

UCUENCA

Universidad de Cuenca

Facultad de Ciencias Químicas

Carrera de Ingeniería Química

Validación de métodos analíticos para la determinación de Nitrógeno Total, y Potasio en suelos.

Trabajo de titulación previo
a la obtención del título de
Ingeniero Químico

Autores:

Ángel Josué Gallardo Loayza

Anabella Salomé Salinas Ojeda

Directora:

Sonia Margoth Astudillo Ochoa

ORCID: 0000-0002-8351-6031

Cuenca, Ecuador

2023-06-21

Resumen

El presente trabajo de investigación tuvo como objetivo principal la validación de los ensayos de Nitrógeno Total Kjeldahl y Potasio en suelos. El estudio se llevó a cabo en el laboratorio de suelos de la Facultad de Ciencias Químicas, con la finalidad de garantizar la confiabilidad de los resultados obtenidos a través de los métodos aplicados.

Los parámetros de validación evaluados, comprendieron la precisión, exactitud y límites de detección y cuantificación, los cuales se calcularon en base a los datos obtenidos en el laboratorio, en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad. Los resultados para el ensayo de Nitrógeno Total Kjeldahl, fueron precisión $< 4\%$ de coeficiente de variación; exactitud $\geq 95\%$ de recuperación; límite de detección $\leq 0,5 \frac{mg}{kg}$; límite de cuantificación $\leq 1,65 \frac{mg}{kg}$. Los resultados para el ensayo de Potasio fueron precisión $< 1\%$ de coeficiente de variación; exactitud $\geq 98\%$ de recuperación; límite de detección $0,3 \frac{mg}{kg}$; límite de cuantificación $1,03 \frac{mg}{kg}$. Para el análisis de Nitrógeno Total Kjeldahl se tomó como referencia el reporte del laboratorio Gruentec, mientras que para el análisis de Potasio se consideró el reporte del laboratorio Agroanálisis.

Los resultados obtenidos para cada ensayo cumplen con los objetivos de validación que fueron fijados respectivamente, por lo que se pueden declarar ambos métodos como validados.

Palabras clave: Validación. Ensayo. Probabilístico. Nitrógeno Total Kjeldahl. Potasio.

Abstract

The present research work had as its main objective the validation of the Kjeldahl Total Nitrogen and Potassium tests in soils. The study was carried out at the Soil Laboratory of the Faculty of Chemical Sciences, aiming to ensure the reliability of the results obtained through the applied methods.

The evaluated validation parameters included precision, accuracy and limits of detection and quantification, and were calculated based on the data obtained in the laboratory under conditions of repeatability and reproducibility. The results for the Kjeldahl Total Nitrogen test were accuracy " $<4\%$ " of coefficient of variation; " $\geq 95\%$ " accuracy of recovery; limit of detection " $\leq 0,5$ " "mg" /"kg"; limit of quantification " $\leq 1,65$ " "mg" /"kg". The results for the Potassium test were accuracy " $<1\%$ " of coefficient of variation; " $\geq 98\%$ " accuracy of recovery; limit of detection "0,3" "mg" /"kg"; limit of quantification "1,03" "mg" /"kg". For the analysis of Total Kjeldahl Nitrogen, the laboratory report from Gruentec was taken as a reference, while for the analysis of Potassium, the laboratory report from Agroanalysis was considered.

The results obtained for each trial meet the validation objectives that were set respectively, so both methods can be declared as validated.

Keywords: Validation. Practice. Probabilistic. Total Nitrogen Kjeldahl. Potassium.

Índice de Contenidos

RESUMEN.....	2
ABSTRACT.....	3
ÍNDICE	4
DEDICATORIA	12
AGRADECIMIENTOS.....	14
INTRODUCCIÓN.....	15
OBJETIVOS.....	16
CAPÍTULO I.....	17
1. MARCO TEÓRICO	17
1.1. Suelo.....	17
1.1.1. Perfil del suelo.....	17
1.1.2. Propiedades del suelo.....	18
1.1.2.1. Propiedades físicas	18
1.1.2.1.1. Textura	18
1.1.2.1.2. Porosidad	19
1.1.2.1.3. Estructura del suelo	20
1.1.2.2. Propiedades químicas	20
1.1.2.2.1. Conductividad eléctrica.....	20
1.1.2.2.2. Cantidad de materia orgánica.....	21
1.1.2.2.3. pH.....	21
1.1.2.2.4. Capacidad de intercambio catiónico	22
1.2. Elementos nutritivos necesarios para el crecimiento de las plantas.....	25
1.2.1. Macronutrientes	25
1.2.1.1. Nutrientes primarios.....	26
1.2.1.2. Nutrientes secundarios	27
1.2.2. Micronutrientes.....	27
1.3. Nitrógeno en el suelo.....	28
1.3.1. Fijación del nitrógeno atmosférico	28
1.3.1.1. Fijación atmosférica.....	28
1.3.1.2. Fijación biológica	28
1.3.1.2.1. Factores que afectan la fijación	29

1.3.2.	Mineralización	29
1.3.2.1.	Ciclo del nitrógeno	30
1.4.	<i>Potasio en el suelo</i>	30
1.4.1.	Fijación del potasio en el suelo.....	31
1.4.1.1.	Factores que afectan la fijación	31
1.4.2.	Formas asimilables de potasio en el suelo	32
1.4.3.	Ciclo del potasio en el suelo.....	33
1.5.	<i>Análisis químicos de los suelos</i>	34
1.5.1.	Soluciones químicas extractoras	34
1.6.	<i>Método de determinación de nitrógeno en el suelo</i>	34
1.6.1.	Método de Kjeldahl.....	34
1.7.	<i>Método de determinación de potasio en el suelo</i>	35
1.7.1.	Extracción con Acetato de amonio	35
1.8.	<i>Validación de métodos analíticos</i>	36
1.8.1.	Parámetros de validación	36
1.8.1.1.	Precisión.....	36
1.8.1.2.	Exactitud.....	37
1.8.1.3.	Límite de detección.....	38
1.8.1.4.	Límite de cuantificación	38
1.8.1.5.	Incertidumbre.....	39
1.8.1.6.	Selectividad	39
1.8.1.7.	Sensibilidad analítica	39
1.8.1.8.	Robustez	39
1.8.1.9.	Linealidad	39
1.8.1.10.	Intervalo de trabajo	40
1.8.1.11.	Estabilidad	41
1.8.1.12.	Test de Shapiro-Wilk.....	41
1.8.1.13.	Test de C Cochran	41
1.8.1.14.	Test de Kruskal-Wallis.....	42
CAPÍTULO II	43
2.	METODOLOGÍA.....	43
2.1.	<i>Muestreo del suelo</i>	43
2.1.1.	Objeto	43
2.1.2.	Ubicación geográfica de la zona de muestreo	43
2.1.3.	Preparación previa al muestreo del suelo.....	44

2.1.3.1. Delimitación de la zona de muestreo	44
2.1.3.2. Puntos Submuestras.....	45
2.1.4. Materiales para realizar el muestreo.....	45
2.1.5. Procedimiento para el muestreo.....	46
2.1.6. Procesamiento de la muestra	47
2.1.6.1. Materiales empleados para el procesamiento	47
2.1.6.2. Procedimiento.....	48
2.2. Validación de los métodos analíticos.....	48
2.2.1. Puesta a punto	50
2.2.1.1. Nitrógeno Total Kjeldahl.....	50
2.2.1.2. Potasio	50
2.2.2. Elección de los parámetros de validación y fijación de los objetivos.....	51
2.2.2.1. Nitrógeno Total Kjeldahl.....	51
2.2.2.2. Potasio	51
2.2.3. Diseño experimental por tipo de ensayo.....	52
2.2.3.1. Nitrógeno Total Kjeldahl.....	52
2.2.3.2. Potasio	53
2.2.4. Validación del método analítico de Nitrógeno Total	54
2.2.4.1. Objetivo	54
2.2.4.2. Resumen	54
2.2.4.3. Fundamento	54
2.2.4.4. Equipos, materiales y reactivos:	54
2.2.4.5. Metodología de validación	55
2.2.4.5.1. Preparación de la muestra.....	55
2.2.4.5.2. Cuantificación de Nitrógeno Total Kjeldahl.....	55
2.2.4.5.3. Control de los ensayos	56
2.2.5. Validación del método analítico de Potasio	56
2.2.5.1. Objetivo	56
2.2.5.2. Resumen	56
2.2.5.3. Fundamento	56
2.2.5.4. Equipos, materiales y reactivos:	56
2.2.5.5. Metodología de validación	57
2.2.5.5.1. Preparación de la muestra.....	57
2.2.5.5.2. Cuantificación de Potasio en el espectro de absorción atómica.....	57
2.2.5.5.3. Control de los ensayos	58

2.3.	<i>Análisis estadístico</i>	58
2.3.1.	Test de Shapiro-Wilk	58
2.3.2.	Test de Kruskal-Wallis.....	58
2.3.3.	Cálculo de los parámetros de validación	58
2.3.3.1.	Precisión.....	58
2.3.3.1.1.	Análisis de varianzas	58
2.3.3.1.2.	Test de Cochran	59
2.3.3.2.	Exactitud.....	59
2.3.3.3.	Límite de detección.....	59
2.3.3.4.	Límite de cuantificación	60
CAPÍTULO III.....		61
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	61
3.1.	<i>Resultados para la validación de Nitrógeno Total Kjeldahl</i>	61
3.1.1.	Prueba de Normalidad	61
3.1.2.	Análisis no paramétrico Kruskal-Wallis.....	61
3.1.3.	Precisión	62
3.1.3.1.	Análisis paramétrico (ANOVA).....	62
3.1.3.2.	Condiciones de repetibilidad y reproducibilidad	62
3.1.3.3.	Prueba de Cochran.....	63
3.1.4.	Exactitud	63
3.1.5.	Límite de detección	63
3.1.6.	Límite de cuantificación.....	64
3.2.	<i>Resultados de la validación de Potasio</i>	65
3.2.1.	Prueba de Normalidad	65
3.2.2.	Análisis no paramétrico Kruskal-Wallis.....	65
3.2.3.	Precisión	66
3.2.3.1.	Análisis paramétrico (ANOVA).....	66
3.2.3.2.	Condiciones de repetibilidad y reproducibilidad	66
3.2.3.3.	Prueba de Cochran.....	67
3.2.4.	Exactitud.....	67
3.2.5.	Límite de detección	67
3.2.6.	Límite de cuantificación.....	68
3.3.	<i>Resumen de los resultados</i>	68
3.4.	<i>Discusión de los resultados</i>	68

CAPÍTULO VI	71
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	71
4.2. <i>Conclusiones</i>	71
4.3. <i>Recomendaciones</i>	72
REFERENCIAS	73
ANEXOS.....	81

Índice de tablas

Tabla 1. Horizontes del suelo y sus características.....	18
Tabla 2. partículas minerales del suelo.....	19
Tabla 3. Parámetros de calidad de agua de riego.....	21
Tabla 4. pH, efectos y términos descriptivos de los suelos, esperables acorde al rango.	22
Tabla 5. Valoración acorde a la capacidad de intercambio catiónico.	24
Tabla 6. Absorción y contenido de Nitrógeno y fósforo en la planta.....	26
Tabla 7. Contenido, función y forma de absorción de nutrientes en la planta.	27
Tabla 8. Parámetros en la validación de métodos.	36
Tabla 9. Coordenadas de delimitación de la zona de muestreo.....	44
Tabla 10. Materiales utilizados para la toma de muestra.	46
Tabla 11. Material utilizado para el procesamiento de la muestra.....	47
Tabla 12. Afinación para el ensayo de Nitrógeno Total Kjeldahl.	50
Tabla 13. Afinación para el ensayo de Potasio	50
Tabla 14. Parámetros de validación vs objetivos para el análisis de Nitrógeno Total.....	51
Tabla 15. Parámetros de validación vs objetivos para el análisis de Potasio.	51
Tabla 16. Cuantificación de Nitrógeno Total Kjeldahl, diseño experimental.	52
Tabla 17. Cuantificación de Potasio, diseño experimental.	53
Tabla 18. Equipos empleados para la cuantificación de Nitrógeno Total.	54
Tabla 19. Materiales empleados para la cuantificación de Nitrógeno Total.....	54
Tabla 20. Reactivos empleados para la cuantificación de Nitrógeno Total.....	55
Tabla 21. Equipos empleados para la cuantificación de Potasio.....	56
Tabla 22. Materiales empleados para la cuantificación de Potasio.	57
Tabla 23. Reactivos empleados para la cuantificación de Potasio.	57
Tabla 24. Análisis ANOVA.	58
Tabla 25. Cálculo de los coeficientes de variación.....	59
Tabla 26. Prueba de Normalidad para las concentraciones de Nitrógeno Total obtenidos con el software IBM SPSS.....	61
Tabla 27. Resultados del análisis no probabilístico obtenidos con el software IBM SPSS para Nitrógeno.....	61
Tabla 28. Análisis estadístico basado en las concentraciones de Nitrógeno Total obtenidas en el laboratorio.	62
Tabla 29. Lecturas de la concentración de Nitrógeno Total de los blancos.....	63

Tabla 30. Prueba de Normalidad para las concentraciones de Potasio obtenidos con el software IBM SPSS.....	65
Tabla 31. Resultados del análisis no probabilístico obtenidos con el software IBM SPSS para Potasio.	65
Tabla 32. Análisis estadístico basado en las concentraciones de Potasio obtenidas en el laboratorio.	66
Tabla 33. Lecturas de la concentración de Potasio de los blancos.	67
Tabla 34. Evaluación de los estadísticos obtenidos en comparación con los objetivos de validación fijados.....	68

Índice de figuras

Figura 1. Horizontes principales que puede presentar el perfil del suelo. Sánchez (2015). https://www.researchgate.net/publication	17
Figura 2. Estructura del suelo. [Imagen].(Rai et al., 2017), https://n9.cl/4o1pz	20
Figura 3. Diagrama esquemático que muestra el intercambio de cationes entre las superficies del suelo y la solución del suelo, y el movimiento de estos cationes desde la solución del suelo hasta las raíces (rizosfera) para su absorción. [Imagen].(INTAGRI, 2015). https://www.intagri.com/articulos/suelos/la-capacidad-de-intercambio-cationico-del-suelo	23
Figura 4. Composición elemental promedio de las plantas. [Imagen]. (World Fertilizer use Manual, 1992). https://www.fao.org/3/x4781s/x4781s.pdf	25
Figura 5. Esquema detallado del ciclo del Nitrógeno. [Imagen]. (Benimeli et al., 2019). https://www.studocu.com/pe/document/universidad-catolica-sedes-sapientiae/suelos/el-nitrogeno-del-suelo-2019/12751686	30
Figura 6. Esquema detallado del ciclo del potasio. [Imagen]. (Maldonado, 2020). https://geologiaweb.com/geologia-general/ciclo-potasio	33
Figura 7. Comportamiento lineal del método. [Imagen].(Instituto de Salud Pública, 2010). https://www.ispch.cl/sites/default/files/documento_tecnico/2010/12	40
Figura 8. Ubicación de la zona de muestreo. Fuente: Elaborado por el autor.	43
Figura 9. Zona de interés. Fuente: Elaborado por el autor.....	44
Figura 10. Croquis de la zona de muestreo. Fuente: Elaborado por el autor.....	45
Figura 11: Toma de 20 submuestras en forma de zigzag. Fuente: Elaborado por el autor.	45
Figura 12. Definición de los puntos de muestreo en forma de zigzag.....	46
Figura 13. Secuencia de toma y limpieza de la submuestra. [Ilustración]. (Mendoza & Espinoza, 2017). https://repositorio.una.edu.ni/3613/1/P33M539.pdf	47
Figura 14. Proceso de cuarteo. [Imagen]. (AGROCALIDAD, 2018). https://www.agrocalidad.gob.ec	47
Figura 15. Molido y tamizado. Fuente: Elaborado por el autor.	48
Figura 16. Muestra procesada y empaquetada. Fuente: Elaborado por el autor.	48

Dedicatoria

Para el amor más grande de mi vida,
mis abuelos, Elsa y Severo.

A mi Padre, Luis, por brindarme su
ejemplo y confianza.

A mi hermano, Carlos, por siempre
apoyarme de manera incondicional.

Josué

A mis padres, Lola y Darwin, por creer en mi desde el primer día y por apoyarme todo el tiempo. Este logro también es suyo

A mis hermanos, Erick y Juan, por su apoyo y por estar en los momentos más importantes de mi vida.

A mis amigos, por su cariño y apoyo incondicional durante toda la carrera.

Salomé

Agradecimientos

A Dios gracias por todas las bendiciones que has derramado sobre nosotros y por habernos guiado en el camino y permitirnos culminar con éxito esta etapa de nuestras vidas.

Queremos agradecer de manera muy especial a nuestra tutora, Ing. Sonia Astudillo, por brindarnos su confianza, compartirnos sus conocimientos y en especial por su cariño.

Agradecer al Ing. Jaime Cuenca, responsable del Laboratorio, por su paciencia, tiempo y apoyo.

Queremos agradecer también a todos nuestros familiares y amigos que nos apoyaron a lo largo de la carrera de manera incondicional.

Finalmente, gracias Universidad de Cuenca y Facultad de Ciencias Químicas por recibirnos y acogernos.

Josué y Salomé

Introducción

El suelo es un recurso tridimensional, trifásico, dinámico, definido por propiedades específicas obtenidas durante su evolución, que le permiten satisfacer en mayor o menor medida las necesidades de crecimiento para las plantas u otros organismos (Sánchez, 2011).

El análisis de suelos es importante, debido a que permite evaluar la fertilidad del suelo y el manejo de nutrientes de las plantas. Lograr y mantener niveles apropiados de fertilidad del suelo, especialmente la disponibilidad de nutrientes para las plantas, es de suma importancia para que las tierras agrícolas sigan siendo capaces de mantener la producción de cultivos a un nivel aceptable (Johnston, 2011).

Por tal razón, este trabajo investigativo nos permitirá demostrar, a través de estudios experimentales basados en la ciencia, que los métodos analíticos tienen las características de rendimiento adecuadas para satisfacer las necesidades analíticas pretendidas (L. López, 2009). Para ello se determinarán los parámetros de rendimiento: exactitud, precisión (repetibilidad, reproducibilidad), límite de detección y límite de cuantificación.

