

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y
NATURALES
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PAMPA



Tesina presentada para obtener el grado académico de
LICENCIADO EN QUÍMICA

**“COMPARACIÓN DE DISTINTOS
MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE Ca Y Mg
EN SUELOS DE LA REGIÓN SEMIÁRIDA
PAMPEANA”**

Ginart, Antonela Lucía

Santa Rosa (La Pampa)
Argentina
2013



Prefacio

Esta Tesina es presentada como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Licenciado en Química de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de La Pampa y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad ni en otra Institución Académica. Se llevó a cabo en el Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, durante el período comprendido entre el 12 de Diciembre de 2011 y el 24 de Abril de 2013, bajo la dirección de la Dra. Mónica Bellozas, Reinhard.

24/04/2013

.....
Ginart, Antonela Lucia

Departamento de Química

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad Nacional de La Pampa

Agradecimientos

En primer lugar agradezco a **Dios**, porque desde el comienzo de la carrera estuvo a mi lado, me sustentó y renovó mis fuerzas cada día.

En segundo lugar, doy gracias a **mis padres** por el esfuerzo que hicieron para mantener mis estudios, sin pedir nada a cambio. Por su ejemplo de vida, su compañía y ayuda en cada etapa que emprendí. Con ustedes estaré eternamente agradecida.

A mi amado **esposo**, por todos estos años de espera a fin de poder recibirme. Por ser mi fiel amigo, quien me soportó en las buenas y en las malas; por su comprensión y su amor incondicional.

Al resto de la familia: **hermanos, hermana y abuela** quienes con su ejemplo y paciencia me alentaron a seguir por más.

A la **Dra. Mónica Bellozas**, mi directora, por su tiempo y dedicación para la realización de este trabajo. Por compartir conmigo sus experiencias que fueron, y serán, enseñanzas para mi vida tanto personal como profesional. Muchas gracias.

A la **cátedra de Qumimetría y Química Analítica**, por su colaboración en la utilización del equipo para la determinación de los extractos y su buena disposición de ayudar en todo lo que sea necesario; por su gran ayuda en el análisis estadístico; y por su participación en la revisión de cálculos y redacción.

A la **Lic. Nanci S. Kloster** por los datos aportados y su colaboración para la realización del presente trabajo.

A mis **amigas** por darme un lugar en sus vidas, porque me acompañaron y estuvieron conmigo en todo tiempo.

A todas las personas que de alguna manera han participado en mi formación y brindaron su apoyo para la realización de este proyecto.

Resumen

Los nutrientes del suelo, condicionan el crecimiento y rendimiento de los cultivos. Dentro de estos, se incluyen al Ca y Mg. Estos elementos son de gran importancia, no sólo para las plantas sino también para el suelo, ya que son necesarios para mantener una buena estructura del mismo. El Ca^{+2} y Mg^{+2} , entre otros, son uno de los cationes predominantes en el suelo. En las regiones áridas y/o semiáridas estos iones, junto con el Na^+ y K^+ , pasan a dominar el complejo de intercambio a pH cerca de la neutralidad o ligeramente alcalino. Los cationes Ca^{+2} y Mg^{+2} son retenidos por las partículas del suelo cargadas negativamente. De modo que, pueden ser extraídos por otros iones. La extracción de dichos elementos se basa en la capacidad de intercambio catiónico, ya que se intenta utilizar como soluciones extractivas, cationes que desplacen a estos. De esta manera, los cationes q estaban retenidos en las partículas del suelo, pasarán a solución y así será posible determinarlos. La técnica de extracción comúnmente usada implica un desplazamiento de los iones adsorbidos mediante el uso de soluciones salinas, como son el Acetato de Amonio y Cloruro de Potasio. Otras técnicas, intentan encontrar una “solución universal” que permita la extracción de varios cationes a la vez, como por ejemplo, las soluciones Mehlich 1 y Mehlich 2. En el presente trabajo se compararán las distintas metodologías de extracción, con el fin de establecer el comportamiento de las soluciones extractivas antes mencionadas, y las semejanzas que pueden existir entre ellas.

Abstract

Soil nutrients, determine the growth and yield of crops. Within these Ca and Mg are included. These elements are of great importance not only for the plants but also to the ground, since they are necessary for maintaining a good structure. The cations Ca^{+2} and Mg^{+2} , among others, are one of the predominant ions in the soil. In the arid and semi-arid regions these ions, together with the Na^{+} and K^{+} , dominate the exchange complex at pH near neutral or slightly alkaline. The cations Ca^{+2} and Mg^{+2} are retained by soil particles negatively charged. Thus, they can be extracted by other ions. Extraction of these elements is based on the cation exchange capacity, as it attempts to use as extractive solutions cations to displace them. Thus, cations that were retained in the soil particles will pass into solution and then it will be possible to determine them. Extraction techniques commonly used involve a displacement of the ions adsorbed by the use of saline solutions, such as ammonium acetate and potassium chloride. Other techniques attempt to find a "universal solution" that allows the extraction of various cations at a time, for example, Mehlich 1 and Mehlich 2 solutions. In the present study, the different extraction methodologies will be compared, in order to establish the behavior of the aforementioned extracting solutions, and similarities that may exist between them.

ÍNDICE

<u>1.</u>	<u>INTRODUCCIÓN.....</u>	<u>1</u>
1.1	EL SUELO.....	2
1.2	SUELOS DE LA REGIÓN SEMIÁRIDA PAMPEANA.....	2
1.2.1	HAPLUSTOLES ÉNTICOS.....	3
1.3	SITUACIÓN EN LA REGIÓN SEMIÁRIDA PAMPEANA	3
1.4	CALCIO.....	4
1.4.1	ROL DEL CALCIO EN EL SUELO	4
1.4.2	ROL DE CALCIO EN LA PLANTA	5
1.5	MAGNESIO.....	5
1.5.1	ROL DEL MAGNESIO EN EL SUELO	5
1.5.2	ROL DE MAGNESIO EN LA PLANTA	6
1.6	COMPOSICIÓN DEL SUELO	7
1.6.1	CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO	8
1.6.2	SATURACIÓN EN BASES DEL COMPLEJO DE CAMBIO	10
1.6.3	DETERMINACIÓN DE LAS BASES DE INTERCAMBIO	12
1.6.4	PH DEL SUELO	13
1.7	MÉTODOS PARA ANÁLISIS DE SUELO	19
1.7.1	MUESTREO DE SUELOS	19
1.7.2	SOLUCIONES EXTRACTIVAS	22
1.7.3	DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LOS NUTRIENTES DISPONIBLES	23
<u>2.</u>	<u>OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....</u>	<u>27</u>
<u>3.</u>	<u>MATERIALES Y MÉTODOS.....</u>	<u>29</u>

3.1	TOMA DE MUESTRA.....	30
3.2	EXTRACCIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO.....	31
3.2.1	MATERIALES	31
3.2.2	EQUIPAMIENTO.....	31
3.2.3	SOLUCIONES.....	31
3.2.4	METODOLOGÍA DE TRABAJO.....	32
3.3	DETERMINACIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO POR ABSORCIÓN ATÓMICA	33
3.3.1	MATERIALES	33
3.3.2	EQUIPAMIENTO.....	33
3.3.3	REACTIVOS Y SOLUCIÓN PATRÓN	34
3.3.4	RECTAS DE CALIBRACIÓN.....	34
3.3.5	CUANTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS	34
3.3.6	ANÁLISIS DE DATOS.....	35
<u>4.</u>	<u>RESULTADOS Y DISCUSIONES.....</u>	<u>36</u>
4.1	RECTA DE CALIBRACIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO	37
4.2	LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN.....	39
4.3	EVALUACIÓN DE LAS SOLUCIONES EXTRACTIVAS	39
<u>5.</u>	<u>CONCLUSIONES.....</u>	<u>44</u>
<u>6.</u>	<u>BIBLIOGRAFÍA.....</u>	<u>46</u>

1. Introducción

1.1 El suelo

El suelo es un sistema polifásico que se encuentra en la capa más superficial de la corteza terrestre. Ello resulta de la erosión de las rocas durante largos períodos de tiempo, ya sea por cambios bruscos de temperatura o por acción del agua, viento y de los seres vivos (Zamora Rivas, 2006).

Desde su formación a partir de la roca madre, el suelo sufre diversos procesos químicos. Estos, afectan de manera diferenciada el contenido de elementos químicos que lo constituyen, tanto de macro como micronutrientes y metales pesados (Berrow and Mitchell, 1980; White y Zazoski, 1999).

El contenido de uno u otro elemento, está muy condicionado por la dinámica del sistema edáfico (como por ejemplo la textura del suelo, el pH, la materia orgánica), por el material de partida, el clima, la vegetación y la ubicación geográfica (Davies, 1980; Ma et al., 1997).

El desafío más importante, para ecologistas y productores agropecuarios, es mantener un alto nivel de nutrientes y mejorar la fertilidad (química, física y biológica) de los suelos para incrementar la producción agrícola; es decir para que los vegetales puedan expresar su máxima capacidad genética productiva (Hatch et al., 2002).

1.2 Suelos de la región semiárida pampeana

Los suelos de la Región Semiárida Pampeana (RSP) se caracterizan por tener texturas variables (arenosa, arenosa franca, franca arenosa y franca), rápido drenaje, niveles bajos a medios de materia orgánica (MO) y nitrógeno, y por ser vulnerables a erosión hídrica y eólica (INTA y UNLPam, 1980).

Se encuentran distribuidos en las unidades geomorfológicas de la Planicie Medanosa Ondulada (PM) y la Planicie con Tosca (PT), encontrando en ambas regiones suelos clasificados como Haplustoles Típicos, Haplustoles Énticos y Ustipsamientos. La Planicie Medanosa Ondulada, no presenta generalmente limitantes de profundidad. En cambio, la región de la Planicie con Tosca posee suelos de profundidades variables por la presencia del manto de tosca, que resulta ser un verdadero impedimento (Romano y Zinda, 2007).

Particularmente nos referiremos a los Haplustoles Énticos, debido a que nuestras muestras en estudio son clasificadas de dicha manera.

1.2.1 Haplustoles Éticos

Estos suelos presentan un horizonte superficial oscuro que pasa gradualmente a un horizonte de transición AC y finalmente un C que presenta acumulación de carbonatos. Se desarrollan bajo vegetación de pastizal en condiciones de clima subhúmedo a semiárido con lluvias desde 700 mm hasta menores de 600 mm.

- **Distribución geográfica:** Oeste de Buenos Aires, este de La Pampa y centro y sur de Córdoba.
- **Material originario:** Loess Cordobense y sedimentos eólicos arenosos.
- **Relieve:** Muy suavemente ondulado a ondulado.
- **Productividad:** Está en relación directa con la cantidad y distribución de las lluvias que reciben. Son aptos para cultivos, tales como trigo y sorgo principalmente, mientras que entre los forrajeros se destacan la alfalfa y el centeno (Conti, 1998).

1.3 Situación en la región semiárida pampeana

Con el avance de la agricultura, los sistemas que en un principio eran solamente ganaderos, pasaron a ser mixtos y actualmente en ellos se practica la agricultura de rotación con cultivos como trigo, girasol, maíz y soja, mayoritariamente. Este avance de la agricultura, sobre tierras destinadas a la producción mixta o exclusivamente ganadera, provocó el descenso de los contenidos de MO y nutrientes inorgánicos, por procesos de erosión hídrica y eólica. Esto fue agravado aun más por los sistemas de labranza utilizados (Romano y Zinda, 2007).

