden	Jerarquización	Sumatoria de rangos y signos
	1,2	1,66	-0,46	0,03	1,5	-4,5
	1,2	1,46	-0,26	0,03	1,5	-4,5
	1,2	0,76	0,44	0,06	3	-6
	0,4	0,56	-0,16	0,08	-4,5	-8
	7,2	6,71	0,49	0,08	-4,5	-10
	0,8	1,05	-0,25	0,13	-6	1,5
	1,7	1,64	0,06	0,15	7	1,5
	1,6	1,73	-0,13	0,16	-8	3
	0,8	0,88	-0,08	0,17	9	7
	2	2,08	-0,08	0,25	-10	9
	0,8	0,77	0,03	0,26	11	11
	0,4	0,25	0,15	0,44	12	12
	2,4	1,72	0,68	0,46	13	13

	2	1,97	0,03	0,49	14	14
	0,8	0,63	0,17	0,68	15	15
MEDIA			-0,312			
MEDIANA	1,2	9,57				
DESVIACION ESTANDAR			0,512			

3.4.1 Prueba de rangos y signos de Wilcoxon para análisis de datos no paramétricos para el calcio. Como se observa en el cuadro 23 la respuesta para cada uno de los métodos con los cuales fue necesario aplicar la prueba de rangos y signos de wilcoxon de datos no paramétricos para muestras de suelos con textura franco arcilloso empleando tablas estadísticas a un nivel de significancia de $P= 0,05$ del 95% de confianza y 15 tamaños muestrales y se trabajo con la siguiente hipótesis nula:

¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Calcio que difieran significativamente?

En el cuadro 25 se presentan los resultados provenientes de la prueba de Wilcoxon.

Cuadro 25. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco arcilloso, $P=0,05$ (95% de Confianza) y $n = 15$.

MEDIANA* METODO TITRIMETRICO (meq/100g)	MEDIANA* ABSORCION ATOMICA (meq/100g)	Σ RANGOS POSITIVOS	Σ RANGOS NEGATIVOS	CALCULO DE LA PRUEBA A DOS COLAS	VALOR CRITICO DEL ESTADISTICO DE LA PRUEBA A DOS COLAS
10	9,57	24	-96	24	25

Si comparamos estos datos del cuadro 25 con la tabla estadística A.3 (Anexo 9), no se acepta la hipótesis nula. Existe una diferencia significativa entre los dos métodos. Se aconseja analizar las varianzas muestrales de los dos métodos para determinar cual de los dos es más preciso. Esto se realiza mediante la prueba F. Pero antes se recomienda aplicar la prueba t por parejas para confirmar la anulación de la hipótesis ya que la diferencia entre valor crítico y el estadístico es la unidad.

3.4.2 Prueba t por parejas para el calcio. Para corroborar los datos obtenidos en la prueba de Wilcoxon fue necesario aplicar una segunda prueba, la de t por parejas utilizando la ecuación (1.4) y los datos del cuadro 23 obteniéndose los datos presentados en el cuadro 26 con $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 15$ y Grados de Libertad = $(n-1) = 14$, asumiendo la siguiente hipótesis nula: ¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Calcio que difieran significativamente?

Cuadro 26. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura a franco arcilloso, $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 15$ y con Grados de Libertad = $(n-1) = 14$

MEDIA DE LA DIFERENCIA ENTRE PARES \bar{X}_d	DESVIACION ESTANDAR ENTRE LAS DIFERENCIAS S_d	CALCULO DE t	t CRITICO $P=0,05$
-0,312	0,512	-1,69	2,14

Si comparamos estos datos del cuadro 26 con la tabla estadística A.1 (Anexo 7), Se acepta la hipótesis nula, no hay valores significativamente diferentes entre las concentraciones medias de calcio determinadas por los dos métodos.

3.4.3 Prueba de rangos y signos de Wilcoxon para análisis de datos no paramétricos para el magnesio. Como se observa en el cuadro 24 la respuesta para cada uno de los métodos con los cuales fue necesario aplicar la prueba de rangos y signos de Wilcoxon de datos no paramétricos, para muestras de suelos con textura franco arcilloso, empleando tablas estadísticas a un nivel de significancia de $P=0,05$ del 95% de confianza y 15 tamaños muestrales y se trabajó con la siguiente hipótesis nula: ¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Magnesio que difieran significativamente?

En el cuadro 27 se presentan los resultados provenientes de la prueba de Wilcoxon.

Cuadro 27. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco arcilloso, $P=0,05$ (95% de Confianza) y $n = 15$

MEDIANA* METODO TITRIMETRICO	MEDIANA* ABSORCION ATOMICA	Σ RANGOS POSITIVOS	Σ RANGOS NEGATIVOS	CALCULO DE LA PRUEBA A DOS COLAS	VALOR CRITICO DEL ESTADISTICO DE LA PRUEBA A DOS COLAS
1,2	9,57	87	-33	33	25

Si comparamos estos datos del cuadro 27 con la tabla estadística A.3 (Anexo 9), se acepta la hipótesis nula, no hay evidencia que la mediana de la diferencia entre los pares de datos sea diferente de cero, por lo tanto no hay evidencia sobre una diferencia sistemática entre los dos métodos analizados.

3.4.4 Prueba t por parejas para el magnesio. Para corroborar los datos obtenidos en la prueba de Wilcoxon fue necesario aplicar una segunda

prueba, la de t por parejas utilizando la ecuación (1.4) y los datos del cuadro 24 obteniéndose los datos presentados en el cuadro 28 con $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 15$ y Grados de Libertad = $(n-1) = 14$, asumiendo la siguiente hipótesis nula: ¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Magnesio que difieran significativamente?