El Método de referencia para la determinación del nitrógeno será Standard Methods, Ed. 22. 2012 4500-NOrg y para el potasio FAO, 2008. Boletín de nutrición fertilizante y vegetal #19. Se llevarán a cabo en el Laboratorio de suelos de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Cuenca, con el objetivo de obtener resultados que cumplan con los criterios de aceptación establecidos para validar métodos analíticos ya que es importante que el laboratorio cuente con métodos normalizados y validados bajo la norma NTE INEN-ISO/IEC 17025:2005 para poder brindar a sus estudiantes y a la comunidad resultados verídicos y confiables tanto para el mejoramiento académico como para los servicios externos.

Por otro lado, también se desea realizar el estudio inicial de una muestra de suelo obtenida de la ciudad de Piñas de la provincia de El Oro, debido que este se encuentra formando parte de un proyecto agrícola. Los propietarios del sector afirman que el suelo es adecuado para el crecimiento de balsa, por lo que a través del análisis de los macro nutrientes (Nitrógeno total y Potasio) se podrá corroborar o corregir tales aseveraciones.

Objetivos

Objetivo General.

Validar los métodos analíticos para la determinación de nitrógeno total y potasio en suelos.

Objetivos Específicos.

- Seleccionar los métodos, los parámetros de validación y fijar los objetivos de validación para cada ensayo.
- Establecer el diseño experimental y estadístico por tipo de ensayo.
- Realizar los ensayos diseñados y determinar la exactitud, veracidad, precisión, límite de detección y límite de cuantificación por tipo de ensayo.
- Evaluar los parámetros estadísticos obtenidos en comparación con los objetivos de validación fijados y declarar los métodos como validados.

Capítulo I

1. Marco Teórico

1.1. Suelo

Según el Instituto Nacional Tecnológico INATEC (2007), el suelo es el regolito que cubre la superficie terrestre, conformado por materia inorgánica (partículas de roca, minerales primarios y secundarios, nutrientes) y materia orgánica (organismos vivos, restos de plantas, raíces), componentes que atribuyen características a la parte sólida del suelo. De igual forma, el aire y el agua también son componentes de este, quienes ocupan los espacios intersticiales (poros) (Aragón et al., 2020).

Existen muchos conceptos del suelo, según el ángulo y el enfoque que se le dé. No obstante, resumiendo todo, podemos sacar la siguiente conclusión: "Suelo: es un ente natural, tridimensional, trifásico, dinámico, sobre la que crecen y se desarrollan la mayoría de las plantas". Es un ente porque está vivo; tridimensional porque es visible en largo, ancho y profundidad; trifásico, ya que contiene una fase sólida, líquida y gaseosa; y dinámico porque implica cambios físicos y reacciones químicas. El proceso en el suelo es continuo. Además, es el medio natural en el que crecen las plantas y por tanto actúa como soporte (Sánchez, 2011).

1.1.1. Perfil del suelo

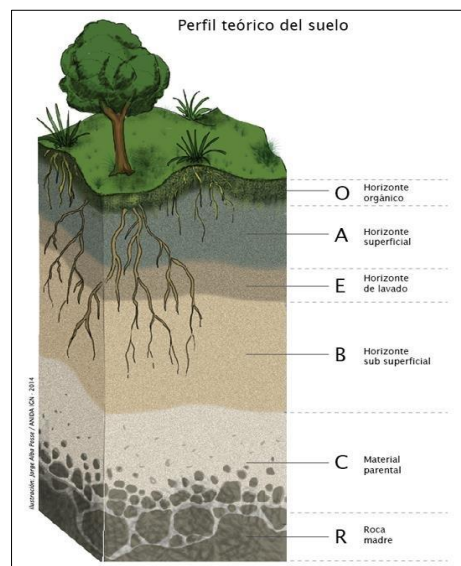


Figura 1. Horizontes principales que puede presentar el perfil del suelo. Sánchez (2015).

<https://www.researchgate.net/publication>

Tabla 1. Horizontes del suelo y sus características.

Horizonte	Definición
O Orgánica	Formado principalmente por materia orgánica en descomposición o parcialmente descompuesta.
A Superficial	Es la parte del suelo cultivable contiene gran cantidad de materia orgánica en descomposición o humus, aunque predomina la materia mineral.
E Lavado	Se caracteriza por la pérdida de minerales debido a una fuerte eluviación o lixiviación. Presenta poca materia orgánica.
B Subsuelo	Se depositan los materiales arrastrados desde (O, A y E) como arcillas, óxidos, hidróxidos, carbonatos, etc.
C Sustrato	Contiene pocos nutrientes o materia orgánica, está compuesta por rocas partidas. Capa de transición hacia la roca madre
R Roca madre	Es la roca madre no alterada ni fragmentada que se encuentra bajo el resto del perfil y que puede ser o no ser la roca madre del suelo o serlo sólo parcialmente, o representar un paleosuelo.

(Biología-Geología, 2018; Centro de Estudios Cervantinos, 2018; García, 2019; Parada, 2021)

1.1.2. Propiedades del suelo

1.1.2.1. Propiedades físicas

1.1.2.1.1. Textura

La suma entre arena, limo y arcilla constituyen el componente sólido del suelo y es lo que se denomina como "Textura del suelo".

$$\%Arena + \%Limo + \%Arcilla = 100\% \quad (1)$$

Existen diferentes sistemas de clasificación de las partículas minerales, en función de su tamaño; las más gruesas se denominan arenas, las medianas son los limos y las más pequeñas son las arcillas (Sánchez, 2011).

El más definido y ampliamente aceptado es el sistema USDA, que agrupa las partículas de la siguiente manera:

Tabla 2. partículas minerales del suelo.

Clasificación	Tamaño
Arena muy gruesa	1-2 mm
Arena gruesa	0.5 – 1 mm
Arena media	0.25 – 0.5 mm
Arena fina	0.1 – 0.25 mm
Arena muy fina	0.05 – 0.1 mm
Limo	0.002 – 0.05 mm
Arcilla	<0.002 mm

(Ciancaglini, 2020)

En función de su composición los suelos guardan relación con otras propiedades físicas, como, por ejemplo:

- La permeabilidad.
- La capacidad retentiva del agua.
- La porosidad.
- La aireación.
- Las densidades real y aparente.
- Capacidad de intercambio catiónico.
- La estructura.

1.1.2.1.2. Porosidad

La porosidad total se refiere a todo el espacio no ocupado por partículas sólidas, minerales o materia orgánica; el volumen del suelo, según Guamán (2015), se conforma en 50 % de sólidos (45 % minerales y 5 % materia orgánica) y un 50 % de espacio poroso. El espacio poroso controla directamente la cantidad de agua y aire en el suelo e indirectamente afecta el crecimiento de las plantas, la textura de las partículas del suelo, la estructura del suelo, la compactación del suelo y el contenido de materia orgánica. El espacio poroso se divide en macroporos y microporos, donde el agua, los nutrientes, el aire y los gases circulan o se almacenan. Los macroporos no retienen agua bajo la influencia de la gravedad, son responsables del drenaje y la aireación del suelo y crean espacio para la formación de raíces. Los microporos almacenan agua, parte de la cual está disponible para las plantas (Larum, 2021; Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura, 2023).

1.1.2.1.3. Estructura del suelo

La estructura del suelo se refiere a la combinación de partículas de suelo, pero no solo las que fueron definidas como fracciones granulométricas (arena, limo, arcilla) sino también los agregados o elementos estructurales formados por la agregación de las fracciones granulométricas. La estructura del suelo incide en la aireación, el movimiento del agua, la transferencia de calor, el crecimiento de las raíces y la resistencia a la erosión (Rai et al., 2017).

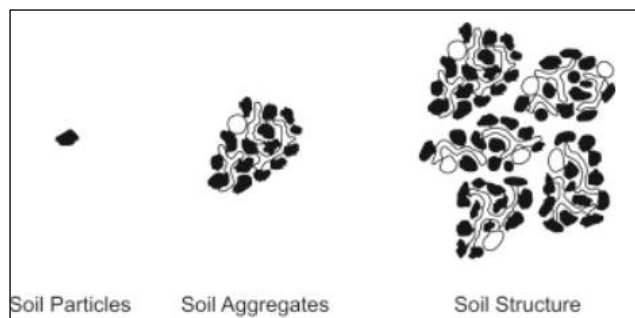


Figura 2. Estructura del suelo. [Imagen].(Rai et al., 2017), <https://n9.cl/4o1pz>

Un suelo bien estructurado contiene en volumen aproximadamente 50 % de material sólido y 25 % de aire y agua respectivamente. Se drena con relativa rapidez después de lluvias intensas o riego, por lo que se minimizan los problemas de anegamiento a corto plazo (Schlüter & Koestel, 2022). Incluso con un buen drenaje, el suelo compacto, pero bien estructurado aún tendrá suficiente agua para que las raíces de las plantas la utilicen. El suelo mal estructurado se inunda en condiciones húmedas, inhibe el crecimiento y desarrollo de las plantas, al limitar el desarrollo de las raíces de las mismas (Asociación Internacional de la Industria de Fertilizantes, 1986; Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura, 2023).

1.1.2.2. Propiedades químicas

1.1.2.2.1. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica del suelo (CE), mide la capacidad del agua del suelo para transportar corriente eléctrica. La conductividad eléctrica es un proceso electrolítico, que tiene lugar principalmente a través de poros llenos de agua. Los cationes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ y NH_4^+) y los aniones (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , y HCO_3^-), de las sales disueltas en el agua del suelo transportan cargas eléctricas y conducen la corriente eléctrica. En consecuencia, la concentración de iones determina la CE de los suelos. En la agricultura, la CE se ha utilizado principalmente como medida de la salinidad del suelo (Tabla 3); sin embargo, en suelos no salinos, la CE puede ser

una estimación de otras propiedades del suelo, como la humedad del suelo y la profundidad del suelo. La CE del suelo no afecta directamente al crecimiento de las plantas, pero se ha utilizado como un indicador indirecto de la cantidad de nutrientes disponibles para la absorción de la planta y los niveles de salinidad (Soriano, 2018).

Tabla 3. Parámetros de calidad de agua de riego.

Conductividad eléctrica	Salinidad
<0.8	Baja
0.8-1.6	Media
1.6-3	Alta
>3	Muy alta

1.1.2.2.2. Cantidad de materia orgánica

La materia orgánica del suelo, según Julca et al., (2006) y Labrador et al., (1993), se refiere a la mezcla de sustancias orgánicas que normalmente contienen carbono, hidrogeno, oxígeno, y nitrógeno, y/o fosforo, y/o azufre, resultantes de la descomposición de residuos orgánicos en el suelo. Es decir, se considera materia orgánica a todos los restos de animales y vegetales, raíces, organismos que habitan en el suelo y residuos de su metabolismo, así como también los aportes orgánicos externos, por ejemplo, compost y el estiércol (Buscalia & Rodríguez, 2002).

1.1.2.2.3. pH

El pH es una medida para evaluar la alcalinidad o acidez del suelo. Valor que representa la actividad de los iones de hidrógeno, en la solución del suelo. La actividad de un ion se conoce como, la concentración efectiva de dicho ion en una solución. El rango de pH es de 0 a 14, donde 7 es el punto neutral, el punto donde las actividades de los iones de hidrógeno (H^+) y los iones de hidróxido (OH^-) son iguales. A medida que incrementa la actividad de los iones H^+ y disminuyen los iones OH^- , el valor del pH cae por debajo del punto neutral y el suelo se vuelve ácido, y viceversa (Sadzawka & Campillo, 2005).

Este parámetro indica principalmente la disponibilidad de nutrientes para las plantas, interviene en la movilidad, solubilidad, disponibilidad de otros constituyentes y contaminantes inorgánicos presentes en el suelo. El valor del pH en el suelo, se encuentra entre 3,5 (muy ácido) a 9,5 (muy alcalino). Los suelos que

son muy ácidos (<5,5), tienden a presentar cantidades elevadas y tóxicas de manganeso y aluminio. Los suelos muy alcalinos (>8,5) tienden a dispersarse. Los organismos del suelo y su actividad, es impedida en suelos muy ácidos; en cultivos agrícolas el valor ideal de pH se encuentra en 6,5 (Labrador et al., 1993; Sadzawka & Campillo, 2005).

Tabla 4. pH, efectos y términos descriptivos de los suelos, esperables acorde al rango.

Termino descriptivo	Rango de pH en agua	Efectos esperables
Extremadamente ácido	<4.5	Condiciones muy desfavorables
		Toxicidad de Al ³⁺ y
Muy fuertemente ácido	4.5 – 5	Exceso de Co, Cu, Fe, Mn y Zn
	5.1-5.5	Deficiencia de Ca, K, N, Mg, Mo, P, S
Fuertemente ácido		Actividad bacteriana escasa
Moderadamente ácido	5.6 – 6	Adecuado para la mayoría de los cultivos
Ligeramente ácido	6.1-6.5	Máxima disponibilidad de nutrientes
		Mínimos efectos tóxicos
Neutro	6.6-7.3	Bajo pH 7 no hay carbonato de calcio
Ligeramente alcalino	7.4-7.8	Suelos generalmente con CaCO ₃
		Disminuye la disponibilidad de P
Moderadamente alcalino	7.9-8.4	Deficiencia creciente de Co, Cu, Fe, Mn, Zn
		Clorosis férrica
		En suelos no sódicos, puede haber MgCO ₃
Fuertemente alcalino	8.5 – 9	Mayores problemas de clorosis férrica
		Toxicidad de B
		Presencia de carbonato de sodio
		Suelo sódico toxicidad de B y Na
Muy fuertemente alcalino	>9	Deficiencias de micronutrientes excepto Mo
		Actividad microbiana escasa
		Condiciones muy desfavorables

(Sadzawka & Campillo, 2005)

1.1.2.2.4. Capacidad de intercambio catiónico

El suelo, se puede considerar como un sistema eléctrico débil que consta de iones cargados positivamente, llamados cationes, e iones cargados negativamente,

llamados aniones. La superficie de las partículas de arcilla y la materia orgánica están inherentemente cargadas negativamente. La capacidad de intercambio de cationes (CIC) es una medida de esa carga negativa y, por lo tanto, de la capacidad de los suelos para equilibrarse y retener elementos con carga positiva, cationes intercambiables (Morante et al., 2021; Palmer & Troeh, 1978).

La capacidad de intercambio catiónico está asociada a los coloides presentes en los suelos, consisten en placas delgadas y planas que proporcionan un área de superficie comparativamente grande. Esta gran superficie proporciona la capacidad de albergar potencialmente una gran cantidad de cationes. Estos incluyen tanto a las arcillas como a la materia orgánica. Estas partículas tienen una carga neta negativa lo que causa que los iones cargados positivamente como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ y H^+ sean atraídos por la superficie de las partículas por fuerzas electrostáticas. Como resultado, los cationes permanecen dentro de la zona de la raíz del suelo y no se pierden fácilmente a través de la lixiviación. Los cationes adsorbidos pueden intercambiarse fácilmente con otros cationes en la solución del suelo, de ahí el término "intercambio catiónico". Los cationes adsorbidos reponen los iones en la solución del suelo cuando las concentraciones disminuyen debido a la absorción por las raíces de las plantas (Gaspar, 2019; INTAGRI, 2015; Morante et al., 2021).

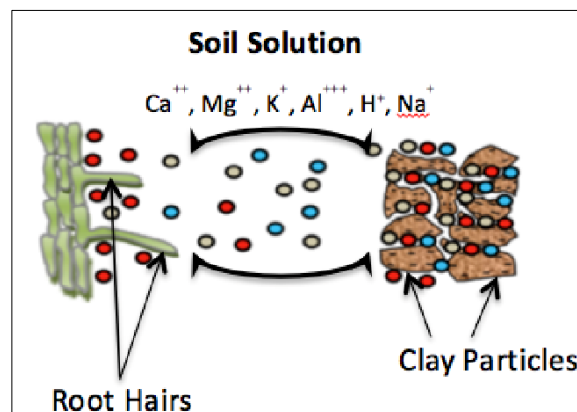


Figura 3. Diagrama esquemático que muestra el intercambio de cationes entre las superficies del suelo y la solución del suelo, y el movimiento de estos cationes desde la solución del suelo hasta las raíces (rizosfera) para su absorción. [Imagen].(INTAGRI, 2015). <https://www.intagri.com/articulos/suelos/la-capacidad-de-intercambio-cationico-del-suelo>.

La unidad de medida de la CIC se expresa en centimoles de carga positiva por Kg suelo ($\text{cmol} (+) / \text{kg}$). Esta medida es equivalente a la unidad $\text{meq} / 100 \text{ g}$ (INTAGRI, 2015).

Hay varios factores que afectan la capacidad de intercambio catiónico del suelo, a saber, la textura del suelo, el contenido de materia orgánica, la cantidad y el tipo de arcilla, etc. A continuación, se detallan algunos de ellos:

- **Textura del suelo:** Los coloides de arcilla cargados negativamente atraen y retienen cationes positivamente. En consecuencia, la capacidad de intercambio catiónico de los suelos incrementa con el aumento en porcentaje del contenido de arcilla.

Los suelos arcillosos con alta CIC pueden retener grandes cantidades de cationes y reducir la pérdida de cationes por lixiviación. Los suelos arenosos, con baja CIC, retienen menos cationes, y, por lo tanto, los cationes se eliminan del suelo mediante lixiviación.

- **Materia orgánica del suelo:** El alto contenido de materia orgánica aumenta la CIC. La CIC varía de 10 a 150 [cmol (+) kg⁻¹] para minerales arcillosos y de 200 a 400 [cmol (+) kg⁻¹] para la materia orgánica.
- **Naturaleza de los minerales arcillosos:** La CIC y el área específica de los minerales arcillosos están en el orden: esmectita>mica fina>caolinita. Por lo tanto, la CIC de los suelos dominados por minerales arcillosos de tipo esmectita es mucho mayor que los suelos dominados por caolinita
- **Reacción del suelo:** El hidrogeno retenido por los coloides orgánicos y arcillas de silicato (caolinita) se ionizan y se reemplaza a medida que se eleva el pH. El resultado final es un incremento en la carga negativa sobre los coloides, que a su vez aumenta la CIC (Universidad Agrícola Anand, 2012).