La adopción de la siembra directa y la tecnología de la fertilización, pueden contribuir a una recuperación progresiva de la fertilidad de los suelos. Si bien, en los últimos 15 años, el incremento de uso de fertilizantes ha sido considerablemente superior al incremento en la producción de granos, el balance de nutrientes sigue siendo progresivamente más negativo (Berardo, 2004). En el caso de fósforo (P), sólo se logra compensar un 50% de los niveles extraídos por los cultivos (Diaz Zorita y Barraco, 2002). Esta agricultura extractiva, en algunos casos “minería”, se manifiesta especialmente por la pérdida de P y calcio de los suelos cultivados (Romano y Zinda, 2007).

Además de las pérdidas de MO y nutrientes inorgánicos (especialmente P) en los suelos de esta región, los niveles de pH vienen descendiendo de manera muy preocupante. Este proceso, de acidificación de los suelos consiste en la sustitución de los iones calcio (Ca^{+2}), magnesio

(Mg⁺²), potasio (K⁺) y sodio (Na⁺) del complejo de intercambio catiónico del suelo, por hidrógeno y/o aluminio (Morón, 2000). En algunos casos, se presentan ciertos niveles de acidez que limitan la producción de los cultivos (Romano y Zinda, 2007).

El contenido de calcio y magnesio de un suelo, es un dato de gran importancia porque alteran la fertilidad química y física del mismo, dado que el Ca tiene un efecto floculante sobre la estructura del suelo, cuando es el catión dominante en la superficie de los coloides (Van Raij, 1991). A continuación se explicará el rol que juegan estos elementos tanto en el suelo, como en las plantas.

1.4 Calcio

1.4.1 Rol del calcio en el suelo

La cantidad total de calcio es variable: los suelos áridos y calcáreos poseen niveles muy altos, mientras que aquellos procedentes de los trópicos, tienen niveles bajos. Por otra parte, suelos arcillosos contienen más Ca que los arenosos.

Debido que el calcio existe como catión, este nutriente está gobernado por el fenómeno de intercambio catiónico (al igual que los otros cationes), y se mantiene adsorbido como Ca⁺² intercambiable en la superficie de los coloides cargados negativamente. Generalmente es el catión dominante en el suelo y la adsorción de este ion puede estimular la formación de agregados al favorecer el proceso de floculación. Es por ello que se dice que el Ca⁺² juega un papel fundamental en la estructura del suelo (Conti, 1998).

1.4.1.1 Formas de calcio en el suelo

- **Calcio contenido en minerales o calcio estructural:** Representa la fracción de Ca no intercambiable (calcita, plagioclasas).
- **Complejos de calcio** con el humus del suelo
- **Calcio intercambiable:** representa la fracción adsorbida al complejo de intercambio.
- **Calcio en solución:** se encuentra en pequeñas cantidades pero hay una rápida reposición a partir de la fase de cambio.

En muchos suelos, la principal fuente de Ca para las plantas es el calcio intercambiable y el calcio de minerales fácilmente meteorizable (como carbonatos) (Foth, 1986).

1.4.2 Rol de calcio en la planta

Las plantas absorben calcio de la solución del suelo en forma iónica (Ca^{2+}), y en menor proporción, mediante el proceso de intercambio por contacto. Este catión juega un papel importante en la membrana y pared celular, actuando como barrera para la entrada de organismos causantes de enfermedades. Además, aumenta la velocidad de descomposición de la MO y beneficia la fijación de nitrógeno, ya que es un elemento muy requerido por las bacterias fijadoras de nitrógeno. La presencia de iones calcio está relacionada al pH del suelo, regulando la disponibilidad de otros elementos. Por ejemplo: aumenta la absorción de nitrógeno en forma de nitrato (NO_3^-); neutraliza el efecto tóxico del aluminio en suelos ácidos; influye en la absorción de otros elementos nutritivos como magnesio y potasio (Van Raij, 1991; Melgar, 1996).

1.4.2.1 Síntomas de deficiencia de calcio

En la planta los síntomas de deficiencia, se manifiestan inicialmente en los puntos de crecimiento (meristemas) ya que el calcio es un elemento poco móvil. Cuando el Ca^{+2} llega a su nivel crítico en la solución del suelo, aumenta la concentración de metales como Mg, Mn, Zn llegando a valores tóxicos que impiden el crecimiento del vegetal (Foth, 1986).

1.5 Magnesio

1.5.1 Rol del magnesio en el suelo

Al igual que el calcio, el magnesio está sujeto a intercambio catiónico. Se encuentra en la solución del suelo y se absorbe en las superficies de las arcillas y la MO.

Los suelos, generalmente contienen menos magnesio que calcio, debido a que el primero no es adsorbido tan fuertemente como el Ca^{+2} por los coloides del suelo y puede perderse más fácilmente por lixiviación (Castillo, 2012). Las deficiencias de Mg^{+2} se presentan principalmente en suelos arenosos o de baja capacidad de intercambio catiónico (CIC).

1.5.1.1 Formas de magnesio en el suelo

- **Magnesio contenido en minerales**
- **Magnesio intercambiable:** representa la fracción adsorbida al complejo de intercambio.

- **Magnesio en solución:** se encuentra en pequeñas cantidades pero hay una rápida reposición a partir de la fase de cambio.

La principal fuente disponible para las plantas, se encuentra en la forma intercambiable. Cuando el Mg intercambiable es removido por los vegetales o por lavado, es repuesto a partir del Mg mineral por la meteorización de los minerales (como dolomita, hornablenda y serpentina). Algunos suelos también proveen Mg intercambiable, a partir de Mg que se encuentra en las interláminas de ciertas arcillas de tipo 2:1 (Foth, 1986).

1.5.2 Rol de magnesio en la planta

El Mg en las plantas, se encuentra en contenidos menores al de Ca (0.15-0.75% de materia seca). Este nutriente, forma parte de la molécula de clorofila, por lo que está íntimamente involucrado en la fotosíntesis. Cumple un rol en la síntesis de aceites y proteínas y la actividad enzimática del metabolismo energético (Brady and Weil, 2002).

1.5.2.1 Síntomas de deficiencia de magnesio

A diferencia del calcio, el magnesio es un elemento móvil en la planta de manera que los síntomas de deficiencia se manifiestan primero en las hojas viejas en forma de clorosis internerval (Brady and Weil, 2002).

Por lo visto anteriormente, se puede decir que tanto el Ca como el Mg son elementos muy importantes. En el suelo, mejoran su fertilidad química y física. Desde un punto de vista biológico, estos nutrientes favorecen el crecimiento de las plantas. Ellas absorben, por vía radicular, calcio y magnesio de la solución del suelo en forma iónica. Cuando la concentración de alguno de estos iones disminuye, ya sea por lavado o absorción de las raíces, parte de los cationes adsorbidos a las partículas del suelo pueden pasar a la solución y así restaurar el equilibrio.

Por otra parte, los nutrientes del suelo pueden formar parte de los minerales: el calcio se encuentra principalmente en forma de calcita o CaCO_3 , y que el magnesio se halla formando parte de la estructura interna de las arcillas del suelo, quedando de esta manera lentamente disponible para las plantas.

Finalmente, cabe destacar que los animales también deben encontrar en sus alimentos las cantidades de calcio que necesitan, en asociación con el fósforo, para la formación de su

sistema óseo. En la figura 1.1 se representa de manera esquemática cómo el calcio y magnesio se distribuyen a través del suelo, las plantas y los animales, mediante diversos procesos y reacciones.



Figura 1.1: ciclo de calcio y magnesio en el suelo

1.6 Composición del suelo

El análisis de suelo, tiene como objetivo conocer el contenido total de elementos nutritivos a fin de realizar una apreciación sobre la abundancia y distribución de los elementos en el mismo. A su vez, permite evaluar la fracción disponible para las plantas y, de este modo, predecir deficiencias o excesos de elementos en un suelo dado (Molina, 2010). De esta manera, el análisis resulta ser una herramienta de gran utilidad para diagnosticar problemas nutricionales y establecer recomendaciones de fertilización. Este se basa en la teoría de que existe un “nivel crítico” en relación al procedimiento analítico utilizado y a la respuesta del cultivo, al aplicarse un determinado nutriente. Cuando el nivel de un nutriente se encuentra por

debajo o por encima del nivel crítico, el crecimiento de la planta se verá afectado en forma negativa o positiva según dicha concentración (Bertsch,1986).

Por otra parte, el análisis de suelos permite determinar condiciones adversas que pueden perjudicar a los cultivos, tales como acidez excesiva, salinidad y toxicidad de algunos elementos. En algunos casos, el elevado contenido de un elemento podría resultar fitotóxico para la mayoría de las plantas, por ejemplo en el caso de la acidez intercambiable y el porcentaje de saturación de acidez. Asimismo, la alta concentración de un elemento puede afectar en forma negativa la absorción de otro elemento, como es el caso de las relaciones antagónicas entre Ca, Mg y K (Molina y Meléndez, 2002).

Existen muchos procedimientos analíticos para el análisis de suelos, los cuales varían según las características de los mismos, tales como su mineralogía de arcillas, el tipo de carga iónica, capacidad de intercambio catiónico, pH, etc. Muchos de esos procedimientos, fueron diseñados para condiciones específicas de suelos.

La bibliografía recomienda determinar previamente la capacidad de intercambio catiónico (CIC), los cationes adsorbidos y calcular los porcentajes de saturación y relaciones entre cationes (Quiroga et al., 2007). Estos parámetros son importantes indicadores de las condiciones edáficas que pueden condicionar la productividad de pasturas, principalmente alfalfa. Por otra parte, es necesario realizar una valoración de los problemas de acidez y el posible uso de encalado, si se lo requiere. El valor de pH, permitirá predecir la presencia de ciertos cationes intercambiables (Molina y Meléndez, 2002).

A continuación se explicarán algunos de los conceptos mencionados anteriormente como la CIC, el porcentaje de saturación de bases y pH. Estos son de gran importancia a nivel edáfico y, como dijimos, es necesario conocerlos antes de realizar un análisis de suelo; de manera que se pueda escoger el procedimiento analítico que más se adecúe al tipo de suelo en cuestión.

1.6.1 Capacidad de Intercambio Catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC), es una medida de la cantidad de cargas negativas presentes en el suelo; debido principalmente a sustituciones isomórficas internas en las láminas de los minerales silicatados, a la disociación de radicales de ácidos orgánicos y la adsorción diferencial de ciertos iones sobre la superficie de las partículas. Esta propiedad, es la

que define la cantidad de sitios disponibles para almacenar los cationes en el suelo (Jaramillo, 2002).

La CIC afecta el movimiento y retención de cationes en el suelo, la nutrición vegetal y la capacidad tampón del mismo (Jordán López, 2006). Los cationes que son sometidos a esta retención, quedan protegidos contra los procesos que tratan de evacuarlos del suelo, como la lixiviación, evitando así que se pierdan nutrientes para las plantas. Además, como la retención se hace superficialmente,

obedeciendo a diferencias de carga electrostática, los “cationes adsorbidos” pueden ser intercambiados por otros de la solución del suelo, convirtiéndose en “cationes intercambiables”, necesarios en los procesos de nutrición de la planta. Los cationes más importantes en los procesos de intercambio catiónico, por las cantidades de ellos que participan en dichos procesos, son Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y Na^+ y NH_4^+ . En suelos ácidos, a partir de ciertos valores de pH, el Al^{3+} juega un papel muy importante en el complejo de intercambio catiónico del suelo, constituyendo junto con el H^+ la acidez intercambiable del mismo. La CIC depende de la cantidad y tipo de coloides que tiene el suelo y se expresa en cmol (+) kg^{-1} de suelo o en $\text{meq (100 g de suelo)}^{-1}$, ambas unidades son numéricamente iguales. (Jaramillo, 2002).