Cuadro 28. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco arcilloso, $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 15$ y con Grados de Libertad = $(n-1) = 14$

MEDIA DE LA DIFERENCIA ENTRE PARES X_d	DESVIACION ESTANDAR ENTRE LAS DIFERENCIAS S_d	CALCULO DE t	t CRITICO $P=0,05$
-0,312	0,512	-1,68	2,14

Si comparamos estos datos del cuadro 28 con la tabla estadística A.1 (Anexo 7), se acepta la hipótesis nula, no hay valores significativamente diferentes entre las concentraciones medias de magnesio determinadas por los dos métodos.

3.5 RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA PARTE EXPERIMENTAL PARA SUELOS CON TEXTURA FRANCO ARCILLO ARENOSO

Durante el desarrollo de la parte experimental se efectuaron aproximadamente 15 tomas de concentración de Calcio y Magnesio por los dos métodos analíticos de suelos con textura Franco arcillo arenoso (Anexo 5). Se tomaron estos valores que son los que se muestran en el cuadro 29

para el Calcio y 30 para el Magnesio, a los cuales se les calcularon por pares: la diferencia, orden, jerarquización y la sumatoria de rangos y signos.

Cuadro 29. Datos para análisis de Calcio según la textura Franco Arcillo arenoso por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.

	Titulación de Ca (meq/100g)	Absorción Atómica de Ca (meq/100g)	Diferencia	Orden	Jerarquización	Sumatoria de rangos y signos
	0,8	0,91	-0,11	0,05	-1	-1
	1,2	1,68	-0,48	0,11	-2	-2
	0,4	0,63	-0,23	0,16	3	-4
	0,8	1,1	-0,3	0,23	-4	-5
	1,6	1,65	-0,05	0,28	-5	-6
	2,8	2,64	0,16	0,28	-6	-7
	1,2	0,82	0,38	0,3	-7	-9
	12	11,49	0,51	0,38	8	-10
	11,6	12,5	-0,9	0,42	-9	3
	2,4	2,68	-0,28	0,48	-10	8
	12	13,39	-1,39	0,51	11	11
	2,4	2,68	-0,28	0,76	12	12
	2,4	2,82	-0,42	0,9	13	13
	32,8	34,68	-1,88	1,39	14	14
	16	15,24	0,76	1,88	15	15
MEDIA			-0,3			
MEDIANA	2,4	2,68				
DERVIACION ESTANDAR			0,689			

Cuadro 30. Datos para análisis de Magnesio según la textura Franco Arcillo arenoso por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.

	Titulación de Mg (meq/100g)	Absorción Atómica de Mg (meq/100g)	Diferencia	Orden	Jerarquización	Sumatoria de rangos y signos
	0,4	0,68	-0,28	0,05	1	-3
	0,8	0,68	0,12	0,06	2	-6
	0	0,13	-0,13	0,08	-3	-9
	0,4	0,27	0,13	0,11	4	-11
	0,4	0,29	0,11	0,12	5	-13
	0,8	0,32	0,48	0,13	-6	1
	0,4	0,25	0,15	0,13	7	2
	2	1,94	0,06	0,15	8	4

	3,6	3,06	0,54	0,17	-9	5
	0,88	0,59	0,29	0,2	10	7
	0,8	0,6	0,2	0,28	-11	8
	0,8	0,75	0,05	0,29	12	10
	2	2,08	-0,08	0,38	-13	12
	1,2	1,03	0,17	0,48	14	14
	1,2	1,58	-0,38	0,54	15	15
MEDIA			0,095			
MEDIANA	0,8	0,68				
DERVIACION ESTANDAR			0,247			

3.5.1 Prueba de rangos y signos de wilcoxon para analisis de datos no paramétricos para el calcio. Como se observa en el cuadro 29 la respuesta para cada uno de los métodos con los cuales fue necesario aplicar la prueba de rangos y signos de wilcoxon de datos no paramétricos, para muestras de suelos con textura franco arcillo arenoso empleando tablas estadísticas a un nivel de significancia de $P= 0,05$ del 95% de confianza y 15 tamaños muestrales y se trabajo con la siguiente hipótesis nula:

¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Calcio que difieran significativamente?

En el cuadro 31 se presentan los resultados provenientes de la prueba de Wilcoxon.

Cuadro 31. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco arcillo arenoso, $P=0,05$ (95% de Confianza) y $n = 15$.

MEDIANA* METODO TITRIMETRICO (meq/100g)	MEDIANA* ABSORCION ATOMICA (meq/100g)	Σ RANGOS POSITIVOS	Σ RANGOS NEGATIVOS	CALCULO DE LA PRUEBA A DOS COLAS	VALOR CRITICO DEL ESTADISTICO DE LA PRUEBA A DOS COLAS
2,4	2,68	76	-44	44	25

Si comparamos estos datos del cuadro 25 con la tabla estadística A.3 (Anexo 9), se acepta la hipótesis nula, no hay evidencia que la mediana de la diferencia entre los pares de datos sea diferente de cero, por lo tanto no hay evidencia sobre una diferencia sistemática entre los dos métodos analizados

3.5.2 Prueba t por parejas para el calcio. Para corroborar los datos obtenidos en la prueba de Wilcoxon fue necesario aplicar una segunda prueba, la de t por parejas utilizando la ecuación (1.4) y los datos del cuadro 29 obteniéndose los datos presentados en el cuadro 32 con $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 15$ y Grados de Libertad = $(n-1) = 14$, asumiendo la siguiente hipótesis nula: ¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Calcio que difieran significativamente?

Cuadro 32. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura a franco arcillo arenoso, $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 15$ y con Grados de Libertad = $(n-1) = 14$

MEDIA DE LA DIFERENCIA ENTRE PARES \bar{X}_d	DESVIACION ESTANDAR ENTRE LAS DIFERENCIAS S_d	CALCULO DE t	t CRITICO $P=0,05$
-0,3	0,689	-1,4	2,14

Si comparamos estos datos del cuadro 32 con la tabla estadística A.1 (Anexo 7), Se acepta la hipótesis nula, no hay valores significativamente diferentes entre las concentraciones medias de calcio determinadas por los dos métodos.