A continuación, se detallan los valores óptimos generales de las relaciones de los cationes que suelen ser obtenidos en los análisis de suelos. Se debe considerar, que, dependiendo del clima, cultivo, y otros factores, los valores pueden ser diferentes.

Tabla 5. Valoración acorde a la capacidad de intercambio catiónico.

CIC total Meq/100 g	Nivel	Valoración
0-10	Muy bajo	Suelo muy pobre
10-20	Bajo	Suelo pobre
20-35	Medio	Suelo medio
35-45	Medio-alto	Suelo rico

Mayor de 45	Alto	Suelo muy rico
-------------	------	----------------

(Moro, 2015)

1.2. Elementos nutritivos necesarios para el crecimiento de las plantas

La actividad de las plantas depende de la energía solar, el oxígeno, el agua, el dióxido de carbono y los nutrientes. La concentración de nutrientes disponible, se ve interferida por las propiedades químicas del suelo, la descomposición de la materia orgánica y el efecto de los fertilizantes a través del agua (Calle, 2008).

Los tres criterios para que un elemento sea considerado esencial para una planta son:

- Un elemento es esencial si una planta no puede completar su ciclo de vida en ausencia de tal elemento.
- Un elemento es esencial si la función de este elemento no puede ser reemplazado por otro elemento mineral.
- Un elemento es esencial si forma parte de cualquier molécula o constituyente de la planta, que es en sí mismo esencial para ésta, como por ejemplo el nitrógeno en las proteínas o el magnesio en la clorofila (M. Guzmán & Lòpez, 2004).

Según FAO e IFA, 2002 (pp. 7-10), los nutrientes se dividen en dos grupos:

- Macronutrientes: nutrientes primarios y secundarios; y
- Micronutrientes o micronutrientes (Zhunaula, 2016).

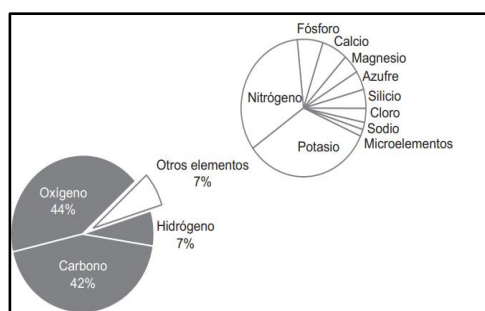


Figura 4. Composición elemental promedio de las plantas. [Imagen]. (World Fertilizer use Manual, 1992).

<https://www.fao.org/3/x4781s/x4781s.pdf>

1.2.1. Macronutrientes

Son los elementos que las plantas necesitan en grandes cantidades para su crecimiento (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la

Alimentación, 2002). La presencia de nutrientes en el suelo en cantidad suficiente no garantiza una correcta nutrición de las plantas, ya que estos elementos deben estar en forma molecular para ser absorbidos por la vegetación.

El nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio y azufre se consideran macroelementos o macronutrientes; la concentración de estos elementos suele ser de al menos 1 mg o 1000 ug/g (masa seca) (Guzmán & López, 2004). Estos macronutrientes juegan un papel importante en la construcción del cuerpo de la planta y diferentes componentes protoplasmáticos. Algunos macroelementos se acumulan en la savia celular y juegan un papel importante en el desarrollo del potencial osmótico. Además, los movimientos de turgencia tienen lugar principalmente debido a la afluencia y salida de iones de potasio. De acuerdo a la Organización de las Naciones Unidas para la agricultura y la alimentación (2002), se dividen en:

- Nutrientes primarios: nitrógeno, fósforo y potasio.
- Nutrientes secundarios: calcio, magnesio y azufre.

1.2.1.1. Nutrientes primarios

Tabla 6. Absorción y contenido de Nitrógeno y fósforo en la planta.

Contenido en la planta	Función en la planta	Forma que es principalmente absorbido
Nitrógeno (1-5%)	Síntesis de proteínas. Es necesario para la fotosíntesis y la producción de clorofila.	NO_3^-
	Ayuda a que la planta utilice otros nutrientes como fosforo y potasio (Melgarejo et al., 2010).	NH_4^+
Fosforo (0.1 – 0.4%)	Actúa en la fructificación, floración, formación de semillas y acelera la madurez (Criollo & Upegui, 2005).	H_2PO_4^- y HPO_4^{2-}
Potasio (1-5%)	Actúa sobre el el crecimiento vegetativo, fructificación, maduración y calidad de los frutos (World Fertilizer use Manual, 1992)	K^+

(Criollo & Upegui, 2005; Melgarejo et al., 2010; World Fertilizer use Manual, 1992)

1.2.1.2. Nutrientes secundarios

Tabla 7. Contenido, función y forma de absorción de nutrientes en la planta.

Contenido en la planta	Función en la planta	Forma que es principalmente absorbido
Calcio (0.2 – 1%)	En el crecimiento radicular, constituyente del tejido celular ya que regula su permeabilidad, evitando en algunos casos el ataque de hongos a los tejidos (Guaraca, 2018).	Ca ²⁺
Magnesio (0.1 – 0.4%)	Es el átomo central de las moléculas de clorofila, participa en la síntesis de proteínas, metabolismo del fósforo, respiración y activación de diversos sistemas enzimáticos relacionadas con la transferencia de energía (Guaraca, 2018; Pérez, 2017).	Mg ²⁺
Azufre (0.1 – 0.4%)	El azufre forma parte esencial de las vitaminas, proteínas, y algunas enzimas, e interviene en la formación de la clorofila (World Fertilizer use Manual, 1992).	SO ₄ ²⁻

(Burbano & Utreras, 2015; Guaraca, 2018; Pérez, 2017; World Fertilizer use Manual, 1992)

1.2.2. Micronutrientes

Según Welch & Shuman (1995), se consideran como micronutrientes a los elementos requeridos por el tejido vegetal en concentraciones inferiores a 100 µg/g (peso seco). Estos microelementos juegan un papel importante en el metabolismo y pueden suministrarse fácilmente como cofactores enzimáticos porque solo se requieren pequeñas cantidades. Los oligoelementos considerados esenciales son: boro, cloro, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, níquel y zinc. Cabe mencionar

que existen otros elementos que se consideran esenciales para el crecimiento de ciertas especies vegetales en condiciones ambientales específicas (Guaraca, 2018; Kyrkby & Romheld, 2004; Ortiz et al., 2005).

1.3. Nitrógeno en el suelo

En la naturaleza existen dos fuentes principales de reservas de nitrógeno para las plantas, la primera es el nitrógeno atmosférico, representa el 78% del aire total disponible en la tierra, se encuentra en la atmósfera principalmente en forma molecular (N_2), pero en pequeñas cantidades en las siguientes formas: óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2), y amoníaco (NH_3). Otra fuente importante de nitrógeno es la materia orgánica del suelo, ya que se sabe que alrededor del 90% al 95% del nitrógeno total en el suelo se encuentra en forma de compuestos orgánicos. Sin embargo, el nitrógeno en forma orgánica no puede ser absorbido directamente por las plantas, sino que debe convertirse en forma inorgánica. El nitrógeno inorgánico absorbible está en forma de nitratos y amonio; ambos representan el 2% del nitrógeno total del suelo (Centeno, 2022; Perdomo & Barbazán, 2000).

Así, el nitrógeno se produce como resultado de la fijación de nitrógeno atmosférico, de procesos de descomposición de diversos compuestos orgánicos nitrogenados de origen animal o vegetal, y, en menor grado, a fenómenos físicos. Las formas de fijación de nitrógeno en el suelo se describirán en detalle a continuación (Guaraca, 2018; Vitousek et al., 2013).

1.3.1. Fijación del nitrógeno atmosférico

1.3.1.1. Fijación atmosférica

La cantidad de nitrógeno fijado de esta manera es muy pequeña, representando alrededor del 0,5% del total del nitrógeno fijado en el suelo. Es un proceso natural que se origina debido a las descargas eléctricas de tormentas, radiación ultravioleta e incendios, entre otras causas que proporcionan energía momentáneamente para producir óxidos de nitrógeno o incluso amoníaco a partir N_2 , que la lluvia eventualmente atrae al suelo (Celaya & Castellanos, 2011; Fassbender, 1984; Guaraca, 2018; C. Rodríguez et al., 1985).

1.3.1.2. Fijación biológica

A, decir de Mayz, (2004; y Universidad Nacional de Córdoba, (2014), la fijación biológica, es un proceso exclusivamente biológico que solo pueden realizar ciertos organismos procarióticos, bacterias y cianobacterias conocidos como diazótrofos,

que utilizan la enzima nitrogenasa (Nasa) para catalizar la conversión de nitrógeno atmosférico (N_2) en amoníaco (NH_3). La fijación biológica se divide en dos tipos: fijación asimbiótica y fijación simbiótica.

- Fijación asimbiótica: Los organismos fijadores de nitrógeno son anaerobios facultativos, anaerobios estrictos y aerobios. Cada uno de estos grupos contiene géneros que pueden obtener energía de sustancias químicas (quimiotrofos) o de la luz (fotótrofos) (Fernández et al., 2002).
- Fijación simbiótica: La fijación simbiótica de nitrógeno es parte de una relación mutualista en la que las plantas proporcionan a las bacterias un nicho y carbono fijo a cambio de nitrógeno fijo. Las bacterias simbióticas forman nódulos en las raíces del huésped, donde acumulan nitrógeno atmosférico y lo convierten en amoníaco. Las plantas lo usan para crecer y lo liberan al suelo a partir de los nódulos rotos tras su muerte. Este proceso se limita principalmente a las leguminosas en los sistemas agrícolas (Auñón, 2010; EOSDA, 2022; Guaraca, 2018; D. Guzmán et al., 2021; Mayz, 2004; Universidad Nacional de Córdoba, 2014).

1.3.1.2.1. Factores que afectan la fijación

Según (Auñón, 2010), existen una serie de factores que afectan a la cantidad de nitrógeno fijado como: número de microorganismos fijadores, la luz, la temperatura, la humedad, la concentración de oxígeno, compuestos de nitrógeno, reguladores de la nitrogenasa y otros nutrientes minerales.

1.3.2. Mineralización

Los compuestos complejos de nitrógeno, son utilizados por los microorganismos, pero no son utilizados por las plantas superiores. Son responsables de convertir el nitrógeno orgánico en una forma absorbible. A continuación, se detallan cada una de sus etapas:

- *Aminificación*: Es la digestión enzimática de proteínas y nucleótidos en compuestos más simples como aminas y aminoácidos.
- *Amonificación*: Proceso por el cual los descomponedores degradan las aminas y los aminoácidos, liberando el exceso de nitrógeno en forma de amoníaco (NH_3) o ion amonio (NH_4^+).
- *Nitrificación*: Incluye un proceso en que se divide en dos etapas:
 - ✓ Nitrosación: El amonio se oxida y se forma nitrito (NO_2^-) por bacterias del género Nitrosomas y Nitrosococcus.

- ✓ Nitratación: La oxidación de nitritos (NO_2^-) a nitratos (NO_3^-) por bacterias del género Nitrobacter (Alcetagaray, 2022; CICEANA, 2009).

1.3.2.1. Ciclo del nitrógeno

Consiste en la interacción entre las diferentes formas del N, tanto orgánicas e inorgánicas con el suelo, los organismos y la atmósfera. La conversión de N_2 (gas) a formas utilizables por las plantas se debe principalmente al proceso de fijación biológica. Las formas orgánicas son convertidas a formas inorgánicas (NH_4^+ o NO_3^-) por mineralización. El NO_3^- puede volver a la atmósfera como N_2 a través de la desnitrificación o perderse por lixiviación. Las formas inorgánicas pueden ser absorbidas por las raíces de las plantas o por los microorganismos, que por inmovilización reincorporan el N a una forma orgánica (Benimeli et al., 2019)

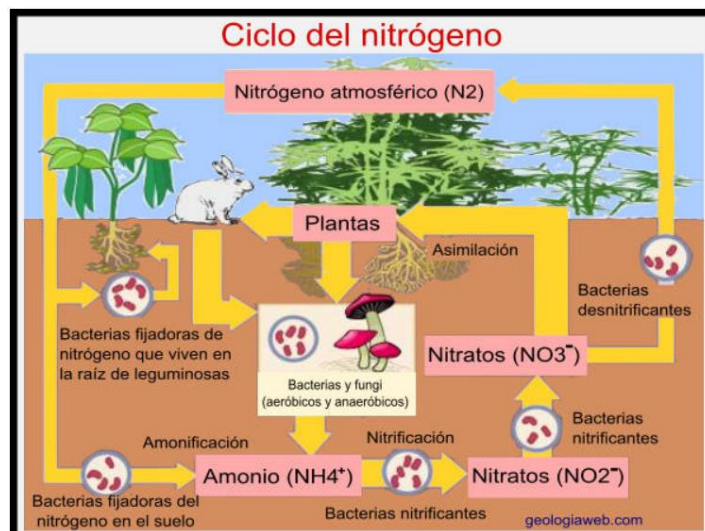


Figura 5. Esquema detallado del ciclo de Nitrógeno. Adaptado de "Nitrógeno en el suelo", Benemeli, M., Plasencia, A., Corbella, D., Andina, D., Sanzano, A., Sosa, F., Fernández, J., (2019), *Edafología*, (<https://www.studocu.com/pe/document/universidad-catolica-sedes-sapientiae/suelos/el-nitrogeno-del-suelo-2019/12751686>). CC BY 2.0

1.4. Potasio en el suelo

La disponibilidad del potasio no es un problema, ya que, en general, el suelo suele tener un nivel aceptable de este elemento. A diferencia del nitrógeno, el potasio está presente en la solución del suelo solamente como un catión cargado positivamente, K^+ y no ocasiona problemas ambientales cuando sale del sistema suelo (Sanzano, 2019).

El potasio en el suelo existe en cuatro formas, las cuales se diferencian en su disponibilidad de potasio para los cultivos. El orden de disponibilidad de mayor a

menor es: potasio en solución, potasio intercambiable, potasio fijado y potasio estructural (INTAGRI, 2017; Sanzano, 2019).

A decir, de Reiche, (2011), en cuanto al fenómeno de fijación de potasio, varía según el tipo de arcilla, las condiciones de humedad y el equilibrio de las formas de potasio. El transporte de iones es un factor importante en la disponibilidad de potasio, esto ocurre en la solución del suelo por flujo másico y difusión. Solo se puede garantizar un suministro constante de potasio a las plantas si la tasa de liberación de potasio a la solución y el transporte de potasio a las raíces coinciden con la tasa de absorción por parte de la planta.

1.4.1. Fijación del potasio en el suelo

Los minerales arcillosos son la fuente principal de potasio en el suelo, ellos cargan potasio y lo liberaran cuando disminuye su concentración en la solución del suelo, bien sea por aumento de la humedad edáfica o absorción de la planta. Con determinado contenido de potasio intercambiable, un suelo con muchas partículas portadoras de potasio (suelo arcilloso) y rico en illita tienen, usualmente, concentraciones más bajas de K en solución que los suelos arenosos con menos arcilla. La fijación de potasio es nula en la caolinita y la mica ya que carecen de sitios de intercambio entre capas para unirse al potasio, que es débil en la montmorillonita y fuerte en la illita y la vermiculita. Estos minerales liberan potasio en la solución del suelo o absorben potasio de la solución del suelo según el grado de saturación o agotamiento del potasio. Solo cuando los sitios de selección de potasio están saturados, la concentración de potasio en la solución puede alcanzar un nivel suficiente para que no haya más unión y el potasio ocupe un número suficiente de sitios de intercambio planares (Reiche, 2011).

1.4.1.1. Factores que afectan la fijación

- Naturaleza de los coloides del suelo

El poder de fijación de los diferentes minerales es el siguiente:

- ✓ Caolinita: nula
- ✓ Montmorillonita: débil
- ✓ Illita-vermiculita: alto

- Naturaleza de los iones que ocupan los espacios entre las láminas

- ✓ Iones hidroaluminicos polimerizados: Al ser de tamaño grande, reduce la fijación del potasio porque se mantiene una abertura lo suficientemente grande entre los paquetes de arcilla.
- ✓ Iones con características similares al potasio: Existe competencia por los sitios aniónicos disponibles, pudiendo resultar el K desplazado, y, por lo tanto, no fijado.
- Alternar humectación y secado: Durante la humectación, los minerales de arcilla en expansión 2: 1 aumentan sus espacios entre capas y los iones K podrían moverse fácilmente hacia los espacios. Al secarse, las capas expandidas colapsan para atrapar los iones K entre los espacios entre capas, evitando así la liberación del potasio.
- pH del suelo: A medida que disminuye el pH del suelo, disminuye la tendencia a la fijación de potasio debido a la presencia de polímeros de hidroxialuminio (Hernández et al.; Sanzano, 2019).

1.4.2. Formas asimilables de potasio en el suelo

una pequeña fracción, generalmente alrededor del 1%, está disponible para las plantas, la mayor parte de los suelos contienen kilogramos de potasio, en cantidades significativas. La disponibilidad vegetal de las formas químicas del potasio se clasifican de la siguiente manera (Sanzano, 2019).

- K estructural: Se refiere a la fracción de minerales primarios como el feldespato y la mica que constituyen el 90-99% del potasio total. En esta etapa el K no se encuentra disponible.
- K solución: Es lo que se encuentra en la solución del suelo. Es cuantitativamente la parte más pequeña. Sus concentraciones van de 0,1 a 1000 ppm (varios kg por hectárea) y se actualizan constantemente.
- K intercambiable: Se refiere a la fracción que es adsorbida en el complejo de cambio y puede intercambiarse con otros cationes alrededor del 0.1 – 2%. Está en equilibrio con la solución del suelo y se mueve rápidamente a medida que las plantas absorben el potasio de la solución del suelo. Es probablemente la forma más disponible para ser absorbida por las plantas. Este tipo de potasio suele aparecer en la mayoría de los análisis de suelo.
- K fijado: Constituye alrededor del 1-10% del potasio total, que corresponde al potasio fijado entre las capas de cristales de arcilla tipo 2:1 y de algunos minerales primarios como feldespatos y micas. Este K no puede ser reemplazado en los procesos normales de intercambio catiónico, por lo que

no está fácilmente disponible para la mayoría de las plantas. Sin embargo, es un importante reservorio de K porque está en equilibrio con las formas más disponibles de K (García, 2019; INTAGRI, 2017; INTAGRI S.C, 2017).