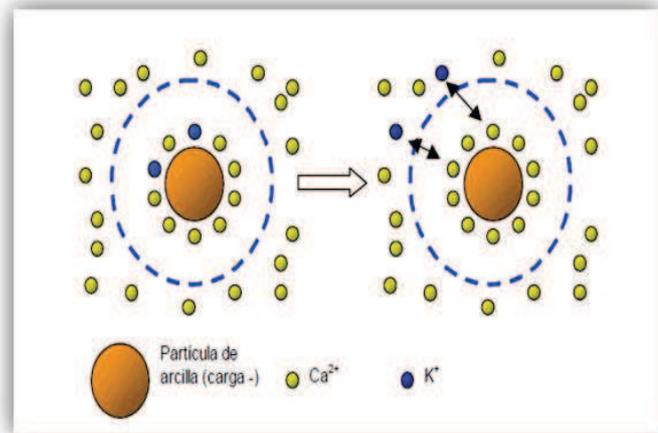


Figura 1.2: Representación del intercambio catiónico entre la solución del suelo y la arcilla, en un suelo saturado por calcio.

La CIC depende de la cantidad y tipo de coloides que tiene el suelo y se expresa en cmol (+) kg^{-1} de suelo o en $\text{meq (100 g de suelo)}^{-1}$, ambas unidades son numéricamente iguales. (Jaramillo, 2002).

Cuando la concentración en el suelo de un determinado catión disminuye por lavado o por absorción de las raíces, parte de los cationes retenidos en el complejo de cambio pueden desplazarse hacia la solución del suelo para restaurar el equilibrio. Del mismo modo, los cationes dominantes en la solución del suelo pueden competir con éxito frente al resto por los lugares de unión a la arcilla: en los suelos ricos en Ca^{2+} , este catión puede saturar el complejo de cambio, lo que produce pérdidas por lavado de otros cationes (Jordán López, 2006) (Figura 1.2).

Ji y Li (1997), destacan que la fuerza de atracción entre una superficie cargada y un ión es directamente proporcional a la carga del ión e inversamente proporcional a la distancia al cuadrado que hay entre la superficie adsorbente y el centro del ión. Es decir, cuanto mayor sea la carga del ion y menor el radio hidratado, mayor será la fuerza de atracción entre el catión y la superficie cargada negativamente del coloide. Basándonos en el poder relativo de reemplazo (PRR) de los cationes en la superficie de los coloides, es que surge la utilización de las soluciones extractivas. El PRR depende de la concentración del catión en la solución del suelo, del radio hidratado y el número de oxidación; y sigue el siguiente orden: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Mg}^{+2} < \text{Ca}^{+2} < \text{Sr}^{+2} < \text{Ba}^{+2}$. Por lo tanto, a iguales concentraciones, el calcio tiene mayor PRR que el sodio, porque es bivalente y tiene un menor radio hidratado ($0.56 \text{ \AA} \text{ Ca}^{2+}$ y $0.76 \text{ \AA} \text{ Na}^+$).

1.6.2 Saturación en bases del complejo de cambio

La CIC no explica totalmente las características del complejo de cambio del suelo, ya que suelos con la misma CIC pueden ofrecer comportamientos distintos. Esto se debe a la diversa composición de cationes adsorbidos a los coloides.

Como se mencionó anteriormente, los iones de cambio pueden ser de distintos tipos:

1) **Cationes básicos.** Aquí se incluyen Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ . El Na^+ se incluye también en este grupo, aunque se halla en muy baja proporción, y predomina sólo en el caso de los suelos salino-alcalinos.

2) **Cationes ácidos.** En este grupo se incluyen los protones, procedentes de los ácidos húmicos, y el Al^{3+} , procedente de la alteración química del material original (Jordán López, 2006).

En función de la naturaleza de la roca, las condiciones bajo las que se desarrolla el suelo, o de los procesos edáficos que tengan lugar, la cantidad y composición de los cationes adsorbidos al complejo coloidal variará de una forma u otra.

La saturación en bases del complejo de cambio se expresa como porcentaje (V) y se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$V = \frac{[\text{Ca} + 2] + [\text{Mg} + 2] + [\text{K} +] + [\text{Na} +]}{\text{CIC}} \times 100$$

Donde $[\text{Ca}^{2+}]$, por ejemplo, es la cantidad de cationes de calcio expresada en $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ de suelo (Jordán López, 2006).

La Figura 1.3 muestra la representación gráfica de la relación entre la composición de los cationes de cambio y el grado de saturación o desaturación (acidez / basicidad) de los suelos (Jordán López, 2006).

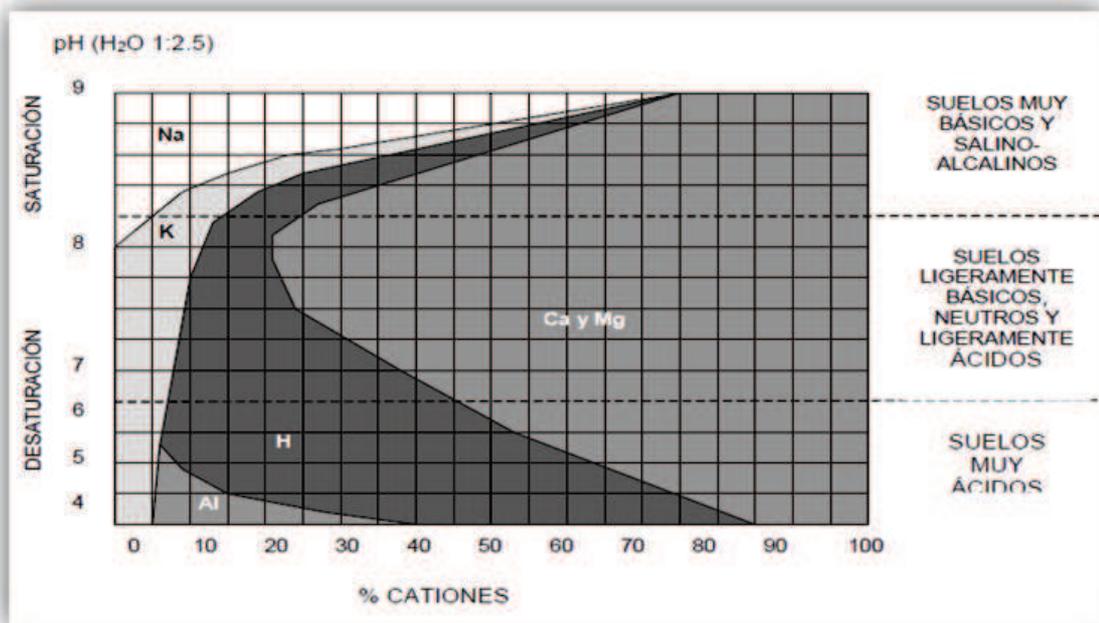


Figura 1.3: Relación entre la composición cationica del complejo de intercambio y la acidez del suelo.

Observando la figura se pueden establecer tres tipos de suelos:

1) **Suelos desaturados:** con presencia importante de cationes ácidos (H^+ y Al^{3+}). La presencia de aluminio indica una elevada acidez y fitotoxicidad.

2) **Suelos poco saturados a saturados, neutros a ligeramente básicos:** con presencia mayoritaria de Ca^{2+} y Mg^{2+} en el complejo de cambio. Sin presencia de aluminio, y los protones ocupan sólo el 12 – 30 % del complejo.

3) **Suelos muy saturados:** donde el porcentaje de H^+ oscila entre el 4 y el 15 %. En los suelos más básicos, el Na^+ llega a representar hasta el 75 % del complejo.

Tanto la capacidad total de intercambio catiónico, como la saturación del complejo adsorbente; son conceptos importantes a la hora de evaluar la fertilidad química (Jordán López, 2006).

1.6.3 Determinación de las bases de intercambio

El contenido de bases intercambiables (Ca, Mg y K), define en gran medida el grado de fertilidad del suelo, especialmente los dos primeros. Los suelos fértiles se distinguen porque tienen altos contenidos de calcio y magnesio, mientras que los suelos muy ácidos generalmente presentan deficiencias de estos elementos.

En los análisis de rutina, las bases de intercambio se determinan por extracción con acetato de amonio y son analizadas por absorción atómica. Las diferentes categorías de disponibilidad se señalan en la tabla 1.1 (Bernier y Bortolameolli, 2000):

	Rango (cmol(+)/Kg)	Categoría
Calcio intercambiable	< 2	Muy bajo
	2,01 - 5,00	Bajo
	5,01 - 9,00	Medio
	9,01 - 15,00	Alto
	> 15,01	Muy alto
Magnesio intercambiable	< 0,25	Muy bajo
	0,26 - 0,5	Bajo
	0,51 - 1,00	Medio
	1,01 - 2,00	Alto
	> 2,01	Muy alto
Potasio intercambiable	< 0,12	Muy bajo
	0,13 - 0,25	Bajo
	0,26 - 0,51	Medio
	0,52 - 0,64	Alto
	> 0,65	Muy alto
Sodio intercambiable	< 0,15	Muy bajo
	0,16 - 0,20	Bajo
	0,21 - 0,30	Medio
	0,31 - 0,40	Alto
	0,41 - 0,51	Muy alto
Suma de bases de intercambio	< 3,00	Muy bajo
	3,01 - 6,00	Bajo
	6,01 - 11,00	Medio
	11,01 - 15,00	Alto
	> 15,01	Muy alto

Tabla 1.1: Categoría de disponibilidad de nutrientes

Cada catión debe encontrarse en el complejo de intercambio entre ciertos límites relativos, que son los siguientes:

Calcio (Ca^{+2}) 60 a 80 % de la CIC

Magnesio (Mg^{+2}) 10 a 20 % de la CIC

Potasio (K^{+}) 2 a 6 % de la CIC

Sodio (Na^{+}) 0 a 3 % de la CIC

Estos cationes interactúan entre sí, por lo tanto deben encontrarse en determinadas relaciones, como las que se indican a continuación.

- **Relación calcio: magnesio ($\text{Ca}^{+2} / \text{Mg}^{+2}$)**

Un exceso de calcio intercambiable puede interferir la absorción del Mg^{+2} y K^{+} . Si la relación calcio/magnesio, expresados ambos en $\text{cmol}(+)/\text{kg}$, es mayor de 10, es posible que se produzca una deficiencia de magnesio. La relación óptima $\text{Ca}^{+2}/\text{Mg}^{+2}$ es alrededor de 5.

- **Relación potasio: magnesio ($\text{K}^{+}/\text{Mg}^{+2}$)**

La relación potasio/magnesio debe estar comprendida entre los valores 0,2 y 0,3. Si esta relación es mayor de 0,5 pueden producirse deficiencias de magnesio por efecto antagónico de potasio. En cambio, si la relación es de alrededor 0,1, se puede producir una deficiencia de potasio inducida por el magnesio.