3.5.3 Prueba de rangos y signos de Wilcoxon para análisis de datos no paramétricos para el magnesio. Como se observa en el cuadro 30 la respuesta para cada uno de los métodos con los cuales fue necesario aplicar la prueba de rangos y signos de Wilcoxon de datos no paramétricos, para muestras de suelos con textura franco arcillo arenoso, empleando tablas estadísticas a un nivel de significancia de $P=0,05$ del 95% de confianza y 15 tamaños muestrales y se trabajó con la siguiente hipótesis nula: ¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Magnesio que difieran significativamente?

En el cuadro 33 se presentan los resultados provenientes de la prueba de Wilcoxon.

Cuadro 33. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco arcillo arenoso, $P=0,05$ (95% de Confianza) y $n = 15$

MEDIANA* METODO TITRIMETRICO (meq/100g)	MEDIANA* ABSORCION ATOMICA (meq/100g)	Σ RANGOS POSITIVOS	Σ RANGOS NEGATIVOS	ESTADISTICO DE LA PRUEBA A DOS COLAS	VALOR CRITICO DEL ESTADISTICO DE LA PRUEBA A DOS COLAS
0,8	0,68	78	-42	42	25

Si comparamos estos datos del cuadro 33 con la tabla estadística A.3 (Anexo 9), se acepta la hipótesis nula, no hay evidencia que la mediana de la diferencia entre los pares de datos sea diferente de cero, por lo tanto no hay evidencia sobre una diferencia sistemática entre los dos métodos analizados.

3.5.4 Prueba t por parejas para el magnesio. Para corroborar los datos obtenidos en la prueba de Wilcoxon fue necesario aplicar una segunda prueba, la de t por parejas utilizando la ecuación (1.4) y los datos del cuadro

30 obteniéndose los datos presentados en el cuadro 34 con $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 15$ y Grados de Libertad = $(n-1) = 14$, asumiendo la siguiente hipótesis nula: ¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Magnesio que difieran significativamente?

Cuadro 34. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco arcillo arenoso, $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 15$ y con Grados de Libertad = $(n-1) = 14$

MEDIA DE LA DIFERENCIA ENTRE PARES \bar{X}_d	DESVIACION ESTANDAR ENTRE LAS DIFERENCIAS S_d	CALCULO DE t	t CRITICO $P=0,05$
0,095	0,247	0,74	2,14

Si comparamos estos datos del cuadro 34 con la tabla estadística A.1 (Anexo 7), se acepta la hipótesis nula, no hay valores significativamente diferentes entre las concentraciones medias de magnesio determinadas por los dos métodos.

3.6 RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LA PARTE EXPERIMENTAL PARA SUELOS CON TEXTURA ARENOSO

Durante el desarrollo de la parte experimental solo se efectuaron 6 tomas de concentración de Calcio y Magnesio por los dos métodos analíticos de suelos con textura arenoso (Anexo 6), porque durante ese tiempo en el Laboratorio de suelos de la Secretaria de Agricultura de Santander fueron las únicas muestras que se llevaron. Se tomaron estos valores que se muestran en el cuadro 35 para el Calcio y en el cuadro 36 para el Magnesio, a los cuales se les calcularon por pares: la diferencia, orden, jerarquización y la sumatoria de rangos y signos.

Cuadro 35. Datos para análisis de Calcio según la textura arenoso por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.

	Titulación de Ca (meq/100g)	Absorción Atómica de Ca (meq/100g)	Diferencia	Orden	Jerarquiza-ción	Sumatoria de rangos y signos
	0,4	0,79	-0,39	0,01	-1	-1
	0,4	0,74	-0,34	0,05	-2	-2
	0,8	0,85	-0,05	0,26	3	-5
	0,8	0,81	-0,01	0,3	4	-6
	1,6	1,34	0,26	0,34	-5	3
	26,8	26,5	0,3	0,39	-6	4
MEDIA			-0,038			
MEDIANA	0,8	0,83				
DESVIACION ESTANDAR			0,289			

Cuadro 36. Datos para análisis de Magnesio según la textura Franco Arcillo arenoso por los métodos de Absorción Atómica y Titulación con EDTA.

	Titulación de Mg (meq/100g)	Absorción Atómica de Mg (meq/100g)	Diferencia	Orden	Jerarquiza-ción	Sumatoria de rangos y signos
	0,4	0,68	-0,28	0,05	1	-3
	0,8	0,68	0,12	0,06	2	-6
	0	0,13	-0,13	0,08	-3	-9
	0,4	0,27	0,13	0,11	4	-11
	0,4	0,29	0,11	0,12	5	-13
	0,8	0,32	0,48	0,13	-6	1
	0,4	0,25	0,15	0,13	7	2
	2	1,94	0,06	0,15	8	4
	3,6	3,06	0,54	0,17	-9	5
	0,88	0,59	0,29	0,2	10	7
	0,8	0,6	0,2	0,28	-11	8
	0,8	0,75	0,05	0,29	12	10
	2	2,08	-0,08	0,38	-13	12
	1,2	1,03	0,17	0,48	14	14
	1,2	1,58	-0,38	0,54	15	15
MEDIA			0,095			
MEDIANA	0,8	0,68				
DERVIACION ESTANDAR			0,247			

3.6.1 Prueba de rangos y signos de Wilcoxon para análisis de datos no paramétricos para el calcio. Como se observa en el cuadro 35 la respuesta para cada uno de los métodos con los cuales fue necesario aplicar la prueba de rangos y signos de Wilcoxon de datos no paramétricos, para muestras de suelos con textura franco arcillo arenoso empleando tablas estadísticas a un nivel de significancia de $P= 0,05$ del 95% de confianza y 15 tamaños muestrales y se trabajó con la siguiente hipótesis nula:

¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Calcio que difieran significativamente?