1.4.3. Ciclo del potasio en el suelo

El ciclo del Potasio, se ve influenciada por la forma en cómo se encuentre el potasio, así que hay que conocer cada variante. Ejemplificando, el K, se encuentra en forma de silicatos, materia orgánica y forma iónica en la corteza terrestre, pero, de manera general, la evolución constante en el suelo cuenta con las siguientes etapas: retrogradación, mineralización, solubilización y meteorización.

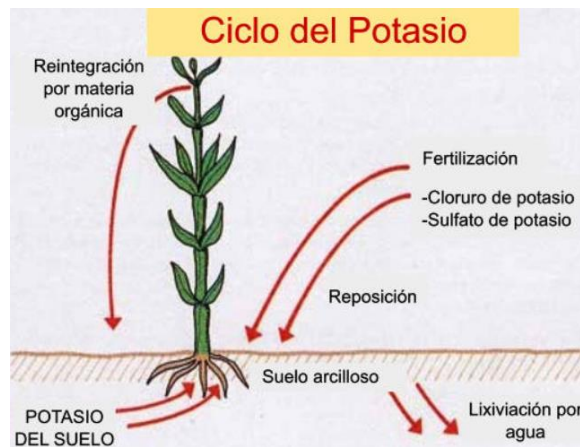


Figura 6. Esquema detallado del ciclo de potasio. Adaptado de "Ciclo del potasio: Etapas, características e importancia", Maldonado, Y., 2020 (<https://geologiaweb.com/geologia-general/ciclo-potasio>). CC BY 2.0.

- **Retrogradación:** Proceso por el cual el potasio se fija en los espacios interlaminares de las arcillas. Este dependerá de sus cualidades y la relación con los cationes.
- **Mineralización:** Responsable de la descomposición de los desechos orgánicos mediante la intervención de los microorganismos del suelo. En otras, palabras es el proceso por el cual el suelo absorbe el potasio de los organismos muertos (vegetales, animales y seres humanos)
- **Solubilización:** Es la absorción del potasio de la solución del suelo por parte de las plantas. Además, conforme el elemento se consume, se repone gracias a los otros procesos.
- **Meteorización:** El potasio se descompone debido a agentes externos producidos en la hidrosfera, atmósfera y biosfera (Maldonado, 2020).

1.5. Análisis químicos de los suelos

Existen muchos procedimientos analíticos para el análisis de suelos que varían según las propiedades del suelo, como la mineralogía de la arcilla, el tipo de carga iónica, la capacidad de intercambio catiónico, el pH, etc. Es una herramienta que se utiliza para diagnosticar problemas nutricionales, es decir, permite determinar el grado de suficiencia o deficiencia de los nutrientes del suelo, para ello frecuentemente se utiliza el término “disponible”, pero se debe comprender que la fracción determinada usualmente representa solo una fracción que está en rápido equilibrio con la solución del suelo, y puede ser absorbida por las plantas, así como las condiciones adversas que pueden perjudicar a los cultivos, tales como la salinidad, acidez excesiva y toxicidad de ciertos elementos. El análisis del suelo también puede determinar el grado de fertilidad del suelo. La fertilidad es esencial para la productividad del suelo, aunque un suelo fértil no es necesariamente productivo, ya que existen otros factores físicos, como un drenaje deficiente, poca profundidad, rocas superficiales, falta de agua, etc., que pueden limitar la producción incluso en suelos muy fértiles (Melgar, 2014; Molina, 2008).

1.5.1. Soluciones químicas extractoras

Las soluciones extractoras utilizadas en los laboratorios simulan la absorción de nutrientes por las plantas. Así el nivel de cada elemento obtenido en el análisis de suelo, es un índice de la cantidad relativa de ese nutriente disponible en el suelo para el desarrollo de las plantas (Schweizer, 2011).

1.6. Método de determinación de nitrógeno en el suelo

1.6.1. Método de Kjeldahl

El método Kjeldahl se utiliza para la determinación del contenido de nitrógeno en muestras orgánicas e inorgánicas. Se trata de un proceso que consta de 3 etapas digestión, destilación, titulación. A continuación, se explica cada una de ellas.

- Digestión: Tiene como objetivo romper todos los enlaces de nitrógeno en la muestra y convertir el nitrógeno unido orgánicamente en iones amonio (NH_4^+). Durante este proceso la materia orgánica se carboniza y forma una espuma negra, la cual se descompone y se convierte en un líquido claro que indica que la reacción química ha terminado. Para ello, la muestra se mezcla con ácido sulfúrico a temperaturas entre 350 °C y 380 °C. Cuánto más elevada sea la temperatura, más rápido será el proceso de digestión (PanReacAppliChem, 2018; Uzumaki, 2022).

- Destilación: Los iones amonio (NH_4^+) se convierten en amoníaco (NH_3) mediante la adición de NaOH . El amoníaco se traslada en la corriente de vapor de agua hasta el vaso receptor, que es llenado con una solución adsorbente, la más común es la solución de ácido bórico [$\text{B}(\text{OH})_3$], que captura al amoníaco y producto de esto se forman iones amonio solvatados (Uzumaki, 2022).
- Valoración: La concentración de los iones amonio capturados puede determinarse por medio de dos tipos de valoración:
 - ✓ Primero: Si se utiliza ácido bórico como solución adsorbente, se produce una valoración ácido-base utilizando una solución estandarizada de ácido sulfúrico o clorhídrico y una mezcla de indicadores. Esta se denomina una valoración directa (Pan Reac AppliChem, 2018).
 - ✓ Segundo: se utiliza una solución valorada de ácido sulfúrico como solución adsorbente, el ácido sulfúrico residual, se valora con una solución estandarizada de hidróxido sódico y la cantidad de amoníaco se determina por diferencia. Esta valoración se denomina valoración indirecta o por retroceso (Pan Reac AppliChem, 2018).

1.7. Método de determinación de potasio en el suelo

1.7.1. Extracción con Acetato de amonio

El método del acetato de amonio se fundamenta en el intercambio de cationes adsorbidos en la tierra por iones amonio derivados de la solución de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 1 M a pH 7. Al encontrarse los iones NH_4^+ en una concentración mucho más alta a la de los cationes que se requieren analizar, se origina un gradiente de concentración, causando que la superficie de las partículas del suelo se sature (O. Rodríguez & Rodríguez, 2002).

De esta manera, el suelo liberará los cationes retenidos para entrar en equilibrio con el entorno y para hacer espacio a los iones amonio que adsorberá. Gracias a este proceso, la solución pasará a tener de forma libre los cationes y estarán disponibles para ser analizados (García, 2019).

Una vez completa la extracción de la solución, es necesario filtrar para eliminar cualquier traza de tierra, esta será usada para determinar los cationes, se empleará la técnica de la espectroscopia de emisión (en el caso de potasio y sodio) o absorción atómica (en el caso de calcio y magnesio) (Sarmiento, 2017).

1.8. Validación de métodos analíticos

Según la ISO 17025, (2017), la validación consiste en la obtención de evidencia objetiva de que los métodos utilizados cumplen con los requisitos especificados para su uso previsto. El número de ensayos, repetibilidad, precisión intermedia, linealidad, sesgo, reproductibilidad, entre otros, son términos a los que el analista se enfrenta durante la validación de un método y es importante la claridad sobre ellos para realizar un correcto análisis. El uso de la estadística es fundamental para apoyar el proceso de validación, especialmente para el manejo y análisis de datos, lo que permite emitir juicios basados en criterios que permiten evaluar adecuadamente el método y con ello asegurar que la información proporciona es válida y veraz (Morales, 2021; S. Rodríguez, 2019).

1.8.1. Parámetros de validación

Los parámetros de validación pueden ser cuantitativos y cualitativos, se deben analizar la cantidad suficiente de parámetros hasta que se pueda demostrar la confiabilidad del método. A continuación, se detallarán los parámetros de desempeño seleccionados para la validación de los métodos en estudio.

Tabla 8. Parámetros en la validación de métodos.

Cuantitativo	Cualitativo
Sensibilidad	Probabilidad de falso positivo y negativo
Selectividad de interferencias	Sensibilidad
Límite de detección	Selectividad
Rango y linealidad	Límite de detección
Incertidumbre	Incertidumbre
Robustez	Robustez
Exactitud	Límite de corte

1.8.1.1. Precisión

Es el grado de concordancia entre indicaciones o valores medidos obtenidos por mediciones repetidas del mismo objeto o de objetos similares bajo ciertas

condiciones. La precisión depende únicamente de la distribución de los errores aleatorios y no se encuentra relacionado con el valor específico ni con el valor verdadero. La precisión generalmente se expresa en términos de imprecisión y es calculada como la desviación estándar de los resultados del ensayo (FAO, 2005; INACAL, 2012).

- Repetibilidad: La repetibilidad viene dada por la obtención de resultados independientes de una prueba bajo las mismas condiciones, por el mismo operador y usando el mismo patrón.
- Reproducibilidad: Su determinación es posible por ensayo de Intercomparación, empleando el mismo método de análisis, pero con distintos analistas y equipos, etc.; en este caso, donde la reproducibilidad está determinada, por la variación de las mediciones dentro de un grupo entre los diferentes días del estudio (Ruiz, 2007).

1.8.1.2. Exactitud

El parámetro estadístico “exactitud” se define: la capacidad del método analítico para obtener resultados mayormente cercanos, al valor real. La exactitud a menudo se estudia como dos componentes: ‘veracidad’ y ‘precisión’. De acuerdo a la (Guía Eurachem, 2016), veracidad de medición, comprende la proximidad de la media de un número infinito de resultados, a un valor de referencia. Dado a que no es posible realizar un número infinito de mediciones, no es posible medir la veracidad. Sin embargo, se puede realizar una evaluación práctica de la veracidad, presentada cuantitativamente en términos de ‘sesgo’. Por lo tanto, mientras más veraz y preciso sea un resultado analítico, es más exacto (González, 2001; Ruiz, 2007).

Según la (Eurolab, 2016), el sesgo se puede calcular mediante las siguientes ecuaciones:

$$b = \bar{x} - x_{ref} \quad (2)$$

$$b (\%) = \frac{\bar{x} - x_{ref}}{x_{ref}} * 100 \quad (3)$$

$$R(\%) = \frac{\bar{x}}{x_{ref}} * 100 \quad (4)$$

Donde:

b = Sesgo.

\bar{x} = Promedio del conjunto de resultados obtenidos.

x_{ref} = Valor de referencia aceptado.

b (%) = Sesgo relativo en porcentaje.

R (%) = Recuperación relativa en porcentaje o recuperación aparente.

1.8.1.3. Límite de detección

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, 1975) definió al Límite de Detección como un número expresado en unidades de concentración (o cantidad) que describe el más bajo nivel de concentración (o cantidad) de una sustancia que puede determinarse como estadísticamente diferente del blanco analítico.

Según la (Eurolab, 2016) el límite de detección se puede determinar mediante la siguiente ecuación:

$$L_D = K * s_{bl} \quad (5)$$

Donde:

K =Factor de acuerdo al nivel de confianza.

s_{bl} = Desviación estándar de las medidas del blanco.

Para el desarrollo de la investigación, se considera que K sea igual a 3 para el cálculo del límite de detección, según las recomendaciones de (Eurolab, 2016; Skoog et al., 2007).

1.8.1.4. Límite de cuantificación

Según (Arias, 2014), el límite de cuantificación es la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión de repetibilidad y veracidad.

Según la (Guía Eurachem,2016) el límite de cuantificación se puede determinar mediante la siguiente ecuación:

$$L_C = K * s_{bl} \quad (6)$$

K =Factor de acuerdo al nivel de confianza

s_{bl} = Desviación estándar de las medidas del blanco

Para el desarrollo de la investigación, se considera que sea K sea igual a 10 para el cálculo del límite de cuantificación, según las recomendaciones de la IUPAC (Eurolab, 2016; FAO, 2005; S. Rodríguez, 2019).

1.8.1.5. Incertidumbre

Es una expresión del hecho de que, para un mensurando dado y un resultado de medida dado, no hay un valor sino un número infinito de valores dispersos alrededor del resultado, los cuales son consistentes con todas las observaciones y datos y el conocimiento propio del mundo físico, y que con diversos grados de credibilidad se pueden atribuir al mensurando, es decir, consiste en un intervalo de valores que el observador cree que podrían ser razonablemente atribuidos a la cantidad que se está midiendo (Joint & Committee for Guides in Metrology, 2008; Ruiz, 2007).

En la práctica la incertidumbre del resultado puede originarse de muchas fuentes posibles, entre ellas se pueden mencionar:

1. Cuando la definición del mensurado está incompleta e imperfecta y deja espacios para la interpretación que puede o no ser significativo en relación con la precisión requerida para la medición.
2. Muestreo.
3. El efecto de las condiciones ambientales en las mediciones no se comprende bien.
4. Errores en la interpretación del operador al leer los instrumentos analógicos.
5. Valores inexactos en los materiales de referencia y patrones de medición.
6. Incluir suposiciones y aproximaciones en los métodos y procedimientos de medición (Ruiz, 2007).

1.8.1.6. Selectividad

Es la capacidad de un método para detectar de manera precisa y específica un analito de interés en presencia de otros componentes de la matriz de la muestra en condiciones de prueba específicas (Eurolab, 2016).

1.8.1.7. Sensibilidad analítica

Según Eurolab, (2016), la sensibilidad analítica es el cambio en la respuesta del instrumento que corresponde a una variación de la magnitud medida, en este caso la concentración del analito, es decir, es el gradiente de la curva de respuesta.

1.8.1.8. Robustez

Según (IDEAM, 2020), es la capacidad de un método para no verse afectado por pequeñas variaciones premeditadas de sus principales parámetros.

1.8.1.9. Linealidad

La linealidad es la capacidad de un método analítico para proporcionar una respuesta o resultado instrumental dentro de un rango específico que es

directamente proporcional a la cantidad de analito que se habrá de determinar en una muestra de laboratorio (Instituto de Salud Pública, 2010).

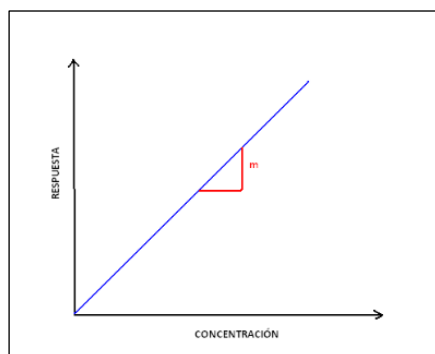


Figura 7. Comportamiento lineal del método. [Imagen].(Instituto de Salud Pública, 2010). https://www.ispch.cl/sites/default/files/documento_tecnico/2010/12.

Mediante la técnica de regresión lineal, se busca la ecuación de la recta que relacione la concentración de los patrones con la absorbancia, de tal forma que se establezca la ecuación de la forma:

$$y = mx + b \quad (7)$$

Donde:

y = Absorbancia

b = Intercepto en el origen

m = Pendiente

x = Concentración

Se determina el coeficiente de correlación r para evaluar el ajuste al modelo lineal propuesto; valores superiores a 99,5 indican buena linealidad del método. Las técnicas de regresión también se utilizan como una forma de determinar el error sistemático de un método de análisis, debido a que cuando se analiza un blanco de reactivos (tamaño de muestra cero), el resultado analítico debe ser cero y, por lo tanto, un valor distinto de cero en b (en la ecuación de regresión) indica la existencia de un error constante en las mediciones (Giraldo, 1999).

1.8.1.10. Intervalo de trabajo

Es el rango entre el límite más bajo y más alto de concentraciones en el cual puede lograrse una exactitud, precisión y linealidad aceptable (UNODC, 2010).

1.8.1.11. Estabilidad

La validación del método requiere la demostración de la medida en que el analito permanece estable durante todo el procedimiento de análisis, incluido el almacenamiento antes y después de este. Las mediciones generalmente se realizan comparando estándares recién preparados de concentración conocida con estándares similares almacenados en diferentes momentos y bajo diferentes condiciones (UNODC, 2010).

1.8.1.12. Test de Shapiro-Wilk

Este test se emplea para contrastar la normalidad cuando el tamaño de la muestra es menor a 50 observaciones.

El estadístico de prueba según Flores & Flores C,(2021), es:

$$W = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i Y_i^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (8)$$

Las hipótesis se plantean de la siguiente forma:

- Hipótesis nula

H_0 = La distribución es normal.

- Hipótesis alternativa

H_1 = La distribución no es normal.

1.8.1.13. Test de C Cochran

Según Gómez et al., (2001), Es un método creado por William Cochran que se realiza para estudiar la homogeneidad de las varianzas.

La prueba C se utiliza para determinar si una sola estimación de una varianza es significativamente más grande que un grupo de varianzas (Correa et al., 2006).

El estadístico de la prueba, según Jacobo, (2011) es:

$$G = \frac{\text{Max}(S_i)^2}{\sum_{i=1}^K S_i^2} \quad (9)$$

Las hipótesis se plantean de la siguiente forma:

- Hipótesis nula

H_0 = Todas las varianzas son iguales.

- Hipótesis alternativa

H_1 = Al menos una varianza es significativamente mayor que el grupo de varianzas.

1.8.1.14. Test de Kruskal-Wallis

Es un método no paramétrico creado por William Kruskal y W. Allen Wallis se utiliza para demostrar si existe o no una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas de tres o más grupos independientes (Amat, 2016).

El estadístico de la prueba es:

$$K = (N - 1) \frac{\sum_{i=1}^g n_i (\bar{r}_i - \bar{r})^2}{\sum_{i=1}^g \sum_{j=1}^{n_i} (\bar{r}_{ij} - \bar{r})^2} \quad (10)$$

Las hipótesis se plantean de la siguiente forma:

- Hipótesis nula

H_0 = Los grupos provienen de poblaciones que tienen el mismo valor de la mediana.

- Hipótesis alternativa

H_1 = Los grupos tienen valores diferentes de la mediana.