- **Exceso de sodio (Na^{+})**

Un exceso de sodio produce deficiencias de calcio y de magnesio. Cuando el sodio está en una proporción mayor al 10% de la CIC pueden existir problemas de salinidad de tipo sódico (Bernier y Bortolameolli, 2000).

1.6.4 pH del suelo

El pH del suelo, aporta información básica no sólo para conocer su potencial agrícola, estimar la disponibilidad de nutrientes y la toxicidad de otros elementos, sino también permite predecir los cationes dominantes en los coloides del suelo (Kloster et al., 2007).

Existen distintos criterios en cuanto al verdadero valor de pH del suelo y constan numerosos métodos para evaluar la determinación potenciométrica en el laboratorio. Por

convención, se establecieron tres valoraciones: el pH actual, pH potencial y pH hidrolítico (Vazquez, 2005).

El valor de pH actual, es el que refleja cuales son los cationes predominantes en la solución del suelo; es similar a la actividad de los protones (H^+) en solución y se considera un reflejo de lo que encontraría una planta en su ambiente radicular (Kloster et al., 2007). Se sabe que si el pH es menor a 6, predominan los H^+ o Al^{+3} en el complejo de intercambio; y si es mayor a 6, significa que hay buena cantidad de bases. Asimismo, si está entre 6 y 8,5 implica que predominan los cationes Ca^{+2} y Mg^{+2} sobre la superficie coloidal, mientras que si es mayor a 8,5 predomina el catión Na^+ . Sin embargo, si el pH es alto, disminuye la disponibilidad de nutrientes como calcio, magnesio y fósforo porque, como se dijo, en estas condiciones los cationes son adsorbidos al complejo de intercambio y, por lo tanto, afecta al rendimiento del vegetal. En la tabla 1.2 se describen los efectos esperables para cada rango de pH (Porta et al., 1999; Brady and Weil, 2002; Schoenerberger et al., 2002).

En el caso que el pH actual sea menor a 6, se determina el pH potencial. Este último indica la acidez de reserva del suelo, es decir, los H^+ y Al^{+3} en solución más los adsorbidos al complejo de intercambio (Kloster et al., 2007).

Término descriptivo	Rango de pH en agua	Efectos esperables
Extremadamente ácido	< 4,5	Condiciones muy desfavorables.
Muy fuertemente ácido	4,5 – 5,0	Toxicidad de Al ³⁺ y exceso de Co, Cu, Fe, Mn y Zn. Deficiencia de Ca, K, N, Mg, Mo, P, S. Actividad bacteriana escasa.
Fuertemente ácido	5,1 – 5,5	
Moderadamente ácido	5,6 - 6,0	Adecuado para la mayoría de los cultivos.
Ligeramente ácido	6,1 – 6,5	Máxima disponibilidad de nutrientes
Neutro	6,6 – 7,3	Mínimos efectos tóxicos. Bajo pH 7,0 no hay carbonato de calcio.
Ligeramente alcalino	7,4 – 7,8	Suelos generalmente con CaCO ₃
Moderadamente alcalino	7,9 – 8,4	Disminuye la disponibilidad de P. Deficiencia creciente de Co, Cu, Mn, Fe y Zn. Clorosis férrica.
Fuertemente alcalino	8,5 – 9,0	En suelos no sódicos puede haber MgCO ₃ . Mayores problemas de clorosis férrica. Toxicidad de B.
Muy fuertemente alcalino	>9,0	Presencia de Na ₂ CO ₃ . Suelo sódico. Toxicidad de B y Na. Deficiencia de micronutrientes excepto Mo. Actividad microbiana escasa. Condiciones muy desfavorables.

Tabla 1.2: Términos descriptivos de los suelos según el pH y efectos esperables en cada rango.

1.6.4.1 Suelos ácidos

La acidificación es un proceso natural en la formación de los suelos y se acentúa en regiones húmedas, donde existen procesos que generan protones (H^+) en el medio (Brady and Weil, 2002). Los suelos, a través de su evolución, se han ido acidificando debido a la mineralogía del material parental, lixiviación de las bases, mineralización de los residuos orgánicos, entre otras (Vazquez, 2006). El suelo puede acidificarse tanto por causas naturales como antrópicas (Bertsch, 1995).

Este tipo de suelos suelen poseer una estructura poco desarrollada y baja porosidad, lo que origina una serie de consecuencias importantes, como la mala aireación, dificultad del laboreo, un reducido desarrollo radicular en las plantas, baja permeabilidad, etc. Estos efectos, no se deben directamente a la fuerte presencia de protones o de aluminio en el suelo, sino que es la falta de cationes Ca^{+2} que estimula la formación de agregados al favorecer el proceso de floculación de las arcillas (Jordán López, 2006).

El problema de los suelos ácidos, se traduce en una deficiencia de calcio y fósforo y en un alto contenido de aluminio, hierro y manganeso que pueden causar toxicidad sobre las plantas (Molina, 2010).

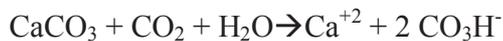
Para corregir los problemas de acidez y elevar el pH del suelo a valores más adecuados para los cultivos, se realizan enmiendas. Éstas, no sólo mantienen los niveles de calcio y magnesio sino que también, proveen de una estabilidad física y química en el suelo. Las prácticas más apropiadas y económicas, que se utilizan como enmiendas son el encalado (incorporación de cal ($CaCO_3$) al suelo), o bien, la siembra de especies tolerantes a la acidez (Foth, 1986).

1.6.4.2 Suelos neutros o alcalinos

La mayoría de los suelos de pH neutro o básico, contienen proporciones más o menos elevadas de carbonatos. El tipo de carbonato más frecuente es la calcita ($CaCO_3$), aunque también puede encontrarse magnesita ($MgCO_3$) y dolomita ($CaMg(CO_3)_2$). En suelos salinos y extremadamente básicos puede existir también Na_2CO_3 . Las características químicas más importantes de la calcita, la magnesita o la dolomita son la insolubilidad en agua y su inestabilidad en medio ácido:



El principal responsable de la descomposición ácida de los carbonatos del suelo, es el CO₂, ya sea procedente de la atmósfera o de los procesos respiratorios de la actividad microbiana o las raíces. El dióxido de carbono, puede reaccionar con la caliza de la siguiente manera:



El principal efecto del CaCO₃ en el suelo es su capacidad reguladora de pH, de modo que un elevado contenido en caliza asegura un elevado pH del suelo. El contenido en carbonatos afecta directa o indirectamente a otras propiedades del suelo, como:

- **La estructura.** La presencia de carbonatos en el suelo asegura una buena estructura; excepto en algunos casos concretos como los suelos salinos, donde puede existir una elevada proporción de Na₂CO₃. La presencia de cationes bivalentes como Ca²⁺ o Mg²⁺, junto con la MO, contribuyen a la cementación de los microagregados para originar macroagregados.
- **La capacidad de almacenaje de nutrientes.**
 - La descomposición de los carbonatos provoca abundancia de cationes Ca²⁺ o Mg²⁺, saturando el complejo de cambio, induciendo el desplazamiento de otros cationes esenciales, logrando una pérdida y empobrecimiento por lavado del suelo.
 - Los carbonatos de calcio o magnesio son compuestos sólidos que forman parte de las diferentes fracciones granulométricas. Sin embargo, no poseen la capacidad de retención de iones que muestran las arcillas. Por lo tanto, cuanto más elevado sea el nivel de carbonatos de tamaño coloidal en el suelo, menor será su capacidad relativa para almacenar nutrientes.
- **La asimilabilidad de los elementos esenciales.** El exceso de Ca²⁺ y Mg²⁺ en la solución del suelo origina fenómenos de antagonismo, perjudiciales desde el punto de vista de la nutrición vegetal (Jordán López, 2006).

1.6.4.3 Valores de pH en la región semiárida pampeana

La mayor parte de la RSP está representada por valores de pH que oscilan entre 6,2 y 7,5 en los cuales no existiría ningún tipo de restricción para el establecimiento y la producción de cultivos y pasturas. Sin embargo, existen áreas (norte de Rancúl, oeste de Conhelo, y de la planicie medanosa Chapaleufú, Maracó y este de Atreucó) con valores ligeramente ácidos, entre 5,2 y 6,2 (Figura 1.4), donde se presentarían limitantes principalmente para las leguminosas como la alfalfa y soja, las cuales son sensibles a la acidez (Kloster et al., 2007).

Estos valores para los departamentos de Chapaleufú y Maracó se justificarían ya que se trata de una región con un proceso de agriculturización muy importante (Romano y Zinda, 2007). Los valores de pH en la RSP, se observan en la figura 1.4.

Las muestras estudiadas en el presente trabajo fueron tomadas del campo experimental Inta-Anguil perteneciente al departamento Capital. En esta zona se registraron valores de pH que varían entre 6,07 y 7,41 por lo que se encontraría incluida en el grupo que representa la mayor parte de la RSP; y por lo tanto, poseen un buen contenido de Ca^{+2} y Mg^{+2} que son nuestros cationes de interés.

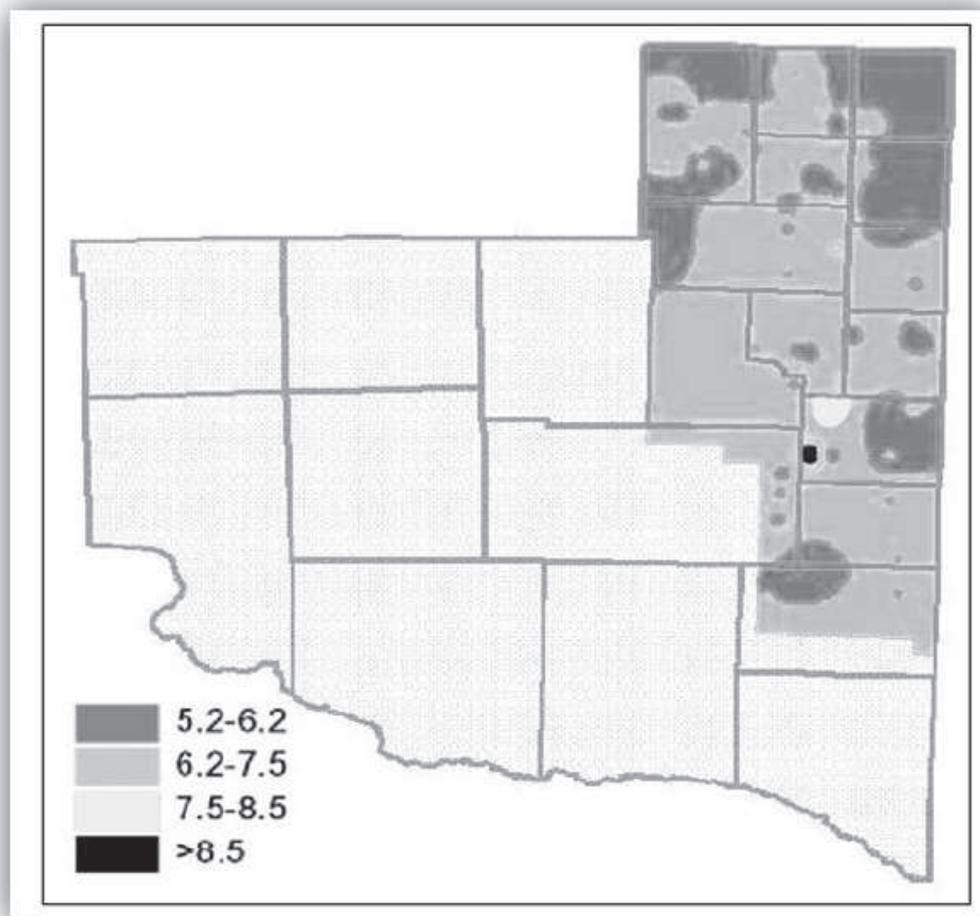


Figura 1.4: Distribución de los valores de pH en pasta de saturación en la RSP.