En el cuadro 37 se presentan los resultados provenientes de la prueba de Wilcoxon.

Cuadro 37. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco arcillo arenoso, $P=0,05$ (95% de Confianza) y $n = 15$.

MEDIANA* METODO TITRIMETRICO (meq/100g)	MEDIANA* ABSORCION ATOMICA (meq/100g)	Σ RANGOS POSITIVOS	Σ RANGOS NEGATIVOS	CALCULO DE LA PRUEBA A DOS COLAS	VALOR CRITICO DEL ESTADISTICO DE LA PRUEBA A DOS COLAS
2,4	2,68	76	-44	44	25

Si comparamos estos datos del cuadro 37 con la tabla estadística A.3 (Anexo 9), se acepta la hipótesis nula, no hay evidencia que la mediana de la diferencia entre los pares de datos sea diferente de cero, por lo tanto no hay evidencia sobre una diferencia sistemática entre los dos métodos analizados

3.6.2 Prueba t por parejas para el calcio. Para corroborar los datos obtenidos en la prueba de Wilcoxon fue necesario aplicar una segunda prueba, la de t por parejas utilizando la ecuación (1.4) y los datos del cuadro 35 obteniéndose los datos presentados en el cuadro 32 con $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 15$ y Grados de Libertad = $(n-1) = 14$, asumiendo la siguiente hipótesis nula: ¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Calcio que difieran significativamente?

Cuadro 38. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura a franco arcillo arenoso, $P=0,05$ (95% de Confianza), $n = 15$ y con Grados de Libertad = $(n-1) = 14$

MEDIA DE LA DIFERENCIA ENTRE PARES \bar{X}_d	DESVIACION ESTANDAR ENTRE LAS DIFERENCIAS S_d	CALCULO DE t	t CRITICO $P=0,05$
-0,3	0,689	-1,4	2,14

Si comparamos estos datos del cuadro 38 con la tabla estadística A.1 (Anexo 7), se acepta la hipótesis nula, no hay valores significativamente diferentes entre las concentraciones medias de calcio determinadas por los dos métodos.

3.6.3 Prueba de rangos y signos de Wilcoxon para análisis de datos no paramétricos para el magnesio. Como se observa en el cuadro 36 la respuesta para cada uno de los métodos con los cuales fue necesario aplicar la prueba de rangos y signos de wilcoxon de datos no paramétricos, para muestras de suelos con textura franco arcillo arenoso, empleando tablas estadísticas a un nivel de significancia de $P= 0,05$ del 95% de confianza y 15 tamaños muestrales y se trabajo con la siguiente hipótesis nula: ¿Los dos

métodos proporcionan valores para las concentraciones de Magnesio que difieran significativamente?

En el cuadro 39 se presentan los resultados provenientes de la prueba de Wilcoxon.

Cuadro 39. Prueba Wilcoxon para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco arcillo arenoso, P=0,05 (95% de Confianza) y n = 15

MEDIANA* METODO TITRIMETRICO (meq/100g)	MEDIANA* ABSORCION ATOMICA (meq/100g)	Σ RANGOS POSITIVOS	Σ RANGOS NEGATIVOS	CALCULO DE LA PRUEBA A DOS COLAS	VALOR CRITICO DEL ESTADISTICO DE LA PRUEBA A DOS COLAS
0,8	0,68	78	-42	42	25

Si comparamos estos datos del cuadro 39 con la tabla estadística A.3 (Anexo 9), se acepta la hipótesis nula, no hay evidencia que la mediana de la diferencia entre los pares de datos sea diferente de cero, por lo tanto no hay evidencia sobre una diferencia sistemática entre los dos métodos analizados.

3.6.4. Prueba t por parejas para el magnesio. Para corroborar los datos obtenidos en la prueba de Wilcoxon fue necesario aplicar una segunda prueba, la de t por parejas utilizando la ecuación (1.4) y los datos del cuadro 36 obteniéndose los datos presentados en el cuadro 34 con P=0,05 (95% de Confianza), n = 15 y Grados de Libertad = (n-1) = 14, asumiendo la siguiente hipótesis nula: ¿Los dos métodos proporcionan valores para las concentraciones de Magnesio que difieran significativamente?

Cuadro 40. Prueba t por parejas para datos obtenidos en la parte experimental para suelos con textura franco arcillo arenoso, P=0,05 (95% de Confianza), n = 15 y con Grados de Libertad = (n-1) = 14

MEDIA DE LA DIFERENCIA ENTRE PARES \bar{X}_d	DESVIACION ESTANDAR ENTRE LAS DIFERENCIAS S_d	CALCULO DE t	t CRITICO P=0,05
0,095	0,247	0,74	2,14

Si comparamos estos datos del cuadro 40 con la tabla estadística A.1 (Anexo 7), se acepta la hipótesis nula, no hay valores significativamente diferentes entre las concentraciones medias de magnesio determinadas por los dos métodos.