Capítulo II

2. Metodología

2.1. Muestreo del suelo

2.1.1. Objeto

El muestreo es de suma importancia ya que la muestra debe representar de manera homogénea toda el área de la cual se requiere información (Mendoza & Espinoza, 2017).

2.1.2. Ubicación geográfica de la zona de muestreo

Para el presente proyecto, el suelo que se seleccionó para muestrear y analizar se encuentra ubicado en el sitio “Ñalacapac”, perteneciente a la ciudad de Piñas, provincia El Oro. El sector se presenta en la ilustración:

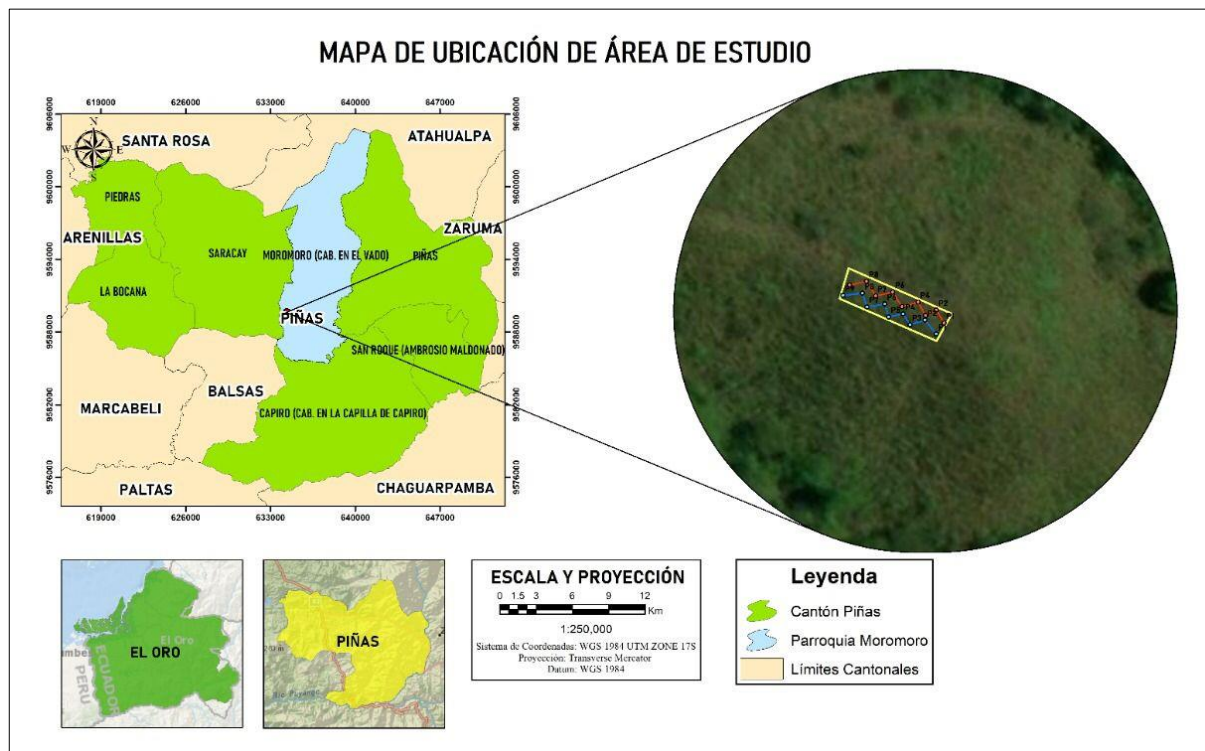


Figura 8. Ubicación de la zona de muestreo. Fuente: Elaborado por el autor.



Figura 9. Zona de interés. Fuente: Elaborado por el autor.

2.1.3. Preparación previa al muestreo del suelo

2.1.3.1. Delimitación de la zona de muestreo

Para delimitar la zona de muestreo se empleó un GPS marca Garmin, modelo eTRex 10. Se tomaron 4 puntos referenciales abarcando un área de 371,5 metros cuadrados con el formato UTM WGS 84, los cuales se aprecian en la siguiente tabla:

Tabla 9. Coordenadas de delimitación de la zona de muestreo.

Punto	X	Y
P1	634364	9589626
P2	634332	9589640
P3	634335	9589650
P4	634369	9589635
1083 msnm		

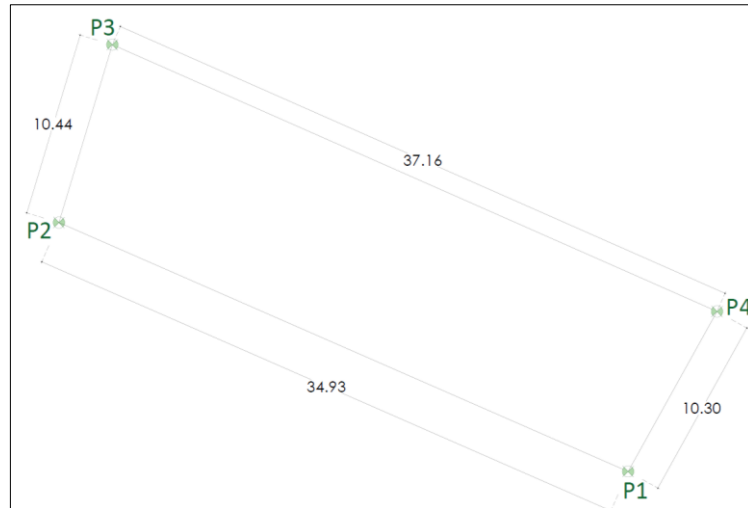


Figura 10. Croquis de la zona de muestreo. Fuente: Elaborado por el autor.

2.1.3.2. Puntos Submuestras

Para marcar el punto de cada submuestra se empleó un GPS marca Garmin, modelo eTrex 10. Se tomaron 18 puntos referenciales dentro del área delimitada con el formato UTM WGS 84, los cuales se aprecian en la siguiente ilustración:

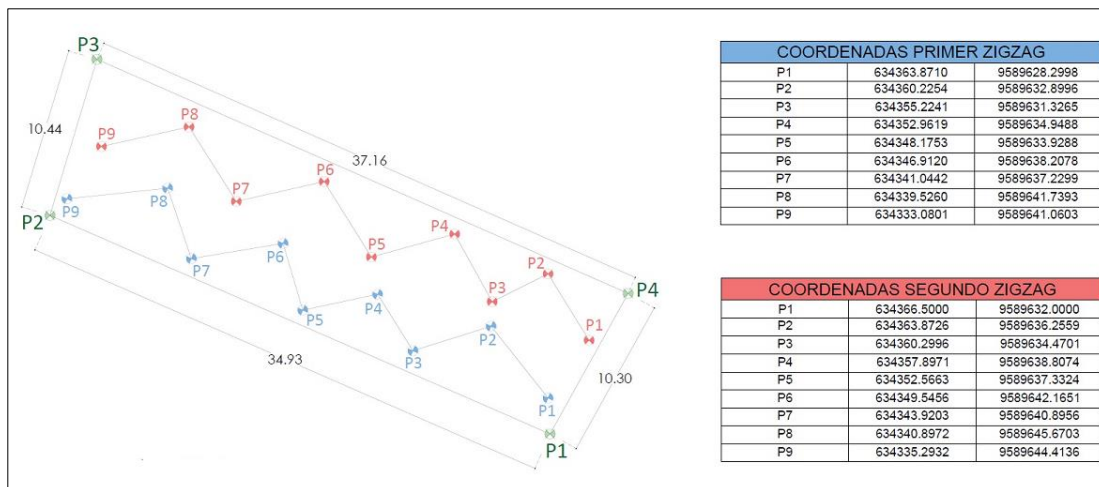


Figura 11: Toma de 20 submuestras en forma de zigzag. Fuente: Elaborado por el autor.

2.1.4. Materiales para realizar el muestreo

Los materiales que fueron empleados para llevar a cabo la toma de la muestra se indican en la siguiente Tabla:

Tabla 10. Materiales utilizados para la toma de muestra.

MATERIALES
Pala recta
Cava Hoyos
Azadón
Machete
Flexómetro
Cinta adhesiva
Balde plástico

2.1.5. Procedimiento para el muestreo

1. Recorrer el área a muestrear y elaborar un croquis. La selección del área de muestreo debe tener en consideración que la superficie sea homogénea.
2. Definir los puntos de muestreo, se deberán tomar entre 15 a 20 submuestras en forma de zigzag de manera que se cubra toda el área seleccionada.

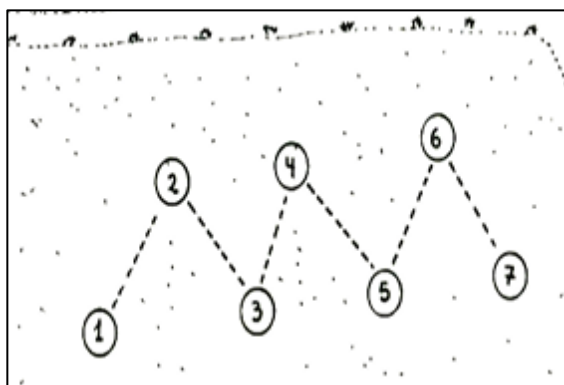


Figura 12. Definición de los puntos de muestreo en forma de zigzag. [Ilustración]. (AGROCALIDAD, 2018). <https://www.agrocalidad.gob.ec>

3. Limpiar cada punto de muestreo (retirar hojas, palos, piedras, etc.).
4. Cavar un hoyo en de 20 a 30 cm de profundidad con las paredes inclinadas, es decir en forma de "V". De una de las paredes del hoyo extraer la muestra de suelo.
5. Retirar los extremos laterales de la muestra, dejando ancho de 5 cm. Limpiar la parte superior, dejando 3 cm de espesor.

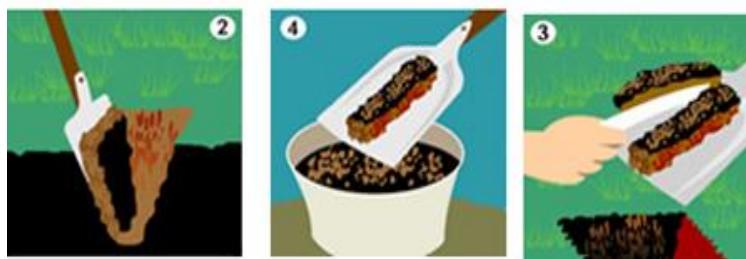


Figura 13. Secuencia de toma y limpieza de la submuestra. [Ilustración]. (Mendoza & Espinoza, 2017). <https://repositorio.una.edu.ni/3613/1/P33M539.pdf>

6. Colocar las submuestras en un balde plástico y homogeneizar.
7. Extender la muestra sobre una superficie limpia, puede ser papel periódico o una funda hermética.
8. Cuartear la muestra, tomar 1kg de esta y empaquetarla en una funda hermética.

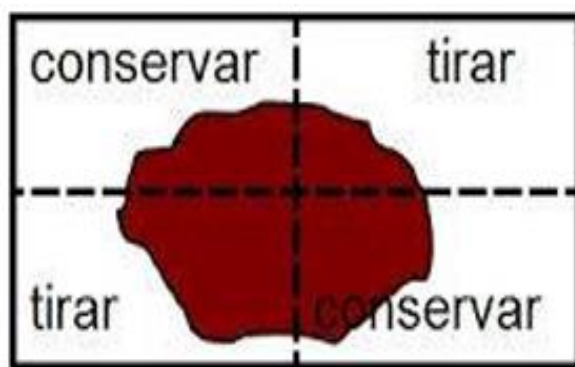


Figura 14. Proceso de cuarteo. Adaptado de “Laboratorio de suelos, foliares y aguas”, AGROCALIDAD, 2018 (<https://www.agrocalidad.gob.ec>). Obra de dominio público.

9. Rotular la muestra (véase el Anexo 1).

2.1.6. Procesamiento de la muestra

2.1.6.1. Materiales empleados para el procesamiento

Tabla 11. Material utilizado para el procesamiento de la muestra.

MATERIAL	DESCRIPCIÓN EQUIPO
Tamiz N°10	Standard Testing Sieve A.S.T.M.E-11 Specification
Fundas herméticas	Ziploc
Mortero	
Papel periódico	

2.1.6.2. Procedimiento

1. Colocar la muestra sobre una superficie limpia, puede ser papel periódico o una funda hermética. No se debe dejar sobre la luz solar directa. Se puede mover la muestra cada día para facilitar el secado.
2. Una vez que la muestra esté seca se procede a moler la muestra empleando el mortero y hacerla pasar por el tamiz N°10.
3. Guardar la muestra en una funda hermética cerrada y rotular. Es importante tener una contra muestra.



Figura 15. Molido y tamizado. Fuente: Elaborado por el autor.



Figura 16. Muestra procesada y empaquetada. Fuente: Elaborado por el autor.

2.2. Validación de los métodos analíticos

El procedimiento para validar los métodos propuestos en el presente trabajo está basado en la Guía Eurachem (2016) y en las recomendaciones indicadas en (U.S. Department of Health and Human Services, 2015).

1. Establecer la necesidad analítica: El laboratorio debe emplear métodos de ensayo que satisfagan una demanda y que estos sean apropiados. La cuantificación de macronutrientes es esencial para el desarrollo de los cultivos y por ende surge la necesidad de evaluar el desempeño de dichos métodos.

2. Identificar y elegir un método existente adecuado: Los métodos que se tomen como referencia deben ser replicables en el laboratorio, en base a los instrumentos que este dispone.
3. Puesta a punto: Se establece el principio y alcance de los métodos analíticos y los equipos que se utilizarán, estos requieren ser calificados y calibrados.
4. Elección de los parámetros de validación: Los parámetros de validación que sean seleccionados son aquellos que pueden ser expresados en términos cuantitativos, y la fijación de los objetivos de validación se realizará tomando información de fuentes bibliográficas.
5. Diseño experimental y estadístico: Se define el tratamiento que se le dará a la muestra y el análisis que se aplicará a los datos obtenidos.
6. Realización de los ensayos diseñados: En base al borrador disponible. Se deben tomar en cuenta algunos controles:
 - Preparación de la muestra: Detallar el procedimiento para la preparación de la muestra. En el caso de las pruebas cuantitativas se realiza por duplicado.
 - Control en la preparación de las soluciones para el análisis: Unidades de concentración y estabilidad de las soluciones.
 - Procedimiento para el análisis: Detallar los pasos que se deben seguir para realizar el ensayo de las muestras y de los blancos.
7. Evaluación de los parámetros estadísticos: Consiste en verificar que los resultados obtenidos en el laboratorio cumplen con los objetivos fijados previamente. Se deben incluir:
 - Cálculos: Las fórmulas empleadas para el análisis de los datos.
 - Informe de los resultados: Una representación numérica de los resultados obtenidos.
8. Declaración del método validado: Registrar la información de manera ordenada, se da la aprobación del documento y se lo difunde.

2.2.1. Puesta a punto

Se proporciona un conocimiento general de cada método para proporcionar respuestas aceptables y consistentes.

2.2.1.1. Nitrógeno Total Kjeldahl

Tabla 12. Afinación para el ensayo de Nitrógeno Total Kjeldahl.

Equipo	Se emplea el equipo de destilación Vapodest 20s implementado en el laboratorio. Este equipo se regula administrando agua destilada y una solución alcalina, en este caso el hidróxido de sodio.
Condiciones ambientales	Libre de polvo y otras impurezas. Temperatura ambiente: 15 °C a 35 °C
Método de referencia	Método de referencia Standard Methods, Ed. 22. 2012 4500-NOrg.

2.2.1.2. Potasio

Tabla 13. Afinación para el ensayo de Potasio

Equipo	Se emplea el equipo espectrofotómetro de absorción atómica Varian SpectrA 55B para ajustar las curvas de calibración en función del elemento de interés, realizar las lecturas de las muestras y de los blancos.
Condiciones ambientales	Libre de polvo, vibraciones, luz intensa. Temperatura ambiente: 15 °C a 35 °C
Método de referencia	Método de Referencia: FAO, 2008. Boletín de nutrición fertilizante y vegetal #19. Roma, 220 pp. Cap. 3.

2.2.2. Elección de los parámetros de validación y fijación de los objetivos.

Los parámetros a validar se definen en base a bibliografía actualizada para cada ensayo conjuntamente con sus objetivos establecidos para cumplir la validación.

2.2.2.1. Nitrógeno Total Kjeldahl

Tabla 14. Parámetros de validación vs objetivos para el análisis de Nitrógeno Total.

Parámetro	Objetivo	Referencia
Precisión	$CV_r < CV_R < 10\%$	(Eurolab, 2016)
Exactitud	95% < Recuperación < 105% % Error < 10%	(Eurolab, 2016)
Límite de detección	$\leq 0,5$ mg/L (ppm)	(O. López & Salazar, 2016)
Límite de cuantificación	$\leq 1,65$ mg/L (ppm)	(Quino et al., 2007).

2.2.2.2. Potasio

Tabla 15. Parámetros de validación vs objetivos para el análisis de Potasio.

Parámetro	Objetivo	Referencias
Precisión	$CV_r < CV_R < 3,88\%$	(L. López, 2009).
Exactitud	97% < Recuperación < 103% % Error < 5,8%	(L. López, 2009)
Límite de detección	$\leq 1,7$ mg/L (ppm)	(Quino et al., 2007).
Límite de cuantificación	$\leq 5,9$ mg/L (ppm)	(L. López, 2009)

2.2.3. Diseño experimental por tipo de ensayo

2.2.3.1. Nitrógeno Total Kjeldahl

A continuación, se presenta el diseño experimental empleado para la validación del método de cuantificación de Nitrógeno total utilizando el método Kjeldahl.

Tabla 16. Cuantificación de Nitrógeno Total Kjeldahl, diseño experimental.

Repetibilidad y Reproducibilidad	
Se cuantifica Nitrógeno total en 5 réplicas de muestra cada día, durante 3 días diferentes.	
Diseño experimental	Veracidad
El porcentaje de recuperación se determinará tomando como valor de referencia el análisis obtenido en un laboratorio externo acreditado y, como valor obtenido la media de los análisis experimentales.	
Límite de detección y cuantificación	
Se determinan en función de las lecturas de los blancos.	
Muestra	Procedente de un terreno ubicado en la provincia de El Oro.
Obtención de datos	En condiciones de repetibilidad y reproducibilidad.
Lectura	Mediante volumetría.