1.7 Métodos para análisis de suelo

La preocupación en torno al control de nutrientes en los suelos, ha centrado la atención en los métodos de análisis empleados para la determinación de elementos. Todos los elementos del suelo, presentan semejanzas y diferencias en su comportamiento, estando fuertemente afectados por la reacción del medio (acidez o basicidad), por la adsorción a los coloides inorgánicos y orgánicos, o bien pueden estar sujetos a reacciones redox. Por ello, no es sorprendente que los diversos métodos existentes y sus variantes conduzcan a resultados distintos, dificultando su interpretación. Sería razonable suponer, que el éxito o fracaso del análisis, estaría asociado con la adecuada elección de la solución o proceso de extracción (van Raij et al., 2001).

Durante las dos últimas décadas, se han realizado considerables avances en el desarrollo de métodos y soluciones extractoras para la evaluación del estado nutricional del suelo. Se han utilizado varios extractantes, comprobándose que la forma química del elemento y las características del suelo afectan a la facilidad para su extracción (Berrow and Mitchell, 1980).

Generalmente en los laboratorios, se emplea una disolución para la determinación de fósforo (como la solución Olsen o Bray), otra para la determinación de cationes alcalinos y alcalinotérreos (cloruro de amonio (KCl), acetato de amonio (NH₄Ac) o cloruro de potasio (KCl)) y una tercera para determinar la cantidad de metales pesados disponibles (ácido dietilentriaminotetracético (DTPA), ácido etilendiaminotetracético (EDTA), o ácido clorhídrico 1M (Monterroso et al., 1999). Hoy en día, existe un interés general en encontrar un extractante “universal”, válido para un amplio rango de suelos y para determinar un gran número de elementos. Como consecuencia de este avance, en este trabajo de tesina se ha evaluado si las soluciones extractivas para la determinación de cationes alcalinos usadas actualmente, como NH₄Ac o KCl, tiene la misma eficiencia extractiva que los extractantes universales conocidos como Mehlich 1 o Mehlich 2.

1.7.1 Muestreo de suelos

El resultado del análisis de suelo dependerá de la exactitud de cada una de las siguientes fases:

- Toma de muestra.
- Extracción y determinación de los nutrientes disponibles.

- Interpretación de los resultados del análisis.

En cada una de estas fases, pueden ocurrir errores que pueden afectar el resultado del análisis y, por consiguiente, a la recomendación de fertilización y/o enmiendas a aplicar (Bernier y Bortolameolli, 2000).

Los errores más significativos, generalmente se deben a muestras mal tomadas. Esto es porque son fallas que no se pueden corregir en las fases subsiguientes y, además, por el hecho que una muestra de sólo 0,5 kg representa varios millones de kg provenientes de varias hectáreas. Por ello, el muestreo debe ser lo más representativo posible del área a investigar (Molina, 2010). “La representatividad de una muestra es fundamental ya que ella actúa como un sustituto y se convierte en la fuente básica de información sobre la cual se basan todos los subsecuentes análisis e interpretaciones” (Alvarez, 2010).

El muestreo es una de las etapas críticas dentro del proceso de diagnóstico de fertilidad, por lo tanto, se hace necesario hacerlo con recomendaciones técnicas dependiendo del área a muestrear y del cultivo para el cual se va a hacer el pronóstico. En la tabla 1.3 se presentan una serie de recomendaciones para la toma eficiente de muestras (Ramírez, 1998).

Burrough en 1991, señala que no existe un único y óptimo diseño de muestreo que sirva para todas las exigencias. El muestreo debe estar basado en la toma de suficiente número de submuestras de áreas no muy grandes que garanticen la mejor representación posible y que permitan disminuir el error por efectos de la variabilidad en la fertilidad del suelo (Molina, 2010).

Criterio	Observación
<p>1. Selección del área: Topografía Límites naturales Vegetación o cultivo Manejo Color Textura</p>	<p>Se escogen áreas con características similares de topografía, con un mismo cultivo o variedad, con un manejo similar (riego, sombra, poda, sistema de siembra). Un límite natural como un camino o un río pueden separar lotes. Suelos con textura y color similar</p>
<p>2. Tamaño de lotes Cultivos perennes Cultivos intensivos Cultivos extensivos</p>	<p>En frutales y otros perennes: 2 y 10 has. En cultivos intensivos como hortalizas, ornamentales y flores: menos de 2 has. Cultivos extensivos en riego por goteo como melón y sandía: 2-5 has. Cultivos extensivos como extensivos como arroz, pastos y banano: 5-10 has. Cultivos extensivos y homogéneos (caña de azúcar, palma, forestales): 10-20 has.</p>
<p>3. Número y tamaño de submuestras</p>	<p>Mínimo 15 submuestras, se mezclan entre sí y se seleccionan 0,5 kg para el análisis. Profundidad para la mayoría de los cultivos: 0-20 cm. Pastos: 7-10 cm Cultivos perennes y forestales: 0-20 cm y 20-40 cm.</p>
<p>4. Sitio de muestro Área de aplicación de fertilizante Entrecalle</p>	<p>Aleatorio en zig-zag Banda de fertilización: 10-50 cm de planta en cultivos de hortalizas y perennes de alta densidad. Zona de rodajas en perennes y forestales. No muestrear sitios recién fertilizados o encalados (<1 mes), caminos, trillos, cerca de edificios, áreas encharcadas. Riego por goteo: Zona media entre el goteo y el extremo del bulbo de humedecimiento.</p>
<p>5. Época de muestreo Antes de siembra Áreas sembradas</p>	<p>1-2 meses antes de sembrar para contar con tiempo suficiente para correcciones. Poco antes de inicio de lluvias. Pastos: después del pastoreo. Frecuencia de muestreo: 1-3 años, depende de fertilidad.</p>
<p>6. Identificación Nombre de empresa Ubicación Cultivo Lote o sección Fecha</p>	<p>Utilizar bolsas plásticas. Las muestras de suelo no se deterioran si pasa un tiempo prudencial sin ser enviadas al laboratorio.</p>

Tabla 1.3: Recomendaciones para la toma eficiente de muestras.

1.7.2 Soluciones extractivas

Los extractantes químicos son soluciones ácidas, básicas y/o sales que actúan, generalmente facilitando la solubilidad de un nutriente contenido en el suelo, o bien, reemplazándolo (Alvarez, 2010).

La solución extractora, debe extraer los nutrientes de las fracciones disponibles, tal como lo hacen las plantas. Aunque no es necesario que el método de análisis extraiga exactamente la misma cantidad de nutriente que la planta, el valor extraído debe correlacionar bien con la cantidad absorbida por éstas (Lindsay y Cox, 1985). La mayoría de los métodos de análisis de suelos, consisten en poner a agitar una muestra con la solución extractora por un período específico. Luego la solución es filtrada y se determina la cantidad de nutriente que permanece en solución (Jones, 1990).

Los extractantes más utilizados son ácidos y bases diluidos, que disuelven las formas más disponibles de los nutrientes. Los ácidos diluidos son utilizados en suelos ácidos; en tanto que las bases, como carbonatos y bicarbonatos, son preferidos en suelos alcalinos (Cox y Kamprath, 1972; Lindsay y Cox, 1985). Algunos ejemplos de soluciones extractivas ácidas y básicas son: las soluciones Bray, Carolina del Norte y Troug (Jones, 1990); Morgan modificado (Jones and Wolf, 1984); Olsen modificado (Díaz-Romeu and Hunter, 1978); y bicarbonato de amonio (Soltampur, 1991). Los agentes quelatantes y complejantes como el EDTA y DTPA, son efectivos para extraer elementos minoritarios como Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, Cr y Ni por lo que se han incluido en extractantes ácidos, tal es el caso del EDTA incluido en la solución Mehlich 3 (Mehlich, 1984), y básicos como Olsen modificado (Díaz-Romeu and Hunter, 1978). Soluciones salinas como el NH_4Ac (Lanyon and Heald, 1982) y KCl (Kamprath, 1970), también son utilizadas como agentes extractantes, al extraer nutrientes catiónicos de las fracciones intercambiables y en la solución del suelo.

A las soluciones que pueden extraer más de una clase de elemento nutritivo, se las conoce como agentes de extracción universal. La ventaja que presentan es que, en un único proceso de extracción, se puede determinar todos, o la mayoría de los nutrientes necesarios para evaluar el estado de fertilidad de un suelo. Un ejemplo es Mehlich 1 (HCl 0,05 N, H_2SO_4 0,025N), conocida como doble ácido o Carolina del Norte, la cual no fue efectiva en suelos alcalinos; por lo que se modificó mediante la combinación de ácido acético, cloruro de amonio, fluoruro de amonio y ácido clorhídrico, para formar la solución Mehlich 2 (Mehlich, 1978; Jones,

1990). Otras universales son las soluciones de EDTA y NH_4Ac y Olsen modificado (NaHCO_3 0,5 M, EDTA 0,01 M, superfloc127 0,01%, pH 8,5), esta última muy utilizada en los trópicos y con pocos estudios de correlación como extractante, especialmente de elementos menores (Lindsay y Cox, 1985; Rhoman and Cox, 1988). Otra solución de este tipo es la Mehlich 3 (HAc 0,2 M, NH_4NO_3 0,25 M, NH_4F 0,015 M, HNO_3 0,013 M, EDTA 0,001 M, pH 2,5) (Mehlich, 1984), que ha generado gran interés a nivel mundial, ya que se adapta muy bien a suelos ácidos y se han encontrado muy buenas correlaciones con otros extractantes de uso actual (Cabalceta y Molina, 2006).

1.7.3 Determinación cuantitativa de los nutrientes disponibles

La valoración complejométrica con EDTA ha sido, y en algunos lugares aún sigue siendo, el método normalmente usado para la determinación de calcio y magnesio en extractos de saturación de suelos. Sin embargo, también se ha generalizado la utilización de la espectrofotometría de absorción atómica, cuya ventaja sobre el anterior procedimiento reside, en principio, en la rapidez de las lecturas (Abadía et al., 1981). A continuación se dará una introducción de este último método, ya que fue el utilizado para el desarrollo de esta tesina.

1.7.3.1 Espectroscopia de absorción atómica

En un análisis por absorción atómica, el elemento que se determina debe ser reducido al estado elemental, vaporizado e introducido en el haz de radiación procedente de la fuente. Este proceso se logra llevando un soluto de la muestra, como fina niebla, a una llama apropiada.

Podemos definir la absorción atómica como una técnica analítica basada en la medida de la energía radiante específicamente absorbida por átomos de un elemento que se encuentra en estado fundamental en el seno de una llama o en cualquier otro medio adecuado.