CONCLUSIONES

- En la determinación de Calcio y Magnesio por Espectroscopía de Absorción de Atómica y volumetría complexométrica presentan datos confiables y la presencia de errores sistemáticos se consideraron nulos y los errores aleatorios se atribuyen a incertidumbres personales, instrumentales y metodológicos no controlados.
- El análisis estadístico de los resultados permite conocer que tanto el método complexométrico y de espectroscopía de absorción atómica presentan buena reproducibilidad y repetibilidad en las texturas: Arcillosa, Arenoso Franco, Franco Arcilloso, Franco arcillo arenoso y Arenoso.
- Las pruebas no paramétricas (prueba t por parejas y de rangos y signos de Wilcoxon) permitieron probar la aleatoriedad de una secuencia de datos.
- Es importante resaltar que no todos los laboratorios de Análisis Químico de Suelos tienen equipo de Absorción Atómica y pueden determinar Calcio y Magnesio intercambiables por el método complexométrico.
- En la determinación de Calcio en suelos con textura franca al aplicar la prueba t por parejas y de rangos y signos de Wilcoxon para los dos métodos, se notan que presentan valores que difieren significativamente entre sí en el nivel de confianza elegido y por tanto se realizó la prueba F que indicó una aceptación de los dos métodos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. GONZALEZ, Fletcher Alvaro; Métodos Analíticos del Laboratorio de Suelos. Quinta Edición. Editorial IGAC. Bogotá 1990. Pags 4-14, 83-87.
2. OROZCO, Luna F; Suelos y Fertilización. Quinta Edición. Editorial Trillas S.A. Mexico 1998. Pag 16.
3. SALISBURY, Frank y ROSS, Cleon. Fisiología Vegetal. México: Iberoamericana, 1994. P.1
4. Allen NS, Bennett MN, Cox DN, Shipley A, Ehrhardt DW, Long SR. Effects of nod factors on alfalfa root hair Ca^{++} and H^{+} currents and on cytoskeletal behavior. *In* M Daniels, ed, *Advances in Molecular Genetics*, Vol. 3. Kluwer Academics, Dordrecht, The Netherlands, 2000. Pags 107-113.
5. Rudd J.J. y Franklin-Tong V.E., *Ciencias de vida celulares y moleculares*; Editor: Birkhäuser Basilea. 2001. Págs: 214 - 232
6. J. F. Loneragan; Departamento de la ciencia de suelo y de la nutrición de la planta, instituto de la agricultura, universidad de Australia occidental, Nedlands, Australia.
7. GARCIA, Arturo. Textura y propiedades del suelo. Área de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Extremadura España.
8. MILLAR G.E.; *Fundamentos de la ciencia del Suelo*. Quinta Edición. Editorial Continental S.A. México 1975. Pags 13-25, 27-37, 178-200, 211-222.
9. DUCHAUFOR, P; *Manual de Edafología*. Primera Edición. Barcelona 1975. Editorial Toray-masson S.A. Pags 26 – 46, 84 –102.
10. COMPENDIO N° 23; *Los suelos y su fertilidad*. Instituto Colombiano Agropecuario (ICA).
11. FACULTAD, de Ingeniería Agronómica; *Curso de Actualización Diagnostico y manejo de la fertilidad del suelo*. Pag 7-28
12. SUELOS, ABONOS Y FERTILIZANTES. *Tecnología Agropecuaria*, 1ª Edición. Universidad Industrial de Santander, Instituto de Educación a Distancia (INSEDI). Julio 2002.

13. GARY D, Christian; Química Analítica. Segunda Edición. Editorial Limusa. México 1993. Pags 390 –402.
14. SKOOG, Douglas A; Química Analítica. Octava Edición. Editorial Tomson. México 2005. Pags 483 - 489.
15. SKOOG, Douglas A; Análisis Instrumental. Cuarta Edición. Editorial McGraw-Hill. México 1996. Pags 257- 263.
16. JAMES N. MILLER, JANE C. MILLER,; *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. 4ª ed., Prentice Hall, 2002.
17. Kellner R, Mermet JM, Otto M, Widmer MM. The Approved Text to the FECS Curriculum Analytical Chemistry. Capítulo 2: the analytical process, páginas 25-40 y capítulo 3: Quality assurance and quality control, páginas 41-67. Wiley VCH editors, 1998.
18. RUBINSON, Kenneth. Análisis Instrumental. Editorial Prentice may. España 2000.
19. LAMBE, Whitman; Mecánica de suelos, Noriega Editores. México 1994.
20. LOPEZ R., Julio y LOPEZ M., Julio. El Diagnóstico de Suelos y Plantas. 4ª ed. Madrid: Mundi-Prensa, 1990. P. 8,40.
21. BOX, George; HUNTER, William y STUART, J. Estadística para investigadores: Introducción al diseño experimental, análisis de datos y construcción de modelos. Barcelona: Reverté, 1993. P. 34, 45, 89.
22. COLOMBIA. INSTITUTO GEOGRAFICO AGUSTIN CODAZZI. Métodos analíticos del laboratorio de suelos. Bogotá: El instituto, 1990. P.56.
23. MATEO, José M. Manual de Prácticas y Actuaciones Agroambientales. Editorial Agrícola Española s.a. Madrid. 1996. P. 138, 139.

BIBLIOGRAFIA

Allen NS, Bennett MN, Cox DN, Shipley A, Ehrhardt DW, Long SR. Effects of nod factors on alfalfa root hair Ca^{++} and H^+ currents and on cytoskeletal behavior. In M Daniels, ed, *Advances in Molecular Genetics*, Vol. 3. Kluwer Academics, Dordrecht, The Netherlands, 2000. Pags 107-113.

BOX, George; HUNTER, William y STUART, J. Estadística para investigadores: Introducción al diseño experimental, análisis de datos y construcción de modelos. Barcelona: Reverté, 1993. P. 34, 45, 89.

COLOMBIA. INSTITUTO GEOGRAFICO AGUSTIN CODAZZI. Métodos analíticos del laboratorio de suelos. Bogotá: El instituto, 1990. P.56.

COMPENDIO N° 23; Los suelos y su fertilidad. Instituto Colombiano Agropecuario (ICA).

DUCHAUFOR, P; Manual de Edafología. Primera Edición. Barcelona 1975. Editorial Toray-masson S.A. Pags 26 – 46, 84 –102.

FACULTAD, de Ingeniería Agronómica; Curso de Actualización Diagnostico y manejo de la fertilidad del suelo. Pag 7-28

GARCIA, Arturo. Textura y propiedades del suelo. Área de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Extremadura España.