2.2.3.2. Potasio

A continuación, se presenta el diseño experimental empleado para la validación del método de cuantificación de Potasio mediante absorción atómica.

Tabla 17. Cuantificación de Potasio, diseño experimental.

Repetibilidad y Reproducibilidad	
Se cuantifica Potasio total en 5 réplicas de muestra cada día, durante 5 días diferentes.	
Diseño experimental	Veracidad
El porcentaje de recuperación se determinará tomando como valor de referencia el análisis obtenido en un laboratorio externo acreditado y, como valor obtenido la media de los análisis experimentales.	
Límite de detección y cuantificación	
Se determinan en función de las lecturas de los blancos.	
Muestra	Procedente de un terreno ubicado en la provincia de El Oro.
Obtención de datos	En condiciones de repetibilidad y reproducibilidad.
Lectura	Emisión atómica.

2.2.4. Validación del método analítico de Nitrógeno Total

2.2.4.1. Objetivo

Se trata de un proceso que consta de 3 etapas (Digestión, destilación, titulación) y tiene como objetivo cuantificar la cantidad de nitrógeno presente en la muestra.

2.2.4.2. Resumen

Durante la digestión el nitrógeno orgánico se transforma en amonio (NH_4^+), que por acción de la adición de un álcali (NaOH) se convierte en amoníaco (NH_3). En el vaso receptor del destilado se captura el gas amoníaco con una solución absorbente de ácido bórico (H_3BO_3). Finalmente se realiza una valoración ácido-base utilizando ácido sulfúrico 0,1N.

2.2.4.3. Fundamento

Se basa en la destrucción de materia orgánica presente en la muestra con un ácido concentrado, en presencia o no de un catalizador en caliente, posterior destilación y titulación del nitrógeno proveniente de la muestra.

2.2.4.4. Equipos, materiales y reactivos:

Equipos y materiales:

Tabla 18. Equipos empleados para la cuantificación de Nitrógeno Total.

EQUIPO	DESCRIPCIÓN EQUIPO
Balanza analítica	Sartorius CP224 S
Estufa	Comercial
Destilador Kjeldahl	Vapodest 20s

Tabla 19. Materiales empleados para la cuantificación de Nitrógeno Total.

MATERIALES
Envases de plástico
Espátula
Matraces Kjeldahl de vidrio Tipo A
Pera de succión
Pipetas de vidrio Tipo A de 25ml, 5ml
Balones de aforo de vidrio Tipo A de 100 ml
Soportes de 3 dedos
Matraces Erlenmeyer de vidrio Tipo A

 Pisseta

Reactivos:

Tabla 20. Reactivos empleados para la cuantificación de Nitrógeno Total.

REACTIVOS
Agua destilada
Ácido sulfúrico concentrado (grado analítico)
Ácido sulfúrico 0,1 N
Ácido Bórico 2% (grado analítico)
Hidróxido de Sodio 45% (grado analítico)
Indicador shiro tashiro

2.2.4.5. Metodología de validación

2.2.4.5.1. Preparación de la muestra

1. Pesarse la muestra de suelo, que dependerá de la materia orgánica contenida en el suelo, entre más materia orgánica tenga un suelo menos serán los gramos de muestra.
2. Colocar la muestra de suelo en un matraz Kjeldahl.
3. Adicionar el catalizador.
4. Agregar ácido sulfúrico concentrado.
5. Calentar hasta que la muestra se torne clara. La temperatura debe ser regulada de modo que los vapores de ácido sulfúrico se condensen en el tercio inferior del cuello del matraz Kjeldahl.
6. Hervir la muestra adicionalmente durante 30 minutos.

2.2.4.5.2. Cuantificación de Nitrógeno Total Kjeldahl

1. Recoger el destilado en un Erlenmeyer con ácido bórico al 2%.
2. Valorar el volumen recogido con ácido sulfúrico 0,1N.

$$\text{Nitrógeno} = \frac{(T-B) \cdot N \cdot 1,4}{s} \quad (11)$$

Donde:

T = ml de ácido sulfúrico valorado gastados en la muestra.

B = ml de ácido sulfúrico gastados en el blanco.

N = Normalidad exacta del ácido sulfúrico.

S = Peso de la muestra de suelo.

2.2.4.5.3. Control de los ensayos

Se realiza el análisis de la muestra 5 veces cada día, durante 3 días.

Se repite el procedimiento con un blanco por cada muestra.

Se lleva a cabo un análisis en un laboratorio externo acreditado y se toma como valor real o de referencia.

2.2.5. Validación del método analítico de Potasio

2.2.5.1. Objetivo

Se trata de un proceso espectrómetro que por medio de emisión atómica tiene como objetivo cuantificar los cationes de potasio presentes en un extracto de la muestra de suelo.

2.2.5.2. Resumen

Con una solución extractora de acetato de amonio ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$) 1 N, pH 7 se satura la muestra y se liberan los cationes intercambiables (Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+), posteriormente se filtra la mezcla y se afora con agua destilada. Se calibra la curva en el espectro de llama utilizando los patrones de potasio preparados con cloruro de potasio (KCl). Por último, se cuantifica los $\mu\text{g K/ml}$ empleando emisión atómica.

2.2.5.3. Fundamento

Se basa en que cationes intercambiables presentes en el suelo son saturados por los cationes NH_4^+ provenientes de la solución extractora, y son absorbidos por la misma.

2.2.5.4. Equipos, materiales y reactivos:

Equipos y materiales:

Tabla 21. Equipos empleados para la cuantificación de Potasio.

EQUIPO	DESCRIPCIÓN EQUIPO
Balanza analítica	Sartorius CP224 S
Espectrofotómetro de absorción atómica	Varian Spectra 55B

Tabla 22. Materiales empleados para la cuantificación de Potasio.

MATERIALES
Envases de plástico
Espátula
Pera de succión
Pipetas de vidrio Tipo A de 10ml, 5ml
Balones de aforo de vidrio Tipo A
Papel filtro Whatman #42
Piseta

Reactivos:

Tabla 23. Reactivos empleados para la cuantificación de Potasio.

REACTIVOS
Agua destilada
Acetato de amonio 1N, pH 7
Ácido acético (grado analítico)
Hidróxido de amonio (grado analítico)
Cloruro de Potasio (grado analítico)

2.2.5.5. Metodología de validación

2.2.5.5.1. Preparación de la muestra

1. Pesar 5 gramos de muestra.
2. Agregar 25ml de acetato de amonio 1N, pH 7.
3. Agitar la muestra por 5 minutos.
4. Filtrar la muestra utilizando el papel Whatman# 42 o grado similar en un balón de aforo de 100 ml.
5. Diluir una alícuota de extracto, tomado con la pipeta, con agua destilada.

2.2.5.5.2. Cuantificación de Potasio en el espectrofotómetro de absorción atómica

1. Preparar el espectrofotómetro de absorción atómica con llama y las soluciones patrón de 0 a 20 ug K/ml para obtener la curva estándar.

2. Determinar el potasio contenido en el filtrado con el espectrofotómetro de absorción atómica con llama.

2.2.5.5.3. Control de los ensayos

Se realiza el análisis de la muestra 5 veces cada día, durante 5 días.

Se realiza un total de 15 blancos.

Se lleva a cabo un análisis en un laboratorio externo acreditado y se toma como valor real o de referencia.

2.3. Análisis estadístico

2.3.1. Test de Shapiro-Wilk

- Si Sig > 0.05, se acepta la hipótesis nula (la distribución es normal).
- Si Sig < 0.05, se acepta la hipótesis alternativa (la distribución no es normal) (Dietrichson, 2019).

El valor de Sig. se obtiene a través el software IBM SPSS.

2.3.2. Test de Kruskal-Wallis

- Si Sig > 0.05, se acepta la hipótesis nula (No hay diferencias entre los grupos).
- Si Sig < 0.05, se rechaza la hipótesis nula (Hay diferencias significativas entre los grupos) (Amat, 2016).

El valor de Sig. se obtiene a través el software IBM SPSS.

2.3.3. Cálculo de los parámetros de validación

2.3.3.1. Precisión

2.3.3.1.1. Análisis de varianzas

Tabla 24. Análisis ANOVA.

Varianza	Grados de libertad (v)	Suma de cuadrados (SS)	Promedio de los cuadrados (MS)
Entre grupos	k-1	$SSe = \sum_{i=1}^k n(\bar{X} - \bar{X}_i)^2$	$MSe = \frac{SSe}{k-1}$
Intra grupo o dentro de los grupos	N-k	$SSi = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n (X - \bar{X})^2$	$MSi = \frac{SSi}{N-k}$
Total	N-1	SST=SSe+SSi	MST=MSe+MSi

N: número total de datos

k: grupos de observación (columnas)

Para calcular la precisión de los ensayos se realizaron 5 análisis de las muestras para analizar las condiciones de repetibilidad, durante 3 días para Nitrógeno Total Kjeldahl y durante 5 días para Potasio, para analizar las condiciones de reproducibilidad. Los coeficientes de variación son expresados en %.

Tabla 25. Cálculo de los coeficientes de variación

Condición	Coefficiente de variación	Desviación estándar	Precisión Intermedia
Repetibilidad	$CV_R = \frac{S_r}{\bar{X}} * 100$	$S_r = \sqrt{MSi}$	
Reproducibilidad	$CV_R = \frac{S_R}{\bar{X}} * 100$	$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_l^2}$	$S_l^2 = \sqrt{\frac{ MSe - MSi }{k}}$

2.3.3.1.2. Test de Cochran

- Si $G < G_{\alpha,n,k}$, se acepta la hipótesis nula.
- Si $G > G_{\alpha,n,k}$, se rechaza la hipótesis nula.

Donde el valor de $G_{\alpha,n,k}$, se obtiene de la tabla de valores críticos para la prueba de Cochran en tablas especiales (Anexo 2) (Correa et al., 2006). Para realizar la lectura se toma el número de observaciones por día (n) en la parte superior y los grupos de observación (k) por la parte izquierda.

2.3.3.2. Exactitud

La exactitud estará expresada en función del porcentaje de recuperación obtenido (ecuación 4). El valor que se asume como real para cada uno de los ensayos son los reportes de los laboratorios externos acreditados (Anexo 3 y 4), Gruentec y Agroanálisis para el análisis de Nitrógeno Total Kjeldahl y Potasio respectivamente.

2.3.3.3. Límite de detección

Para determinar el límite de detección de Nitrógeno total Kjeldahl y Potasio se empleó la desviación estándar de las lecturas de los blancos de cada ensayo y un valor de confianza de valor 3 (ecuación 5); se realizó la lectura de 10 y 15 blancos respectivamente para cada ensayo.

2.3.3.4. Límite de cuantificación

Para determinar el límite de detección de Nitrógeno total Kjeldahl y Potasio se empleó la desviación estándar de las lecturas de los blancos de cada ensayo y un factor de confianza de valor 10 (ecuación 6); se realizó la lectura de 10 y 15 blancos respectivamente para cada ensayo.

Capítulo III

3. Resultados y Discusión

3.1. Resultados para la validación de Nitrógeno Total Kjeldahl

3.1.1. Prueba de Normalidad

Resultados proporcionados por el software IBM SPSS para comprobar la normalidad de las concentraciones de Nitrógeno Total Kjeldahl.

Tabla 26. Prueba de Normalidad para las concentraciones de Nitrógeno Total obtenidos con el software IBM SPSS

4. Prueba de normalidad			
	Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.
Concentraciones	,827	15	,008
a. Corrección de significación de Lilliefors			

Fuente: Elaborado por el autor.

3.1.2. Análisis no paramétrico Kruskal-Wallis

Resultados proporcionados por el software IBM SPSS para el análisis no paramétrico de los ensayos de Nitrógeno Total Kjeldahl.

Tabla 27. Resultados del análisis no probabilístico obtenidos con el software IBM SPSS para Nitrógeno.

Rangos			
	Nitrógeno	N	Valor promedio
Concentraciones	Muestras del día 1	5	7,90
	Muestras del día 2	5	7,70
	Muestras del día 3	5	8,40
	Total	15	
Estadísticos de prueba ^{a, b}			
H de Kruskal-Wallis		,071	
gl		2	
Sig. asintótica		,965	
a. Prueba de Kruskal Wallis			
b. Variable de agrupación: Nitrógeno			

Fuente: Elaborado por el autor.

3.1.3. Precisión

3.1.3.1. Análisis paramétrico (ANOVA)

Resultados de los análisis de Nitrógeno total realizados en el laboratorio, 5 ensayos en 3 días diferentes.

Tabla 28. Análisis estadístico basado en las concentraciones de Nitrógeno Total obtenidas en el laboratorio.

Repeticiones	23/9/2022	26/9/2022	27/9/2022
	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
1	1960	1890	1890
2	1820	1960	1960
3	1870	1820	1820
4	1960	1960	1870
5	1870	1890	1960
\bar{X}_i	1896	1904	1900
\bar{X}	1900,00		
S	3064,00	2744,00	2920,00
Sse	15400,00	13800,00	14600,00
S _{Se}	43800,00		
S _{si}	80,00	80,00	0,00
S _{Si}	160,00		
M _{Se}	3650,00	M _{Si}	80,00
Sr	60,415	SI	34,496
		SR	69,57
%C _{Vr}	3,18	%C _{Vr}	3,66
Datos	N:15	k:3	n:5

Fuente: Elaborado por el autor.

3.1.3.2. Condiciones de repetibilidad y reproducibilidad

Repetibilidad:

$$\%CV_r = 3,18$$

Reproducibilidad:

$$\%CV_R = 3,66$$

3.1.3.3. Prueba de Cochran

$$G = \frac{\text{Max}(S_i)^2}{\sum_{i=1}^k S_i^2} = \frac{3064}{3064+2744+2920} = 0,351$$

$$C_{\text{crítico}} = 0,745$$

3.1.4. Exactitud

Reporte Gruentec (anexo #3): Nitrógeno total Kjeldahl 1999,44 mg/kg

$$\% \text{Recuperación} = \frac{\bar{x}}{x_{\text{ref}}} * 100 = \frac{1900,00 \text{ mg/kg}}{1999,44 \text{ mg/kg}} * 100 = 0,95\%$$

$$E = [\text{Valor real} - \text{Valor obtenido}] = 1999,44 \text{ mg/kg} - 1900,00 \text{ mg/kg} = 99,44$$

$$e = \frac{E}{\text{Valor real}} * 100 = \frac{99,44 \text{ mg/kg}}{1999,44 \text{ mg/kg}} * 100 = 4,97\%$$

3.1.5. Límite de detección

Tabla 29. Lecturas de las concentraciones de Nitrógeno Total en los blancos.

Nitrógeno Total Kjeldahl	
Nº Blanco	Concentración ppm
1	0
2	0
3	0
4	0
5	0
6	0
7	0
8	0
9	0
10	0
Desviación estándar	0

Fuente: Elaborado por el autor.

$$L_D = 3 * S_{bl} = 3 * 0 = 0$$

Como se puede observar, con los datos obtenidos de la lectura de los blancos de nitrógeno total mediante volumetría se calcula un límite de detección nulo. López & Salazar, (2016), indica que el límite de detección del método Kjeldahl es $0,5 \text{ mg/L}$, por lo que al contar con una cobertura detectable se asume este valor como el límite de detección.

3.1.6. Límite de cuantificación

El límite de cuantificación puede ser calculado empleando el límite de detección. Según indica (Quino et al., 2007), el LC equivale a 3,3 veces el valor del LD.

$$L_C = 3,3 * L_D = 3,3 * 0,5 = 1,65$$

3.2. Resultados de la validación de Potasio

3.2.1. Prueba de Normalidad

Resultados proporcionados por el software IBM SPSS para comprobar la normalidad de las concentraciones de Nitrógeno Total Kjeldahl.

Tabla 30. Prueba de Normalidad para las concentraciones de Potasio obtenidos con el software IBM SPSS.

Pruebas de normalidad			
	Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.
Concentraciones	,811	25	<,001
a. Corrección de significación de Lilliefors			

Fuente: Elaborado por el autor.

3.2.2. Análisis no paramétrico Kruskal-Wallis

Resultados proporcionados por el software IBM SPSS para el análisis no paramétrico de los ensayos de Potasio.

Tabla 31. Resultados del análisis no probabilístico obtenidos con el software IBM SPSS para Potasio.

Rangos			
	Potasio	N	Valor promedio
Concentraciones	Muestras del día 1	5	12,20
	Muestras del día 2	5	14,10
	Muestras del día 3	5	17,70
	Muestras del día 4	5	12,20
	Muestras del día 5	5	8,80
	Total	25	
Estadísticos de prueba ^b			
H de Kruskal-Wallis	4,482		
gl	4		
Sig. asintótica	,345		
a. Prueba de Kruskal Wallis			
b. Variable de agrupación: Potasio			

Fuente: Elaborado por el autor.

3.2.3. Precisión

3.2.3.1. Análisis paramétrico (ANOVA)

Resultados de los análisis de Potasio realizados en el laboratorio, 5 ensayos en 5 días diferentes.

Tabla 32. Análisis estadístico basado en las concentraciones de Potasio obtenidas en el laboratorio.

Repeticiones	1/12/2022	2/12/2022	5/12/2022	6/12/2022	7/12/2022
	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5
1	260	258	260	260	260
2	258	260	258	258	256
3	258	260	260	258	256
4	256	258	258	256	256
5	258	256	260	258	258
\bar{X}_i	258	258,4	259,2	258	257,2
\bar{X}	258,16				
S	1,6	2,2	1,0	1,6	2,6
Sse	8,0	12,0	12,0	8,0	12,8
SSe	52,8				
Ssi	0,128	0,288	5,408	0,128	4,608
SSi	10,56				
MSe	5,28	MSi	2,64		
Sr	2,30	SI	0,73		
		SR	2,41		
%Cvr	0,89	%CVR	0,93		
Datos	N:25	k:5	n:5		

Fuente: Elaborado por el autor.