- **Equipo de absorción atómica**

El instrumento utilizado para la determinación, es un espectrofotómetro de absorción atómica, el cual consta de cuatro partes fundamentales:

1. **Sistema de emisión:** Normalmente se utiliza como fuente de radiación, la denominada **lámpara de cátodo hueco** (figura 1.5), cuyo cátodo está formado por el elemento a analizar. Este puede estar compuesto por un único metal, o bien, por una mezcla o

aleación para que puedan determinarse varios elementos sin necesidad de cambiar la lámpara, como es el caso de la de calcio y magnesio (Skoog et al., 2008).

La naturaleza de la radiación que emite esta fuente es monocromática, es decir que produce una línea a la longitud de onda de trabajo. Cuando pasa a través de la llama, parte de la energía que emite la lámpara, es absorbida por los átomos libres generados en la llama, provocando una cierta absorbancia. Ésta será proporcional a la concentración del elemento en la solución analizada.

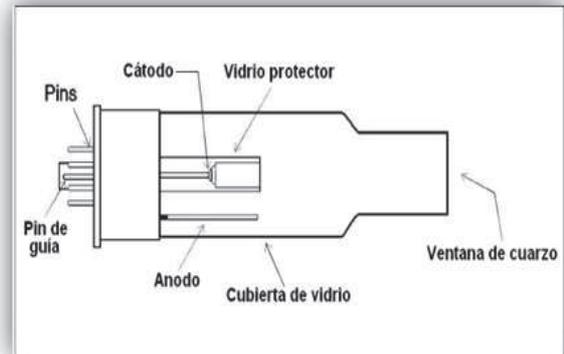


Figura 1.5: Lámpara de cátodo hueco.

2. Sistema de absorción: Puede ser con **llama** (mechero con cámara de premezclado) o sin llama (horno de grafito). En el presente trabajo se ha utilizado el primero, por lo que se dará una breve introducción de éste únicamente.

La llama más común es la de aire comprimido-acetileno, como oxidante y combustible respectivamente. El combustible, los gases oxidantes y la muestra, se introducen en una cámara mezcladora, donde son arrastrados por una serie de dispositivos que aseguran un mezclado completo de los gases antes de llegar a la cabeza del quemador. La muestra en solución se aspira hacia la cámara por un nebulizador de aire (figura 1.6).

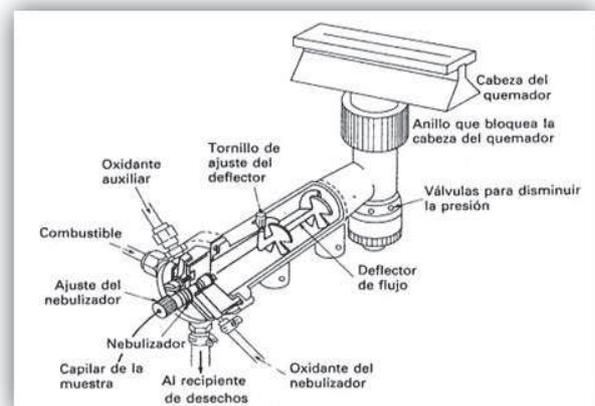


Figura 1.6: Mechero con cámara de premezclado

La temperatura máxima alcanzada por esta llama es aproximadamente de 2300 °C. Para temperaturas más altas se sustituye el aire por óxido nítrico, alcanzando los 3000 °C. Sin embargo, esta llama posee la desventaja de generar ruido en la señal de fondo y, además,

la alta temperatura determina la ionización de los elementos alcalinos y alcalino-térreos (incluyendo el calcio).

3. Sistema selector de longitud de onda: El **monocromador** es un instrumento capaz de seleccionar una banda estrecha de longitudes de onda, es decir que permitirá separar las líneas de interés. En absorción atómica, debemos tener en cuenta que la muestra introducida en la llama también emite radiación característica, pero para poder diferenciar la radiación que llega al detector de la lámpara de cátodo hueco y la radiación emitida de la muestra (en este caso indeseable) se modula la señal de la lámpara. Esto quiere decir que la señal de la lámpara es de carácter intermitente, y la intermitencia es sincronizada con el detector.
4. Sistema de detección y lectura: La luz es recibida en un **tubo fotomultiplicador** y luego de amplificada su señal, es transferida a un dispositivo de medición de absorbancia (digital) o de transmitancia (analógico) (Skoog et al., 2008).

- **Interferencias**

Una interferencia es cualquier efecto que produce cambios en la señal instrumental, produciendo variaciones en la cuantificación del analito. Las interferencias son frecuentes en espectroscopia de absorción atómica y fáciles de pasar inadvertidas, pero se pueden corregir contrarrestando la fuente de la interferencia o preparando patrones que tengan la misma interferencia.

En los métodos de absorción atómica se encuentran interferencias de dos tipos. Las **espectrales** surgen cuando la absorción de una especie se traslapa o está tan cerca de la absorción del analito que se vuelve imposible la resolución mediante el monocromador. Las interferencias **químicas**, resultan de varios procesos químicos que ocurren durante la atomización y que alteran las características de absorción del analito. Estas interferencias se pueden transformar en errores si no se las detecta y corrige.

- **Métodos para la detección y corrección de interferencias:**

Se conocen varios métodos para la detección o corrección de interferencias. En el desarrollo de este trabajo se utilizó el **método de adición o sobreagregado** que se explicará a continuación.

El método del **sobreagregado** consiste en construir una recta de calibración con soluciones puras del analito. Luego se procede a leer una alícuota de la muestra problema y

otra alícuota igual del problema pero a la que se le adiciona una cantidad perfectamente conocida del analito.

Si la concentración del analito encontrada es igual a la adicionada significa que no hay interferencia de radiación o de matriz, es decir, ni depresión ni exaltación de la señal.

La concentración más conveniente es duplicar la concentración inicial. Por ejemplo, si se encuentran 2 ppm como la concentración del analito, se le agrega 2 ppm para que al final sean 4 ppm. Para resolver se opera de la manera siguiente:

Donde:

$$CR = CE \cdot \frac{SR}{SE}$$

CR : Concentración real

CE: Concentración encontrada

SR : Sobreagregado real

SE: Sobreagregado encontrado

Si SR es menor que SE, hay exaltación de la señal; pero si por el contrario SR es mayor que SE hay depresión de la señal. La figura 1.7 representa gráficamente la cuantificación de un analito por el método del sobreagregado (Harris, 1992).

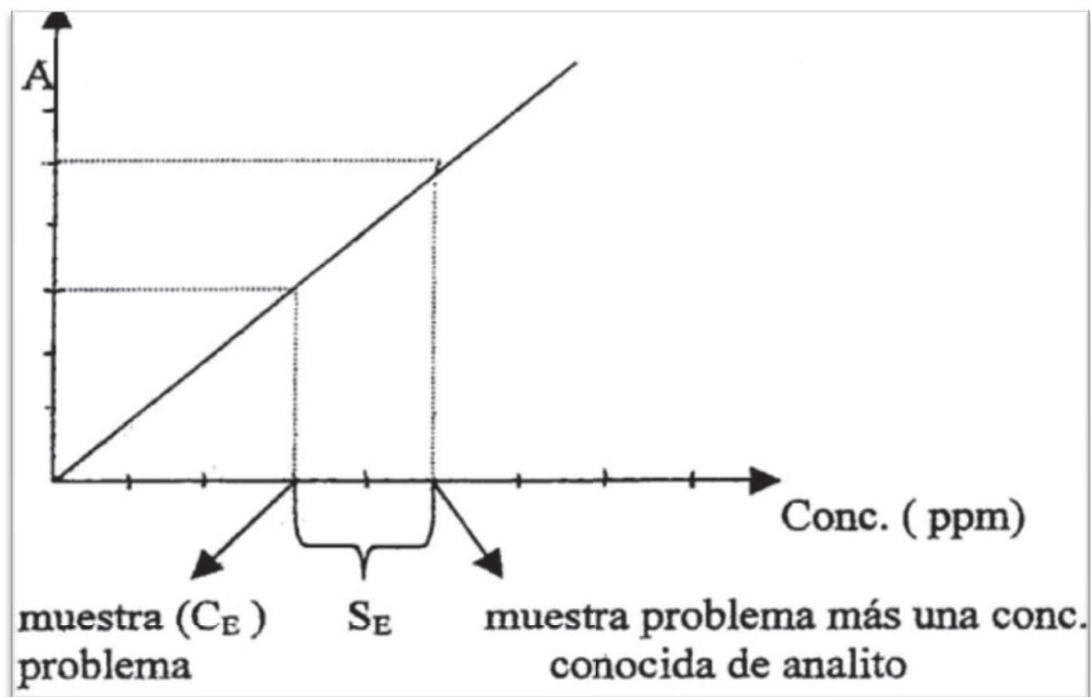


Figura 1.7: Curva de calibrado para el método de sobreagregado.

2. Objetivos e hipótesis

El objetivo del presente trabajo es comparar distintas metodologías de extracción de calcio y magnesio en suelos, con el fin de evaluar y cuantificar analíticamente la disponibilidad de estos nutrientes necesarios para la alfalfa.

La hipótesis de este trabajo plantea la posibilidad de encontrar una metodología adecuada para extraer calcio y magnesio de manera eficiente. Esta permitirá establecer el comportamiento de cada solución y las semejanzas que existan entre ellas; además, provee un mayor criterio para la evaluación del estado actual de los suelos en relación a sus cualidades con fines de nutrición vegetal.

3. Materiales y Métodos

3.1 Toma de muestra

Las muestras de suelo fueron tomadas de manera aleatoria en el campo experimental INTA Anguil ubicado en la pradera del potrero 6. El lote corresponde a un suelo clasificado como Haplustol Entico (suelo con tosca) de textura franca.

Se toman cinco muestras en profundidad, correspondiente a los perfiles de 0-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100 cm. Cada una se fraccionan, para evaluar las distintas soluciones extractivas: NH_4Ac , KCl, Mehlich 1 y Mehlich 2. El proceso de toma de muestra, fraccionamiento y extracción se puede observar en el siguiente diagrama (Figura 3.1)