GONZALEZ, Fletcher Alvaro; Métodos Analíticos del Laboratorio de Suelos. Quinta Edición. Editorial IGAC. Bogotá 1990. Pags 4-14, 83-87.

J. F. Loneragan; Departamento de la ciencia de suelo y de la nutrición de la planta, instituto de la agricultura, universidad de Australia occidental, Nedlands, Australia.

JAMES N. MILLER, JANE C. MILLER,; *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. 4ª ed., Prentice Hall, 2002.

Kellner R, Mermet JM, Otto M, Widmer MM. The Approved Text to the FECS Curriculum Analytical Chemistry. Capítulo 2: the analytical process, páginas 25-40 y capítulo 3: Quality assurance and quality control, páginas 41-67. Wiley VCH editors, 1998.

LAMBE, Whitman; Mecánica de suelos, Noriega Editores. México 1994.

LOPEZ R., Julio y LOPEZ M., Julio. El Diagnóstico de Suelos y Plantas. 4ª ed. Madrid: Mundi-Prensa, 1990. P. 8,40.

MATEO, José M. Manual de Prácticas y Actuaciones Agroambientales. Editorial Agrícola Española s.a. Madrid. 1996. P. 138, 139.

MILLAR G.E.; Fundamentos de la ciencia del Suelo. Quinta Edición. Editorial Continental S.A. México 1975. Pags 13-25, 27-37, 178-200, 211-222.

OROZCO, Luna F; Suelos y Fertilización. Quinta Edición. Editorial Trillas S.A. Mexico 1998. Pag 16.

RUBINSON, Kenneth. Análisis Instrumental. Editorial Prentice may. España 2000.

Rudd J.J. y Franklin-Tong V.E., Ciencias de vida celulares y moleculares; Editor: Birkhäuser Basilea. 2001. Págs: 214 - 232 .

SALISBURY, Frank y ROSS, Cleon. Fisiología Vegetal. México: Iberoamericana, 1994. P.1

SKOOG, Douglas A; Análisis Instrumental. Cuarta Edición. Editorial McGraw-Hill. México 1996. Pags 257- 263.

SKOOG, Douglas A; Química Analítica. Octava Edición. Editorial Tomson. México 2005. Pags 483 - 489.

SUELOS, ABONOS Y FERTILIZANTES. Tecnología Agropecuaria, 1ª Edición. Universidad Industrial de Santander, Instituto de Educación a Distancia (INSEDI). Julio 2002.

ANEXOS

Anexo 1. Resultados del análisis de muestras de suelos Arcilloso por los métodos de complexometría y Absorción atómica.

mL EDTA	Ca + Mg(meq/100g)	mL EDTA	Titulación de Ca (meq/100g)	Titulación de Mg (meq/100g)	Absorción Atómica de Ca (meq/100g)	Absorción Atómica de Mg (meq/100g)	TEXTURA
1,5	6	1,2	4,8	1,2	5,34	0,45	Arcilloso
1,9	7,6	1,4	5,6	2	5,13	1,73	Arcilloso
6	24	5,8	23,2	0,8	22,65	0,5	Arcilloso
6,3	25,2	6	24	1,2	23,78	0,95	Arcilloso
3,5	14	3	12	2	11,6	1,58	Arcilloso
3,3	13,2	3	12	1,2	13,11	1,72	Arcilloso
1,9	7,6	1,6	6,4	1,2	6,12	0,84	Arcilloso
7,5	30	7,2	28,8	1,2	28,38	0,64	Arcilloso
3,4	13,6	1,5	6	7,6	7,7	6,04	Arcilloso
6	24	5,2	20,8	3,2	21,4	2,9	Arcilloso
6,7	26,8	6,5	26	0,8	26,81	0,88	Arcilloso
5,6	22,4	5,6	22,4	0	24,89	0,39	Arcilloso
1,8	7,2	1,7	6,8	0,4	6,39	0,7	Arcilloso
1,6	6,4	1,3	5,2	1,2	5,41	1,32	Arcilloso
3,6	14,4	3,1	12,4	2	12,2	1,81	Arcilloso
7,2	28,8	7	28	0,8	27,5	0,78	Arcilloso
2	8	1,5	6	2	5,95	1,82	Arcilloso
5,9	23,6	5,8	23,2	0,4	22,42	0,36	Arcilloso
3,2	12,8	3,1	12,4	0,4	11,8	0,35	Arcilloso
1,7	6,8	1,4	5,6	1,2	5,72	1,91	Arcilloso

Fuente: El autor

Anexo 2. Resultados del análisis de muestras de suelos Arenoso-franco por los métodos de complexometría y Absorción atómica.

mL EDTA	Ca + Mg(meq/100g)	mL EDTA	Titulación de Ca (meq/100g)	Titulación de Mg (meq/100g)	Absorción Atómica de Ca (meq/100g)	Absorción Atómica de Mg (meq/100g)	TEXTURA
0,4	1,6	0,3	1,2	0,4	1,31	0,6	Arenoso Franco
3,3	13,2	2,5	10	3,2	12,88	2,64	Arenoso Franco
1	4	0,6	2,4	1,6	2,72	1,05	Arenoso Franco
0,6	2,4	0,5	2	0,4	2,04	0,45	Arenoso Franco
0,5	2	0,5	2	0	1,7	0,34	Arenoso Franco
0,2	0,8	0,1	0,4	0,4	1,02	0,38	Arenoso Franco
0,5	2	0,3	1,2	0,8	1,39	0,51	Arenoso Franco
0,4	1,6	0,3	1,2	0,4	1,31	0,46	Arenoso Franco
1,4	5,6	1,2	4,8	0,8	5,2	1,25	Arenoso Franco
2,4	9,6	2,2	8,8	0,8	10,22	0,57	Arenoso Franco
0,2	0,8	0,2	0,8	0	0,86	0,25	Arenoso Franco
0,2	0,8	0,2	0,8	0	0,6	0,2	Arenoso Franco
0,4	1,6	0,3	1,2	0,4	1,13	0,35	Arenoso Franco
0,9	3,6	0,8	3,2	0,4	3,09	0,45	Arenoso Franco
0,4	1,6	0,3	1,2	0,4	0,96	0,28	Arenoso Franco