3.2.3.2. Condiciones de repetibilidad y reproducibilidad

Repetibilidad:

$$\%CV_r=0,89$$

Reproducibilidad:

$$\%CV_R=0,93$$

3.2.3.3. Prueba de Cochran

$$G = \frac{\text{Max}(S_i)^2}{\sum_{i=1}^k S_i^2} = \frac{2,6}{1,6+2,2+1,0+1,6+2,6} = 0,28$$

$$C_{\text{crítico}} = 0,544$$

3.2.4. Exactitud

Reporte Agroanálisis (anexo #4): Potasio 262 mg/kg

$$\% \text{Recuperación} = \frac{\bar{x}}{x_{\text{ref}}} * 100 = \frac{258,16 \text{ mg/kg}}{262 \text{ mg/kg}} * 100 = 98,5\%$$

$$E = [\text{Valor real} - \text{Valor obtenido}] = 262 \text{ mg/kg} - 258,16 \text{ mg/kg} = 3,84$$

$$e = \frac{E}{\text{Valor real}} * 100 = \frac{3,84 \text{ mg/kg}}{262 \text{ mg/kg}} * 100 = 1,46\%$$

3.2.5. Límite de detección

Tabla 33. Lecturas de las concentraciones de Potasio en los blancos.

Potasio	
Nº Blanco	Concentración ppm
1	0
2	0,2
3	0
4	0,2
5	0
6	0
7	0,2
8	0
9	0,2
10	0,2
11	0
12	0
13	0,2

14	0,2
15	0
Desviación estándar	0,103

Fuente: Elaborado por el autor.

$$L_D = 3 * 0,103 = 3 * 0,103 = 0,3$$

3.2.6. Límite de cuantificación

$$L_C = 10 * 0,103 = 10 * 0,103 = 1,03$$

3.3. Resumen de los resultados

Tabla 34. Evaluación de los estadísticos obtenidos en comparación con los objetivos de validación fijados.

Ensayo	Nitrógeno	Objetivo de validación	Potasio	Objetivo de validación	
Parámetros					
Test Kruskal-Wallis	0,965	Sig.>0,05	0,345	Sig.>0,05	
Test de Corchan	0,395	<0,745	0,28	<0,544	
Precisión	CV _r	3,40	<10%	0,89	<3,88%
	CV _R	3,91	≤10%	0,93	≤3,88%
Exactitud	%R	95%	95≤R≤105	98,5%	97≤R≤103
	%e	5%	<10%	1,46%	<5,8%
Límite de detección	0,5	≤0,5	0,3	≤1,7	
Límite de cuantificación	1,65	≤1,65	1,03	≤5,6	

3.4. Discusión de los resultados

Los resultados para la validación de los ensayos de Nitrógeno Total Kjeldahl y Potasio en suelos se presentan en la tabla 32.

Se realizó el test de Shapiro-Wilk mediante el cual se logró determinar que los datos obtenidos para los ensayos correspondientes no cumplían con el criterio de

normalidad, por tal razón se emplearon los test no paramétricos de Kruskal-Wallis y de Cochran para evaluar la homogeneidad entre los valores de los grupos.

El test de análisis de varianzas de Kruskal-Wallis consiste en evaluar las medianas de los grupos para determinar si existen o no diferencias significativas entre los valores registrados de los diferentes grupos, es decir, los diferentes días de monitoreo. El software IBM SPSS proporcionó un Sig > 0.05 para ambos ensayos, por lo que: **Se acepta la hipótesis nula**, es decir, que no existen diferencias significativas entre los valores de los grupos.

La precisión se puede obtener mediante un análisis simple de varianzas, el cual se detalla su estructura en la tabla 24 de acuerdo a la Guía Eurachem (2016). El factor que varía es el tiempo, para obtener condiciones de repetibilidad y reproducibilidad, las cuales se expresan en porcentaje (%Cvr) y (%CVR) respectivamente. Los coeficientes de repetibilidad y de reproducibilidad son menores al 10% para el ensayo de Nitrógeno Total Kjeldahl y menores al 4% para el ensayo de Potasio, consecuentemente se cumple con el objetivo de validación planteado respecto a este parámetro.

Por medio del análisis simple de varianzas se obtienen también los datos necesarios para realizar un test de Cochran, el cual evalúa la homogeneidad de los datos, véase en la tabla 25. Esta prueba permite determinar qué tan iguales son los resultados de una muestra, con un nivel de confianza del 95% se cumple la condición $G \leq C_{\text{crítico}}$ para ambos ensayos, por lo que: **Se acepta la hipótesis nula**, es decir, que todas las varianzas de los grupos son iguales.

La exactitud se determina en función de un valor real o de referencia, el cual se toma del reporte de los laboratorios externos acreditados. Está expresada en función del porcentaje de recuperación, obteniendo así un 95% para el ensayo de Nitrógeno Total Kjeldahl y un 98,5% para el ensayo de Potasio. A su vez, se calcula también el porcentaje de error, con un valor menor al 10% para Nitrógeno Total Kjeldahl y menor al 5,8% para Potasio. En el caso del ensayo de Nitrógeno Total Kjeldahl se asume el valor de referencia del Anexo 3, tomando en cuenta el porcentaje de incertidumbre que este indica. Ambos valores para los respectivos ensayos se encuentran dentro del rango de validación establecido.

El cálculo del límite de detección se obtuvo en base a la desviación estándar de las lecturas de los blancos como señala (Eurolab, 2016) y tomando en cuenta la recomendación de (Eurolab, 2016; Skoog et al., 2007) de tomar un factor de nivel

de confianza de valor 3, obteniendo como resultado un límite de detección de valor 0 mg/L para el ensayo Nitrógeno Total Kjeldahl y 0,3 mg/L para el ensayo de Potasio. En el caso del ensayo de Nitrógeno Total Kjeldahl al no contar con límite cuantificable, se optó por tomar el valor de 0,5 mg/L establecido en la publicación de (O. López & Salazar, 2016).

El cálculo del límite de cuantificación se obtuvo en base a la desviación estándar de las lecturas de los blancos como señala la (Guía Eurachem,2016) y tomando en cuenta la recomendación de (Eurolab, 2016; FAO, 2005; S. Rodríguez, 2019). de tomar un factor de nivel de confianza de valor 10, obteniendo como resultado un límite de cuantificación de 1,03 mg/L para el ensayo de Potasio. En el caso del ensayo de Nitrógeno Total Kjeldahl el límite de cuantificación se calcula en función del límite de detección asumido como indica (Quino et al., 2007), obteniendo un valor de 1,65 mg/L.

Capítulo VI

4. Conclusiones y Recomendaciones

4.2. Conclusiones

En base a los resultados obtenidos durante el proceso de validación del método Kjeldahl para la determinación del Nitrógeno Total en el suelo se establece que el método es aceptable y por ende se declara válido por las siguientes razones:

- En cuanto a la exactitud el valor de recuperación debe ser mayor o igual a 95% pero menor o igual 105% siendo de 95% él se encuentra dentro de los límites permitidos.
- Para la determinación de la precisión en base al coeficiente de variación para la repetibilidad el valor determinado durante el análisis de la muestra de suelo fue de 3,40% mientras que para el coeficiente de variación para la reproducibilidad fue de 3,91 % los cuales se encuentran dentro del valor establecido como objetivo (<10 y $\leq 10\%$).
- Respecto al límite de detección y cuantificación debido a la naturaleza de la lectura se determinaron según lo que indican (O. López & Salazar, 2016) y (Quino et al., 2007) obteniendo valores de 0,5 y 1,65 los cuales se encuentran dentro del del rango de $\leq 0,5$ y $\leq 1,65$ respectivamente definidos como objetivo.
- Referente al análisis estadístico se aplicó el Test Corchan y el Test de Kruskal-Wallis para determinar la homogeneidad de varianzas y para establecer si existe una diferencia significativa entre las medianas obteniendo 0,395 y 0,965 cumpliendo ambos los criterios de aceptación los cuales establecen que sean $<0,745$ y $\text{Sig}>0,05$ respectivamente.

En base a los resultados obtenidos durante el proceso de validación del método de acetato de amonio para la determinación del potasio en el suelo se establece que el método es aceptable y por ende se declara válido por las siguientes razones:

- En cuanto a la exactitud el valor de recuperación debe ser mayor a 97% pero menor a 103% siendo de 98,5% el cual se encuentran dentro de los límites permitidos.
- Para la determinación de la precisión en base al coeficiente de variación para la repetibilidad el valor determinado durante el análisis de la muestra de suelo fue de 0,89% mientras que para el coeficiente de variación para la reproducibilidad fue de 0,93 % los cuales se encuentran dentro del valor establecido como objetivo ($<3,88\%$ y $\leq 3,88$).

- Respecto al límite de detección y cuantificación se determinaron mediante la desviación estándar de las lecturas de los blancos como señala (Eurolab, 2016) y (Guía Eurachem,2016) obteniendo valores de 0,3 y 1,03 los cuales se encuentran dentro del rango de $\leq 1,7$ y $\leq 5,6$ respectivamente definidos como objetivo.
- Referente al análisis estadístico se aplicó el Test Corchan y el Test de Kruskal-Wallis para determinar la homogeneidad de varianzas y para establecer si existe una diferencia significativa entre las medianas obteniendo 0,28 y 0,345 cumpliendo ambos los criterios de aceptación los cuales establecen que sean $< 0,544$ y $\text{Sig} > 0,05$ respectivamente.

4.3. Recomendaciones

- Realizar mantenimiento y calibraciones regulares de los equipos.
- Utilizar material limpio y seco para los ensayos.
- Para el ensayo de Nitrógeno Total Kjeldahl se recomienda encender la campana de extracción antes del proceso de digestión y dejarla durante todo el proceso. Durante la digestión y la destilación, se debe utilizar guantes resistentes al calor como medida de seguridad.
- Para el ensayo de Potasio se recomienda añadir opcionalmente 1 o 2 gotas de ácido nítrico al 2% a los estándares de calibración para que tengan una mejor conservación.
- Realizar controles de estos ensayos según la planificación del laboratorio.

Referencias

- AGROCALIDAD. (2018). *Laboratorio de suelos, foliares y aguas*.
<https://www.agrocalidad.gob.ec/wp-content/uploads/2020/05/agua8.pdf>
- Alcetagaray, M. (2022). *COLABORADOR EXTERNO*: [Universidad Nacional del Sur].
<https://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/handle/123456789/6099/Alcetagaray%2C%20Mat%C3%ADas%20-%20Trabajo%20de%20Intensificaci%C3%B3n.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Amat, J. (2016). *Test Kruskal-Wallis*.
https://www.cienciadedatos.net/documentos/20_kruskal-wallis_test
- Aragón, H. A. G., Martínez, J. J. S., & Amador, C. Á. (2020). Manejo y características de los suelos agrícolas de colonia Providencia, Nueva Guinea, 2017. *Revista Universitaria del Caribe*, 24(01), Article 01.
<https://doi.org/10.5377/ruc.v24i01.9913>
- Arias, M. (2014). *VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE VITAMINA A EN ALIMENTOS, POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN Y SU* [Universidad Rafael Landívar]. <http://biblio3.url.edu.gt/Tesario/2014/02/02/Arias-Luisa.pdf>
- Asociación Internacional de la Industria de Fertilizantes. (1986). *Los fertilizantes y su uso*. 60-65.
- Auñón, R. (2010). *FIJACIÓN DE NITRÓGENO EN LA VIDA LIBRE*.
<https://www.ugr.es/~cjl/FIJACION%20DE%20NITROGENO.pdf>
- Benimeli, M., Plasencia, A., Corbella, R., Andina, D., Sanzano, A., Francico, S., & Fernández, J. (2019). *Nitrógeno en el suelo*.
<https://www.studocu.com/pe/document/universidad-catolica-sedes-sapientiae/suelos/el-nitrogeno-del-suelo-2019/12751686>
- Biología-Geología. (2018). *Perfil de un suelo. Horizontes del suelo*. https://biologia-geologia.com/geologia/5214_perfil_de_un_suelo.html
- Burbano, L., & Utreras, J. (2015). *Evaluación de las hojas de Canchaqui, presentes en Mojanda (Imbabura, Ecuador), como especie vegetal fijadora de nitrógeno*. [Universidad Politécnica Salesiana].
<https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/9411/1/UPS-QT07137.pdf>
- Buscalia, M., & Rodríguez, M. (2002). *Estudio y proyecto de compostaje*.
<https://core.ac.uk/reader/15758360>
- Celaya, H., & Castellanos, A. (2011). *MINERALIZACIÓN DE NITRÓGENO EN EL SUELO DE ZONAS ÁRIDAS Y SEMIÁRIDAS*. 29(3), 333-356.

- Centeno, F. (2022). *Nitrogeno Disponible en el Suelo*.
<https://www.fertilab.com.mx/blog/207-nitrogeno-disponible-en-el-suelo/>
- Centro de Estudios Cervantinos. (2018). ▷ ¿Cómo identificar los horizontes del suelo? Definición y tipos. *Centro Estudios Cervantinos*.
<https://www.centroestudioscervantinos.es/horizontes-del-suelo/>
- Ciancaglini, N. (2020). *Guía para la determinación de textura de suelos por método organoléptico*.
http://www.prosap.gov.ar/Docs/INSTRUCTIVO%20_R001_Gu%C3%ADa%20para%20la%20determinaci%C3%B3n%20de%20textura%20de%20suelos%20por%20m%C3%A9todo%20organol%C3%A9ptico.pdf
- CICEANA. (2009). *Ciclo del nitrógeno*.
- Correa, J., Iral, R., & Rojas, L. (2006). *Estudios e potencia de pruebas de homogeneidad de varianza*. 29(1), 57-76.
- Criollo, H., & Upegui, P. (2005). *DETERMINACIÓN DE LA MADUREZ FISIOLÓGICA DE SEMILLAS DE UVILLA*. XXII(I-II).
- Dietrichson, A. (2019). *Métodos Cuantitativos*.
<https://bookdown.org/dietrichson/metodos-cuantitativos/test-de-normalidad.html>
- EOSDA. (2022). *Fijación Biológica De Nitrógeno: Beneficios De Su Uso*.
<https://eos.com/es/blog/fijacion-biologica-de-nitrogeno/>
- Eurolab. (2016). *Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos*. (Primera).
https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_ES.pdf
- FAO. (2005). *Manual de procedimiento* (14.ª ed.).
<https://www.fao.org/3/y5817s/y5817s.pdf>
- Fassbender, H. (1984). *Bases edafológicas de los sistemas de producción agroforestales*. Bib. Orton IICA / CATIE.
- Fernández, M., De María, N., & De Felipe, M. (2002). *Fijación biológica de nitrógeno: Factores limitantes*. <https://digital.csic.es/handle/10261/128283>
- Flores, C., & Flores C, K. (2021). *PRUEBAS PARA COMPROBAR LA NORMALIDAD DE DATOS EN PROCESOS PRODUCTIVOS: ANDERSON-DARLING, RYAN-JOINER, SHAPIRO-WILK Y KOLMOGÓROV-SMIRNOV*. 23(2).
<http://portal.amelica.org/ameli/jatsRepo/341/3412237018/3412237018.pdf>
- García, A. (2019). *HORIZONTES DEL SUELO. Cursos de Ingeniería, Medio Ambiente y Calidad*. <http://eimaformacion.com/horizontes-del-suelo/>

- Gaspar. (2019). *Saturación de bases y Capacidad de Intercambio Catiónico*.
<https://www.corteva.es/agronomia-y-servicios/informacion-agronomica/saturacion-de-bases-y-capacidad-de-intercambio-catonico.html>
- Giraldo, G. (1999). *Validacion de metodos analiticos del laboratorio.pdf*.
<https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/55688/validacionde-metodos-analiticos-del-laboratorio.pdf?sequence=1>
- Gómez, S., Vivó, M., & Soria, E. (2001). Pruebas de significación en Bioestadística. *Revista de Diagnóstico Biológico*, 50(4), 207-218.
- González, L. (2001). *VALIDACION DE METODOS ANALITICOS FINAL TESIS.pdf*.
<https://uniquindio-dspace.metabiblioteca.com/bitstream/handle/001/5866/VALIDACION%20DE%20METODOS%20ANALITICOS%20FINAL%20TESIS.pdf?sequence=2&isAllowed=y>
- Guaraca, Y. (2018). *VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO ASIMILABLE Y FÓSFORO EN SUELO* [Universidad de Cuenca].
<http://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/30947/1/Trabajo%20de%20titulaci%C3%B3n.pdf>
- Guzmán, D., Montero, J., Guzmán, D., & Montero, J. (2021). Interacción de bacterias y plantas en la fijación del nitrógeno. *Revista de Investigación e Innovación Agropecuaria y de Recursos Naturales*, 8(2), 87-101.
<https://doi.org/10.53287/uyxf4027gf99e>
- Guzmán, M., & Lòpez, J. (2004). *Elementos esenciales y beneficiosos*.
<http://www.cytcd.org>
- Hernández, J., Barbazán, M., & Perdomo, C. (s. f.). *Potasio*. Recuperado 23 de marzo de 2023, de <http://www.fagro.edu.uy/~fertilidad/curso/docs/Potasio.pdf>
- IDEAM. (2020). *INSTRUCTIVO DE CONFIRMACIÓN O VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS*. <http://sgj.ideam.gov.co/documents/412030/35488871/M-S-LC-I038+INSTRUCTIVO+DE+CONFIRMACI%C3%93N+O+VALIDACI%C3%93N+DE+M%C3%89TODOS+ANAL%C3%8DTICOS+v3.pdf/cd82e785-16f2-4ffa-b965-4614a9808f38?version=1.0>
- INACAL. (2012). *VIM_2012_INACAL.pdf*.
https://transparencia.produce.gob.pe/images/stories/Repositorio/transparencia/proyectos-de-inversion/niveles-de-servicio/2021/INACAL/NS/VIM_2012_INACAL.pdf

- Instituto de Salud Pública. (2010). *Guía Técnica 1: Validación de Métodos y determinación de la incertidumbre de la medición*.
https://www.ispch.cl/sites/default/files/documento_tecnico/2010/12/Guia%20T%C3%A9cnica%201%20validaci%C3%B3n%20de%20M%C3%A9todos%20y%20determinaci%C3%B3n%20de%20la%20incertidumbre%20de%20la%20medici%C3%B3n_1.pdf
- INTAGRI. (2015). *La Capacidad de Intercambio Catiónico del Suelo | Intagri S.C.* (Vol. 09). <https://www.intagri.com/articulos/suelos/la-capacidad-de-intercambio-cationico-del-suelo>
- INTAGRI. (2017). *Fijación de Potasio en el Suelo*. 31.
<https://www.intagri.com/articulos/suelos/fijacion-de-potasio-en-el-suelo>
- Jacobo, J. (2011). *Análisis de la varianza de un factor (ANOVA) Tests a posteriori*.
<https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/17008/1/ANOVA.PDF>
- Johnston, J. (2011). Assessing soil fertility; the importance of soil analysis and its interpretation. *Potash Development Association (PDA)*.
<https://www.pda.org.uk/technical-potash-notes/assessing-soil-fertility-the-importance-of-soil-analysis-and-its-interpretation/>
- Joint & Committee for Guides in Metrology. (2008). *Cb0ef43f-baa5-11cf-3f85-4dcd86f77bd6.pdf*.
https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_100_2008_E.pdf/cb0ef43f-baa5-11cf-3f85-4dcd86f77bd6
- Julca, A., Meneses, L., Blas, R., & Bello, S. (2006). LA MATERIA ORGÁNICA, IMPORTANCIA Y EXPERIENCIA DE SU USO EN LA AGRICULTURA. *Idesia (Arica)*, 24(1), 49-61. <https://doi.org/10.4067/S0718-34292006000100009>
- Kyrkby, E., & Romheld, V. (2004). *MICRONUTRIENTES EN LA FISIOLÓGIA DE LAS PLANTAS: FUNCIONES, ABSORCIÓN Y MOVILIDAD*.
- Labrador, J., Guiberteau, A., López, L., & Reyes, J. (1993). *La Materia orgánica en los sistemas agrícolas. Majeno y utilización*. (Vol. 1-93). I.G SALJEN S.A.
https://www.mapa.gob.es/ministerio/pags/biblioteca/hojas/hd_1993_03.pdf
- Larum, D. (2021). Soil porosity. *Gardening Know How*.
<https://www.gardeningknowhow.com/garden-how-to/soil-fertilizers/soil-porosity-information.htm>
- López, L. (2009). *DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE DESEMPEÑO EN MÉTODOS ANALÍTICOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS ESPECÍFICOS PARA CUANTIFICAR FÓSFORO Y POTASIO EN SUELOS UTILIZADOS PARA CULTIVO DE CAFÉ*. [Universidad de El Salvador].