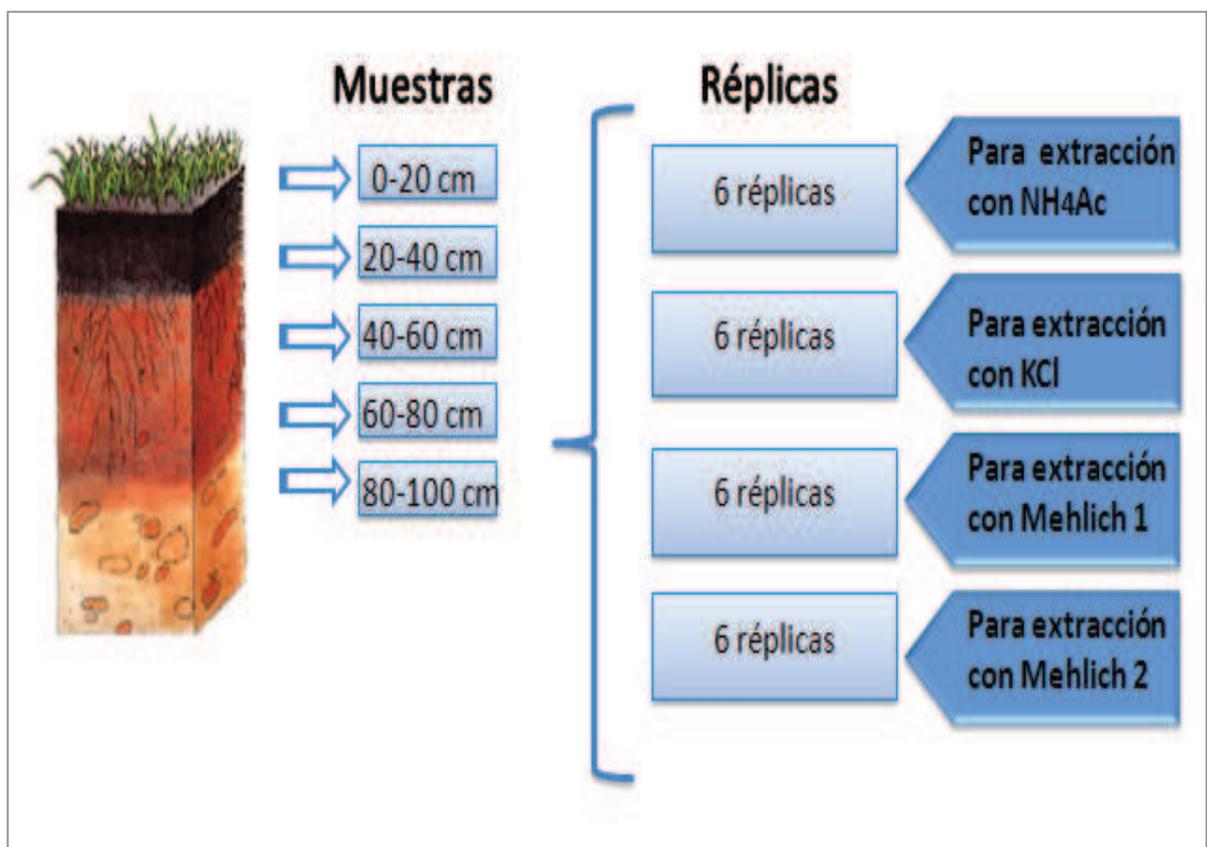


Figura 3.1: Proceso de toma de muestra, fraccionamiento y extracción de suelo.

3.2 Extracción de calcio y magnesio

3.2.1 Materiales

- Tubos falcon de 50 ml con tapa.
- Embudos
- Papel de filtro
- Matraces de 50 ml para la preparación de las muestras
- Matraces de 500 y 1000 ml para la preparación de soluciones
- Pipetas de doble aforo
- Pipetas graduadas
- Vasos de precipitados
- Varillas de vidrio
- Temporizador

3.2.2 Equipamiento

- Agitador con movimiento de vaivén horizontal, marca Viking, modelo DUBNOFF (Figura 3.2).
- Centrífuga, marca Rolco, modelo 2036 (Figura 3.3).
- Balanza Granataria , marca Ohaus, modelo T54KD (precisión estándar) (Figura 3.4).
- Balanza Analítica, marca Mettler, modelo H 20 (Figura 3.5).
- Purificador de agua EASYpure II UV/UF, modelo D8611 (Figura 3.6).

3.2.3 Soluciones

- Solución de NH₄Ac 1 N pH 7: Se pesan 38,54 g de acetato de amonio y se enrasa a 500 ml con agua bidestilada. Luego se mide y ajusta el pH a un valor de 7.
- Solución de KCl 1 N: Se pesan 37,275 g de la sal cloruro de potasio en balanza analítica y se enrasa en matraz de 500 ml con agua bidestilada.
- Solución Mehlich 1 (HCl 0,05 N, H₂SO₄ 0,025N): Se diluye 4,05 ml de ácido clorhídrico (12M) y 0,7 ml de ácido sulfúrico (18M) en 1 litro con agua bidestilada.

- Solución Mehlich 2 (CH_3COOH , NH_4Cl , NH_4F , HCl): Se agregan aproximadamente 700 ml de agua bidestilada en el matraz de 1 litro. Luego se añade, con pipeta graduada y bajo campana, 11,5 ml de ácido acético glacial. Se pesan 10,7 gr de cloruro de amonio en un vaso de precipitado (previamente lavado con ácido) y se incorpora al matraz con ayuda de la piceta, asegurándose que no quede reactivo en la paredes. Se pesan 0,56 gr de fluoruro de amonio y se añade al matraz con ayuda de la piceta. Por último se agrega 1 ml de ácido clorhídrico concentrado y se afora con agua bidestilada a 1 litro. La solución debe ser guardada en refrigeración en un recipiente de plástico (de preferencia polipropileno).

3.2.4 Metodología de trabajo

3.2.4.1 Extracción de calcio y magnesio con solución de NH_4Ac

Se realizan seis repeticiones, pesando 2 g de suelo seco al aire en tubos falcon con tapa (capacidad 50 ml). A cada uno se le agrega 10 ml de NH_4Ac 1N (pH 7), luego se tapa y se agita en posición horizontal durante 5 minutos en agitador de vaivén a una velocidad de 150-160 gpm. A continuación, a fin de obtener un extracto translúcido, los tubos se centrifugan durante 5 minutos a una velocidad de 8000 rpm. Seguidamente, se filtran y recogen los filtrados en matraces de 50 ml. A cada muestra se le hace una extracción y dos “lavados”, recogiendo los tres filtrados correspondientes a la misma muestra en un único matraz de 50 ml. Finalmente se enrasa el matraz con la solución NH_4Ac (SAMLA, 2004).

3.2.4.2 Extracción de calcio y magnesio con solución de KCl

La extracción se realiza partiendo de una relación Suelo-Solución 1:10. Se pone en contacto el suelo secado al aire con la solución KCl 1 N, luego se agita en posición horizontal durante 10 minutos en agitador de vaivén a una velocidad de 150-160 gpm. A continuación, a fin de obtener un extracto translúcido, los tubos se centrifugan durante 5 minutos a una velocidad de 8000 rpm. Luego se filtran y recogen los filtrados en matraces de 50 ml. Este proceso se repite dos veces para cada muestra de suelo, es decir que se hace una extracción y un “lavado”, recogiendo los dos filtrados correspondientes a la misma muestra en un único matraz de 50 ml. Finalmente se enrasa el matraz con la solución de KCl (Díaz-Romeu et al., 1978).

3.2.4.3 Extracción de calcio y magnesio con solución Mehlich 1

Se pesan 5 g de suelo seco al aire en tubos falcon de 50 ml con tapa. A cada una de las seis repeticiones, se le agrega 20 ml de solución extractiva Mehlich 1, se tapa y agita en posición horizontal durante 5 minutos a 140 rpm. A continuación, a fin de obtener un extracto translúcido, los tubos se centrifugan durante 5 minutos a una velocidad de 8000 rpm. Luego se filtra y recoge el filtrado en matraces de 50 ml. Finalmente se enrasa a volumen final con la solución Mehlich 1 (Mehlich, 1953).

3.2.4.4 Extracción de calcio y magnesio con solución Mehlich 2

Se pesan 2,5 g de suelo seco al aire en tubos falcon de 50 ml con tapa. A cada uno se le agrega 25 ml de solución extractiva Mehlich 2, se tapa y agita en posición horizontal durante 5 minutos a 180 rpm. A continuación, a fin de obtener un extracto translúcido, los tubos se centrifugan durante 5 minutos a una velocidad de 8000 rpm. Luego se filtra y recoge el filtrado en matraces de 50 ml. Finalmente se enrasa a volumen final con la solución Mehlich 2 (Mehlich, 1984).

3.3 Determinación de calcio y magnesio por absorción atómica

3.3.1 Materiales

- Matraces de 25, 50, 100, 250 y 1000 ml para realizar dilución de las muestras y preparar las soluciones estándares.
- Pipetas de doble aforo de 1 ml, 2 ml, 3 ml, 5 ml y 10 ml.
- Buretas.

3.3.2 Equipamiento

- Purificador de agua EASYpure II UV/UF, modelo D8611
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica, marca Metrolab, modelo RC 250 AA, con llama de aire - acetileno, equipado con un fotomultiplicador. Lámpara Metrolab de Ca y Mg. $I_{\max}=20$, $I^{\circ}=10$, Ca=4227, Mg=2852 (Figura 3.7).

3.3.3 Reactivos y solución patrón

- Acido clorhídrico concentrado 36,5 - 38% p.a.
- Patrones certificados, AAS Standars Titrisol® - Merck, de 1000 ppm de los metales calcio y magnesio.
- Solución de 100 ppm de calcio y magnesio: Se preparan a partir de las soluciones madres de 1000 ppm realizando la dilución correspondiente y considerando que se le agrega 1ml de HCl concentrado.

3.3.4 Rectas de calibración

Recta de calibración de calcio: A partir de la solución de 100 ppm se prepararon las diluciones correspondientes de 2, 4, 6, 8 y 10 ppm de Ca, realizando nueve réplicas independientes de cada patrón.

Recta de calibración de magnesio: A partir de la solución de 100 ppm se realizaron las diluciones correspondientes de 0,1, 0,3, 0,5, 1, 1,5 y 2 ppm de Mg, realizando dieciséis réplicas independientes de cada patrón.

Una vez obtenidas las mediciones de las soluciones patrones de concentración conocida, se construye la recta de calibrado. Para validar el método, se aplicaron análisis estadísticos de regresión y correlación para la curva de calibrado, y se utilizó un programa denominado "Reg0".

También se calcularon los parámetros **LOD** (límite de detección) y **LOQ** (límite de cuantificación). LOD se define como la mínima concentración detectable de manera confiable por la técnica. LOQ es la mínima concentración cuantificable en forma confiable. Ambos se calculan en función del desvío estándar de la concentración predicha para una muestra blanco (S_b). S_b es el "error típico" que se obtuvo mediante la regresión de la curva de calibración, empleando el software Excel del paquete de Office 2007.

3.3.5 Cuantificación de las muestras

La determinación por absorción atómica de calcio y magnesio, se lleva a cabo con el método de adición o sobreagregado. Se lee una alícuota de la muestra problema, y otra alícuota igual del problema pero a la que se ha adicionado una cantidad perfectamente

conocida del analito. Como muestra problema, nos referimos a los extractos obtenidos de NH_4Ac , KCl, Mehlich 1 y Mehlich 2.

Generalmente, las muestras debieron ser diluidas con el fin de que entren en los intervalos de trabajo de la recta de calibración.

A los extractos NH_4Ac y KCl se les añadió 1 ml de HCl concentrado, ya que la metodología de cuantificación requiere de un medio ácido. En el caso de los extractos de ambas soluciones Mehlich, dicha acidificación no fue necesaria, debido a que estas soluciones se encuentran en medio ácido.

3.3.6 Análisis de datos

Para la evaluación de las distintas soluciones extractivas, se analizaron los datos empleando el análisis de varianza de un factor (ANOVA), con un nivel de significancia $p=0,05$; mediante el paquete de Microsoft Office 2007. A su vez, mediante el programa “InFostat” se determinó la diferencia significativa menor (LSD Fisher) para comparar las distintas soluciones extractivas.

4. Resultados y discusiones

Las muestras para este análisis, fueron tomadas de parcelas destinadas a siembra directa y labranza convencional; por lo que se consideró dicho suelo, el más adecuado para evaluar las distintas soluciones extractivas.

Luego de la extracción de Ca^{+2} y Mg^{+2} con las distintas soluciones, se determinan estos cationes mediante absorción atómica, siendo necesario construir las correspondientes rectas de calibración.