mL EDTA	Ca + Mg(meq/100g)	mL EDTA	Titulación de Ca (meq/100g)	Titulación de Mg (meq/100g)	Absorción Atómica de Ca	Absorción Atómica de Mg (meq/100g)	TEXTURA
3,2	12,8	2,3	9,2	3,6	8,76	3,39	Arenoso Franco
1,2	4,8	0,7	2,8	2	2,95	1,71	Arenoso Franco
3	12	2,5	10	2	9,17	2,42	Arenoso Franco
4,3	17,2	3,7	14,8	2,4	14,43	2,71	Arenoso Franco
0,6	2,4	0,5	2	0,4	2,13	0,25	Arenoso Franco
0,3	1,2	0,2	0,8	0,4	0,8	0,26	Arenoso Franco
0,2	0,8	0,1	0,4	0,4	0,4	0,17	Arenoso Franco
0,2	0,8	0,1	0,4	0,4	0,5	0,15	Arenoso Franco
0,2	0,8	0,1	0,4	0,4	0,5	0,18	Arenoso Franco
0,1	0,4	0,1	0,4	0	0,2	0,14	Arenoso Franco
5,5	22	4,6	18,4	3,6	17,9	3,29	Arenoso Franco
1,4	5,6	1,1	4,4	1,2	4	0,91	Arenoso Franco
3,3	13,2	1,6	6,4	6,8	6,3	6,6	Arenoso Franco

Fuente: El autor

Anexo 3. Resultados del análisis de muestras de suelos franco por los métodos de complexometría y Absorción atómica.

mL EDTA	Ca + Mg(meq/100g)	mL EDTA	Titulación de Ca (meq/100g)	Titulación de Mg (meq/100g)	Absorción Atómica de Ca (meq/100g)	Absorción Atómica de Mg (meq/100g)	TEXTURA
0,4	1,6	0,3	1,2	0,4	1,16	0,46	Franco
0,6	2,4	0,5	2	0,4	2,13	0,43	Franco
0,6	2,4	0,5	2	0,4	2,28	0,52	Franco
2,8	11,2	2,3	9,2	2	9,61	2,64	Franco
3	12	2,3	9,2	2,8	9,64	2,48	Franco
5,2	20,8	4,5	18	2,8	20,18	2,66	Franco
0,5	2	0,4	1,6	0,4	1,7	0,57	Franco
5,9	23,6	3,3	13,2	10,4	14,62	9,8	Franco
1,2	4,8	0,8	3,2	1,6	3,5	1,21	Franco
1,9	7,6	1,7	6,8	0,8	7,11	0,69	Franco
0,1	0,4	0,1	0,4	0	0,61	0,13	Franco
1,2	4,8	0,7	2,8	2	3,2	1,91	Franco
2,3	9,2	1,5	6	3,2	6,89	2,45	Franco
0,5	2	0,4	1,6	0,4	2,25	0,49	Franco
3,3	13,2	2,8	11,2	2	10,64	2,13	Franco
4,5	18	4,1	16,4	1,6	16,03	1,31	Franco
0,2	0,8	0,1	0,4	0,4	0,57	0,14	Franco
2,4	9,6	1,8	7,2	2,4	6,81	2,21	Franco
0,9	3,6	0,8	3,2	0,4	3,06	0,63	Franco
2	8	1,7	6,8	1,2	7,23	0,71	Franco
8,7	34,8	8,4	33,6	1,2	32,8	1	Franco
0,3	1,2	0,2	0,8	0,4	2,37	0,64	Franco
2,2	8,8	1,8	7,2	1,6	6,66	1,89	Franco
4	16	2,8	11,2	4,8	10,59	4,15	Franco

mL EDTA	Ca + Mg(meq/100g)	mL EDTA	Titulación de Ca (meq/100g)	Titulación de Mg (meq/100g)	Absorción Atómica de Ca	Absorción Atómica de Mg (meq/100g)	TEXTURA
2,3	9,2	1,7	6,8	2,4	7,6	2,78	Franco
0,9	3,6	0,6	2,4	1,2	2,7	0,84	Franco
5,3	21,2	5,2	20,8	0,4	19,97	0,88	Franco
1,7	6,8	1,5	6	0,8	5,87	0,63	Franco
1,6	6,4	1,5	6	0,4	7,23	0,6	Franco
1,2	4,8	0,8	3,2	1,6	3,74	1,18	Franco
0,5	2	0,4	1,6	0,4	1,95	0,52	Franco

Fuente: El autor

Anexo 4. Resultados del análisis de muestras de suelos franco Arcilloso por los métodos de complexometría y Absorción atómica.

mL EDTA	Ca + Mg(meq/100g)	mL EDTA	Titulación de Ca (meq/100g)	Titulación de Mg (meq/100g)	Absorción Atómica de Ca	Absorción Atómica de Mg (meq/100g)	TEXTURA
2,1	8,4	1,8	7,2	1,2	7,48	1,66	Franco Aciloso
2,4	9,6	2,1	8,4	1,2	9,26	1,46	Franco Aciloso
2,5	10	2,2	8,8	1,2	8,17	0,76	Franco Aciloso
0,8	3,2	0,7	2,8	0,4	2,59	0,56	Franco Aciloso
4,3	17,2	2,5	10	7,2	9,57	6,71	Franco Aciloso
6,5	26	6,3	25,2	0,8	25,29	1,05	Franco Arcilloso
5,2	20,8	4,7	19,1	1,7	19,24	1,64	Franco Arcilloso
3,7	14,8	3,3	13,2	1,6	13,65	1,73	Franco Arcilloso
1,1	4,4	0,9	3,6	0,8	3,92	0,88	Franco Arcilloso
6,4	25,6	5,9	23,6	2	23,9	2,08	Franco Arcilloso
6	24	5,8	23,2	0,8	24,77	0,77	Franco Arcilloso
0,2	0,8	0,1	0,4	0,4	0,73	0,25	Franco Arcilloso
6,4	25,6	5,8	23,2	2,4	23,71	1,72	Franco Arcilloso
6,7	26,8	6,2	24,8	2	25,56	1,97	Franco Arcilloso
1	4	0,8	3,2	0,8	3,55	0,63	Franco Arcilloso