- <https://ri.ues.edu.sv/id/eprint/2783/1/TESIS%20LUZ%20MARINA%20LOPEZ..pdf>
- López, O., & Salazar, A. (2016). *Repositorio Universidad Técnica de Ambato: Implementación del Método Kjeldahl para la determinación de proteína para diferentes matrices en el Laboratorio ECUACHEMLAB Cía. Ltda.* [Universidad Técnica de Ambato]. <https://repositorio.uta.edu.ec/handle/123456789/23816>
- Maldonado, Y. (2020). ▷ Ciclo del Potasio, características e importancia. *Biología Web*. <https://geologiaweb.com/geologia-general/ciclo-potasio/>
- Mayz, J. (2004). *Fijación Biológica del Nitrógeno*. 4(1), 1-20.
- Melgar, R. (2014). *Las innovaciones en la eficiencia del usos de nutrientes*. 1(28). <https://fertilizar.org.ar/wp-content/uploads/2020/09/28.pdf>
- Melgarejo, L. M., Romero, M., Hernández, S., Barrera, J., Solarte, M. E., Suárez, D., Pérez, L. V., Rojas, A., Cruz, M., Moreno, L., Crespo, S., & Pérez, W. (2010). *Experimentos en fisiología vegetal* (1ra ed.). Universidad Nacional de Colombia. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/11144>
- Mendoza, R., & Espinoza, A. (2017). *Guía técnica de muestreo de suelo*. <https://repositorio.una.edu.ni/3613/1/P33M539.pdf>
- Molina, E. (2008). *Análisis de suelos*. <http://www.infoagro.go.cr/Inforegiones/RegionCentralOriental/Documents/Suelos/SUELOS-AMINOGROWanalisisinterpretacion.pdf>
- Morales, G. (2021). *Tres documentos guía para la validación de métodos analíticos*. <https://es.linkedin.com/pulse/tres-documentos-gu%C3%ADa-para-la-validaci%C3%B3n-de-m%C3%A9todos-morales-basante>
- Morante, F., Montalván, N., Carrión, P., & Espinoza, N. (2021). Cation Exchange of Natural Zeolites: Worldwide Research. *Sustainability*, 13(14), 7751. <https://doi.org/10.3390/su13147751>
- Moro, A. (2015). *Relaciones catiónicas y su interpretación en los análisis de suelos*. <https://aqmlaboratorios.com/relaciones-cationicas-analisis-de-suelos/>
- Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. (2002). Los fertilizantes y su uso. En *Ifa*.
- Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura. (2023). *Propiedades Físicas del Suelo*. <https://www.fao.org/soils-portal/soil-survey/propiedades-del-suelo/propiedades-fisicas/es/>
- Ortiz, C., Gómez, V., & Serón, C. (2005). Requerimientos de macronutrientes y micronutrientes. *Nutrición Hospitalaria*, 20, 13-17.

- Palmer, R. G., & Troeh, F. R. (1978). Introductory Soil Science, Laboratory Manual. *Soil Science*, 126(1), 59.
- Pan Reac AppliChem. (2018). *Determinación de nitrógeno por el método de Kjeldahl*. https://www.itwreagents.com/uploads/20180122/A173_ES.pdf
- Parada, R. (2021). *Horizontes del suelo y sus características*. Lifeder. <https://www.lifeder.com/horizontes-suelo/>
- Perdomo, C., & Barbazán, M. (2000). *Nitrógeno*. <http://www.fagro.edu.uy/fertilidad/publica/Tomo%20N.pdf>
- Peréz, F. (2017). *Fisiología vegetal: Nutrición Mineral*. <http://repositorio.unu.edu.pe/bitstream/handle/UNU/3201/000026082L.pdf>
- Quino, I., Ramos, O., & Guisbert, E. (2007). DETERMINACION DEL LIMITE DE DETECCION INSTRUMENTAL (LDI) Y LIMITE DE CUANTIFICACION INSTRUMENTAL (LCI) EN ELEMENTOS TRAZA DE AGUA SUBTERRANEA. *Revista Boliviana de Química*, 24(1), 53-57.
- Rai, R. K., Singh, V. P., & Upadhyay, A. (2017). Chapter 17—Soil Analysis. En R. K. Rai, V. P. Singh, & A. Upadhyay (Eds.), *Planning and Evaluation of Irrigation Projects* (pp. 505-523). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811748-4.00017-0>
- Reiche, C. (2011). *Determinación de la fijación de fósforo y potasio en un suelo joven y un suelo evolucionado del Valle de Cantarranas, Francisco Morazán, Honduras* [Universidad Zamorano]. <https://bdigital.zamorano.edu/server/api/core/bitstreams/c6ba5b54-3168-4f4a-a912-57b3694a6327/content>
- Rodríguez, C., Sevillano, F., & Subramaniam, P. (1985). *La fijación de nitrógeno atmosférico*. <https://digital.csic.es/bitstream/10261/24139/1/TEMASMONOGRAFICSO16.pdf>
- Rodríguez, O., & Rodríguez, A. (2002). Comparación de la CIC en dos suelos, utilizando Acetato de Amonio, Acetato de Sodio y Cloruro de Amonio. *Revista de la Facultad de Agronomía*, 19(4), 253-263.
- Rodríguez, S. (2019). *DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE DI(2-ETILHEXIL) ADIPATO EN AGUAS SUPERFICIALES DEL LAGO YPACARÁ* [Universidad Nacional de Asunción]. https://www.conacyt.gov.py/sites/default/files/Sergio_Rodriguez-Tesis.pdf

- Ruiz, G. (2007). *Estudio de Parámetros de Validación en Métodos Normalizados y no Normalizados en Determinación de Hierro Total, Aluminio y Color en Agua*. [Universidad de Carabobo].
<http://mriuc.bc.uc.edu.ve/bitstream/handle/123456789/2819/gruiz.pdf?sequence=3>
- Sadzawka, A., & Campillo, R. (2005). *La Acidificación de los suelos. Origen y mecanismos involucrados*.
<https://biblioteca.inia.cl/bitstream/handle/20.500.14001/8532/NR33853.pdf?sequence=10&isAllowed=y>
- Sánchez, J. (2011). *FERTILIDAD DEL SUELO Y NUTRICIÓN*.
<https://exa.unne.edu.ar/biologia/fisiologia.vegetal/FERTILIDAD%20DEL%20SUELO%20Y%20NUTRICION.pdf>
- Sanzano, A. (2019). *Potasio del Suelo*.
- Sarmiento, F. (2017). *Comparación de métodos para la determinación de cationes en tierras: CH₃COO-NH₄ y Mehlich-3* [Universitat Rovira i Virgili].
https://repositori.urv.cat/estatic/TFG0011/es_TFG1206.html
- Schlüter, S., & Koestel, J. (2022). Soil structure☆. En *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822974-3.00134-8>
- Schweizer, S. (2011). *Muestreo y análisis de suelos para diagnóstico de fertilidad*.
<http://www.mag.go.cr/bibliotecavirtual/P33-9965.pdf>
- Skoog, D., Holler, J., & Crouch, S. (2007). *Principios de análisis instrumental (sexta)*.
- Soriano, M. (2018). *Conductividad eléctrica del suelo*.
<https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/105110/Soriano%20-%20Conductividad%20el%C3%A9ctrica%20del%20suelo.pdf?sequence=1>
- Universidad Agrícola Anand. (2012). *Factores que afectan la capacidad de intercambio catiónico*.
<http://ecoursesonline.iasri.res.in/mod/page/view.php?id=6378>
- Universidad Nacional de Córdoba. (2014). *Fijación biológica de Nitrógeno*.
<http://agro.unc.edu.ar/~microbiologia/wp-content/uploads/2014/04/unidad-7-Fijaci%C3%B3n-biol%C3%B3gica-de-nitr%C3%B3geno.pdf>
- UNODC. (2010). *Directrices para la validación de métodos analíticos y la calibración del equipo utilizado para el análisis de drogas ilícitas en materiales incautados y especímenes biológicos*.
- U.S. Department of Health and Human Services. (2015). *Analytical Procedures and Methods Validation for Drugs and Biologics*.

<https://www.fda.gov/files/drugs/published/Analytical-Procedures-and-Methods-Validation-for-Drugs-and-Biologics.pdf>

Uzumaki, N. (2022). *Técnica Micro Kjeldhal*.

<https://es.scribd.com/document/565192051/Tecnica-Micro-Kjeldhal>

Vitousek, P., Chair, J., Howarth, R., Likens, G., Matson, P., Schindler, D., Schelesinger, W., & Tilman, D. (2013). *Alteración Antrópogenica del ciclo Global del Nitrógeno: Causas y Consecuencias*. 1. <https://www.esa.org/wp-content/uploads/2013/03/numero1.pdf>

World Fertilizer use Manual. (1992). *Los fertilizantes y su uso*.

<https://www.fao.org/3/x4781s/x4781s.pdf>

Zhunaula, W. (2016). *Evaluación química y biológica de la fertilidad actual de un suelo, desarrollado sobre andesita, en el sistema de riesgo La Era, Cantón Catamayo*. [Universidad Nacional de Loja].

<https://dspace.unl.edu.ec/jspui/bitstream/123456789/10313/1/tesis%20Wilmer%20Geovanny%20Zhunaula%20Angamarca.pdf>

Anexos

ANEXO A. Rotulado para una muestra de suelo.

<u>MUESTRA FOLIAR</u>	
Nombre muestreador:	_____
Fecha muestreo (dd/mm/año):	____ / ____ / ____ .
Cultivo:	_____
Tejido:	_____
Edad cultivo:	_____
Fecha envío (dd/mm/año):	____ / ____ / ____ .
Identificación muestra:	_____
Código AgroAnálisis:	FOL_____.
<u>Ubicación de la muestra:</u>	
Lote:	_____
Finca:	_____
Cantón:	_____ Prov.: _____
GPS Latitud:	_____ ° ' "
Longitud:	_____ ° ' "

Anexo B. Tabla empleada para el test de Cochran.

Prueba de homogeneidad de varianzas de Cochran

k	$\alpha = 0.05$													
	n													
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	17	37	145	1000
2	0.998	0.975	0.939	0.905	0.877	0.853	0.833	0.815	0.801	0.788	0.734	0.660	0.581	0.500
3	0.966	0.870	0.797	0.745	0.707	0.677	0.653	0.633	0.616	0.602	0.546	0.474	0.403	0.333
4	0.906	0.767	0.684	0.628	0.589	0.559	0.536	0.517	0.501	0.488	0.436	0.372	0.309	0.250
5	0.841	0.683	0.598	0.544	0.506	0.478	0.456	0.438	0.424	0.411	0.364	0.306	0.251	0.200
6	0.780	0.616	0.532	0.480	0.444	0.418	0.398	0.381	0.368	0.336	0.313	0.261	0.211	0.166
7	0.727	0.561	0.480	0.430	0.397	0.372	0.353	0.338	0.352	0.315	0.275	0.227	0.183	0.142
8	0.679	0.515	0.437	0.391	0.350	0.336	0.318	0.304	0.292	0.282	0.246	0.202	0.161	0.125
9	0.638	0.477	0.402	0.358	0.328	0.306	0.290	0.276	0.265	0.256	0.222	0.182	0.144	0.111
10	0.602	0.445	0.373	0.331	0.302	0.282	0.266	0.254	0.243	0.235	0.203	0.165	0.130	0.100

ANEXO C. Reporte laboratorio externo acreditado Gruentec.



GRUNTEC
ENVIRONMENTAL SERVICES

Cliente: ANGEL JOSUE GALLARDO LOAYZA
Yanahurco y Mantense, Cuenca
Telf: 095 943 4980

Actividad principal del cliente: Universidad
Atn: Angel Gallardo
Proyecto: Análisis de suelo
Fecha de Recepción: 17 Sep 2022
Tipo de Muestra b): 1 Muestra de Suelo
Fecha de Término de Análisis: 27 Sep 2022
Identificación Gruentec: 2209455-S001
Fecha de Emisión del Informe: 29 Sep 2022

INFORME
de RESULTADOS
de ANÁLISIS



Identificación de la muestra, cliente b):	MUESTRA 1	Fecha	Método Adaptado de Referencia / Método Interno
Fecha de Muestreo b):	CULTIVO: BALSA	06 Sep 2022	Medición
No. Reporte Gruentec:	2209455-S001		

Parámetros realizados en el Laboratorio

Parámetros Orgánicos en peso seco

Nitrógeno Total Kjeldahl mg/kg ⁽¹⁾	2777 ^{e1)}	23 Sep 2022	HACH 8038 / MM-AG-59
-----------------------------------------------	---------------------	-------------	----------------------

Acreditaciones

(1) Servicio de Acreditación Ecuatoriano: Certificado No. SAE LEN 05-008

Notas y Aclaraciones

Los ensayos marcados con (*) no están dentro del alcance de acreditación del SAE

Lugar de ejecución del Análisis: Todos los análisis presentados fueron realizados en la Matriz Quito.

a) Los equipos utilizados en los ensayos presentados cuentan con sus debidos certificados de calibración o sus homologos, solicitar al Laboratorio en caso de requerirlos

b) Información proporcionada por el cliente, Gruentec no se responsabiliza por la veracidad de la misma.

c) La muestra presentó condiciones adecuadas de preservación y conservación. Llegó en envases adecuados para proteger sus características.

d) Gruentec cumple con todas las condiciones ambientales requeridas para los ensayos, en caso de requerirlas, solicitar.

e) Diluciones:

e1) La Muestra presenta características que hicieron necesario aplicar dilución 50x.

Porcentaje de incertidumbre por método o analito (u)

Nitrógeno Total Kjeldahl = 28%;

Valor e interpretación de la Incertidumbre por método o analito (U)

El valor de la incertidumbre de cada medición (U) se determina mediante la fórmula $U = u/100 \cdot C$, donde C es el valor de la medición.

El rango de incertidumbre obtenido se encuentra en el intervalo $C \pm U$

ANEXO D. Reporte laboratorio externo acreditado Agroanálisis.



INFORME
AAINF202207451

Revisión: 01
Emisión: 2017-05-11
Página: 1 de 3

Lugar de Emisión:	Oramas Gonzáles Mz5, S12 - Durán	Fecha de Emisión:	16/12/2022 9:05:27
-------------------	----------------------------------	-------------------	--------------------

DATOS DEL CLIENTE

Razon Social:	Angel Gallardo	Fecha de Recepción:	30/11/2022 15:58:24
Ruc:	0706330180	Fecha de Aprobación:	30/11/2022 17:40:14
Dirección:	Yanahurco y Nario 2-83	Fecha Inicio de Ensayo:	15/12/2022 15:22:39
Ciudad:	24 DE MAYO	Fecha Final de Ensayo:	16/12/2022 9:04:17
Contacto:	Angel Gallardo	Fecha de Informe:	16/12/2022 9:05:04
Teléfono:	0995 943 4980		
Email:	josue2592@hotmail.com		

RESULTADO DE ANALISIS

Sustrato:	SUELO	Servicio:	Parámetros											
		Metodo:	AA-POE-007											
Código Interno	Identificación De Muestra*	Parametro:	K ⁺ -AcAm	SatK										
		Unidad:	meq/100g	%										
AASUE202206133	Muestra de suelo.		0,67											

METODOLOGIA

PARAMETRO	SUSTRATO	PROCEDIMIENTO	LÍMITE DE DETECCIÓN	LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN	RANGO VALIDADO	INCERTIDUMBRE
K ⁺ -AcAm	SUELO	AA-POE-007	0,015	0,016	0.22-1.61 meq/100g	0,199

ANEXO E. Fotografías



Fotografía 1. Proceso para la toma de una submuestra.



Fotografía 2. Digestión y destilación de la muestra.



Fotografía 3. Lectura mediante volumetría.