Fuente: El autor

Anexo 5. Resultados del análisis de muestras de suelos franco Arcillo arenoso por los métodos de complexometría y Absorción atómica.

mL EDTA	Ca + Mg(meq/100g)	mL EDTA	Titulación de Ca (meq/100g)	Titulación de Mg (meq/100g)	Absorción Atómica de Ca	Absorción Atómica de Mg (meq/100g)	TEXTURA
0,3	1,2	0,2	0,8	0,4	0,91	0,68	Franco Arcillo Arenoso
0,5	2	0,3	1,2	0,8	1,68	0,68	Franco Arcillo Arenoso
0,1	0,4	0,1	0,4	0	0,63	0,13	Franco Arcillo Arenoso
0,3	1,2	0,2	0,8	0,4	1,1	0,27	Franco Arcillo Arenoso
0,5	2	0,4	1,6	0,4	1,65	0,29	Franco Arcillo Arenoso
0,9	3,6	0,7	2,8	0,8	2,64	0,32	Franco Arcillo Arenoso
0,4	1,6	0,3	1,2	0,4	0,82	0,25	Franco Arcillo Arenoso
3,5	14	3	12	2	11,49	1,94	Franco Arcillo Arenoso
3,8	15,2	2,9	11,6	3,6	12,5	3,06	Franco Arcillo Arenoso
0,82	3,28	0,6	2,4	0,88	2,68	0,59	Franco Arcillo Arenoso
3,2	12,8	3	12	0,8	13,39	0,6	Franco Arcillo Arenoso
0,8	3,2	0,6	2,4	0,8	2,68	0,75	Franco Arcillo Arenoso
1,1	4,4	0,6	2,4	2	2,82	2,08	Franco Arcillo Arenoso
8,5	34	8,2	32,8	1,2	34,68	1,03	Franco Arcillo Arenoso
4,3	17,2	4	16	1,2	15,24	1,58	Franco Arcillo Arenoso

Fuente: El autor

Anexo 6. Resultados del análisis de muestras de suelos arenoso por los métodos de complexometría y Absorción atómica.

mL EDTA	Ca + Mg(meq/100g)	mL EDTA	Titulación de Ca (meq/100g)	Titulación de Mg (meq/100g)	Absorción Atómica de Ca	Absorción Atómica de Mg (meq/100g)	TEXTURA
0,2	0,8	0,1	0,4	0,4	0,79	0,23	Arenoso
0,2	0,8	0,1	0,4	0,4	0,74	0,23	Arenoso
0,3	1,2	0,2	0,8	0,4	0,85	0,2	Arenoso
0,3	1,2	0,2	0,8	0,4	0,81	0,25	Arenoso
0,5	2	0,4	1,6	0,4	1,34	0,42	Arenoso
9	36	6,7	26,8	9,2	26,5	9,39	Arenoso

Fuente: El autor

Anexo 7. Tabla estadística A.1 La distribución t

Valor de t para un intervalo de confianza de Valor crítico de $ t $ para valores de P de Número de grados de libertad	90%	95%	98%	99%
1	6.31	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.30	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.13	2.78	3.75	4.60
5	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.89	2.36	3.00	3.50
8	1.86	2.31	2.90	3.36
9	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.81	2.23	2.76	3.17
12	1.78	2.18	2.68	3.05
14	1.76	2.14	2.62	2.98
16	1.75	2.12	2.58	2.92
18	1.73	2.10	2.55	2.88
20	1.72	2.09	2.53	2.85
30	1.70	2.04	2.46	2.75
50	1.68	2.01	2.40	2.68
∞	1.64	1.96	2.33	2.58

Los valores críticos de $|t|$ son adecuados para una prueba de *dos* colas. Para una prueba de *una* cola el valor se toma de la columna para dos veces el valor de P deseado, por ejemplo, para una prueba de una cola, $P = 0.005$, 5 grados de libertad, el valor crítico se lee de la columna $P = 0.10$ y es igual a 2.02.

Fuente: Miller J, 2002.

Anexo 8. Tabla estadística A.2 Valores Críticos de F para una prueba a una cola ($P= 0.05$)

$\nu_2 \backslash \nu_1$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30
2	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.70	8.66	8.62
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.86	5.80	5.75
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.62	4.56	4.50
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.94	3.87	3.81
7	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.51	3.44	3.38
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.22	3.15	3.08
9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.01	2.94	2.86
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.85	2.77	2.70
15	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.40	2.33	2.25
20	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.20	2.12	2.04
30	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.01	1.93	1.84

Fuente: Miller J, 2002.

Anexo 9. Tabla estadística A.3 La prueba de rangos y signos de Wilcoxon. Valores críticos para el estadístico a P= 0.05

<i>n</i>	Prueba de una cola	Prueba de dos colas
5	0	NA
6	2	0
7	3	2
8	5	3
9	8	5
10	10	8
11	13	10
12	17	13
13	21	17
14	25	21
15	30	25

La hipótesis nula puede rechazarse cuando el estadístico de la prueba sea \leq que el valor tabulado. NA indica que la prueba no puede ser aplicada.

Fuente: Miller J, 2002.