4.1 Recta de calibración de calcio y magnesio

A partir de los resultados obtenidos de la lectura de los patrones de calcio y magnesio, se construyen las curvas de calibrado que se muestran en la figura 4.1 y 4.2 respetivamente.

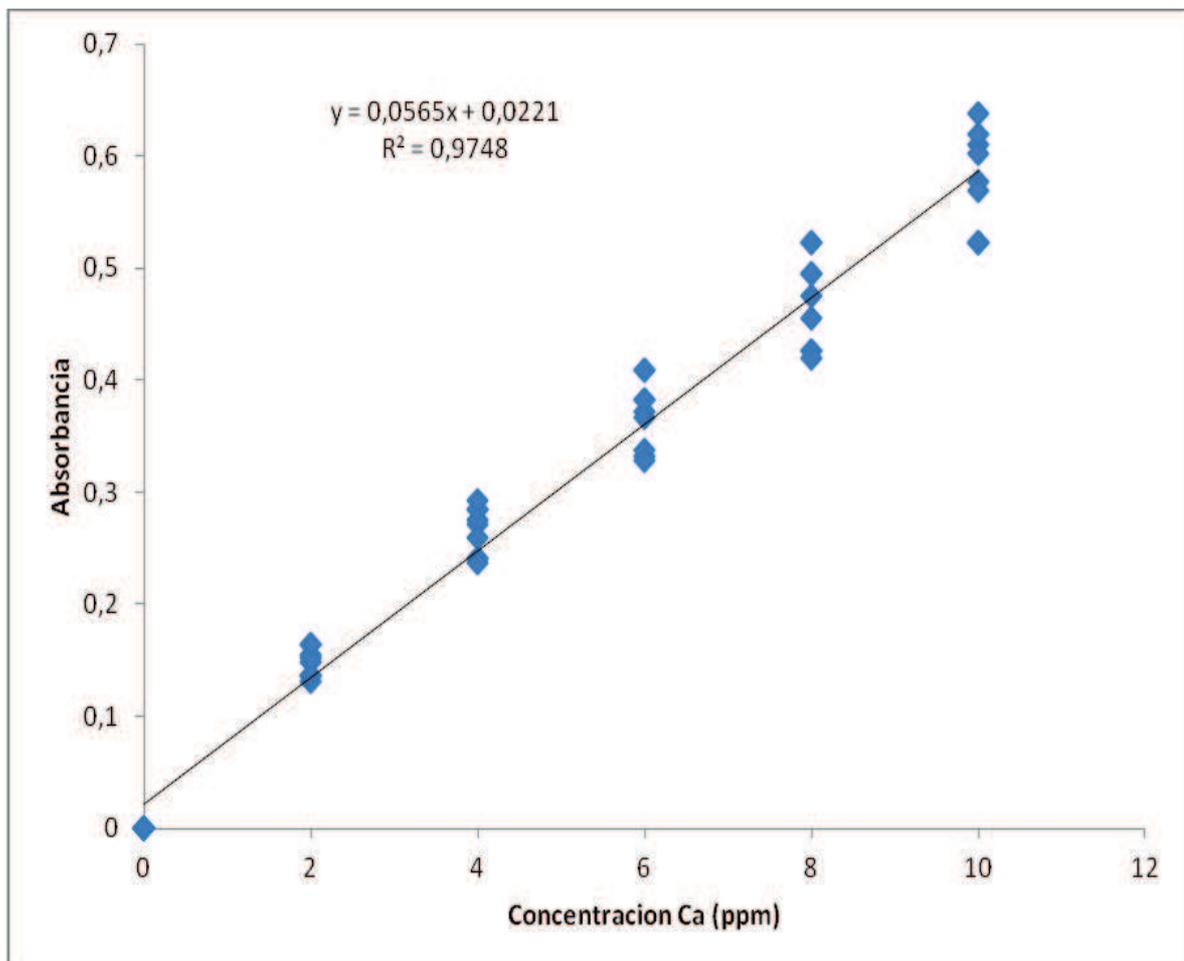


Figura 4.1: Recta de calibración de calcio ajustada por regresión lineal.

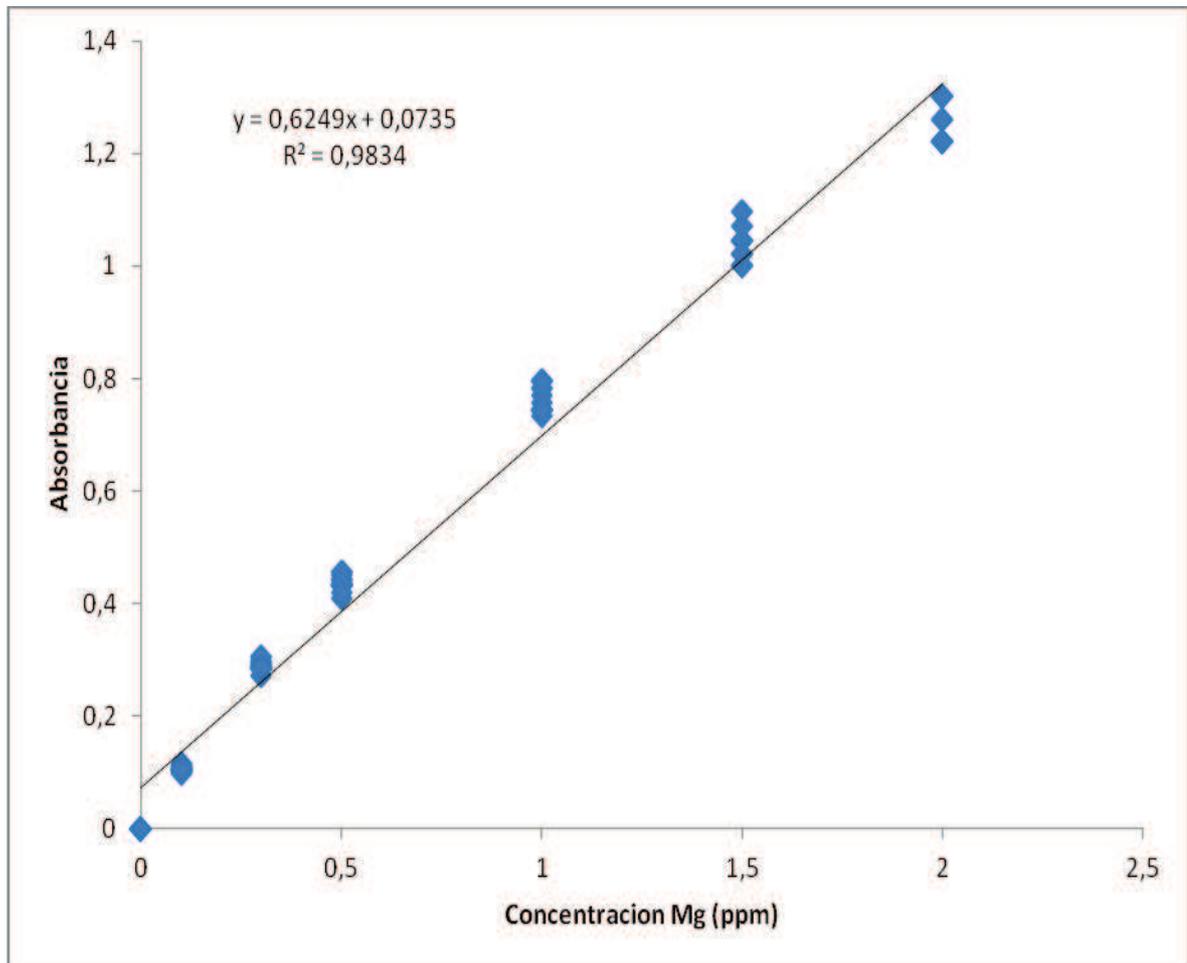


Figura 4.2: Recta de calibración de magnesio ajustada por regresión lineal.

En ambos casos se observa un adecuado ajuste lineal, con coeficientes de regresión de 0.9748 para Ca y 0.9834 para Mg. La tabla 4.1 muestra los parámetros obtenidos de las rectas de calibración. Estos fueron luego utilizados para la cuantificación de los elementos en las muestras reales.

	Ordenada al origen	Pendiente	r ²
Calcio	0,0221	0,0565	0,9748
Magnesio	0,0735	0,6249	0,9834

Tabla 4.1: Parámetros de las rectas de regresión de calcio y magnesio.

4.2 Límite de detección y Límite de cuantificación

Una vez obtenido el valor de S_b , mediante la regresión de la curva de calibrado, se utilizan las siguientes ecuaciones aproximadas para el cálculo de la señal LOD y LOQ:

$$\text{Señal LOD} = Y_0 = 3,3 \cdot S_b$$

$$\text{Señal LOQ} = Y_0 = 10 \cdot S_b$$

Luego ese Y_0 , se reemplaza en la ecuación de la recta ajustada por regresión ($Y_0 = aX_0 + b$) detallada en los gráficos 4.3 y 4.4. Así, se calcula X_0 que es igual al LOD en unidades de parte por millón (ppm). En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos (tabla 4.2).

	S_b	$Y_0=\text{Señal LOD}$	$Y_0=\text{Señal LOQ}$	$X_0=\text{LOD}$ (ppm)	$X_0=\text{LOQ}$ (ppm)
Calcio	0,031649333	0,104442798	0,31649333	1,4573946	5,2105014
Magnesio	0,057458245	0,189612208	0,57458245	0,1858092	0,8018602

Tabla 4.2: LOD y LOQ calculados para calcio y magnesio.

4.3 Evaluación de las soluciones extractivas

Se evaluaron las soluciones extractivas NH_4Ac , KCl, Mehlich 1 y Mehlich 2, realizando el análisis de varianza de un factor (ANOVA) para cada perfil del suelo. En todos los casos, se observó que el “F calculado” es mayor al “F crítico”, por lo que se comprueba que existen diferencias significativas entre las soluciones. Luego, mediante el cálculo de la diferencia significativa menor (LSD Fisher) se compararon entre qué soluciones existen dichas diferencias.

La tabla 4.3 muestra una recopilación de los valores medios de calcio extraídos con las distintas soluciones correspondientes a cada perfil. En la tabla 4.4 se observan los resultados obtenidos mediante el cálculo de la diferencia significativa menor. En esta se representa con letras iguales aquellos tratamientos que, estadísticamente, no presentan diferencias y con letras diferentes si son significativamente diferentes entre sí. A continuación, a modo de facilitar la visualización de los datos, se realiza un gráfico de concentración del catión (en unidades de ppm) versus los distintos perfiles (Figura 4.3).

	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	60-80 cm	80-100 cm
Acetato de Amonio	1909,982878	2237,468593	3938,609084	6092,001407	4280,52628
Cloruro de Potasio	2286,502521	2455,407815	2291,033876	2947,030985	2800,23453
Mehlich 1	1232,67068	1184,340086	3007,637838	5206,300123	7306,000243
Mehlich 2	1055,27473	1138,111099	2627,214625	2714,636494	2734,958409

Tabla 4.3: Valores medios de calcio extraído con las distintas soluciones extractiva.

	Acetato de amonio	Cloruro de potasio	Mehlich 1	Mehlich 2
0-20 cm	A	A	B	B
20-40 cm	A	A	B	B
40-60 cm	C	A	B	AB
60-80 cm	B	A	B	A
80-100 cm	B	A	C	A

Tabla 4.4: diferencia significativa menor entre las soluciones extractantes de calcio.

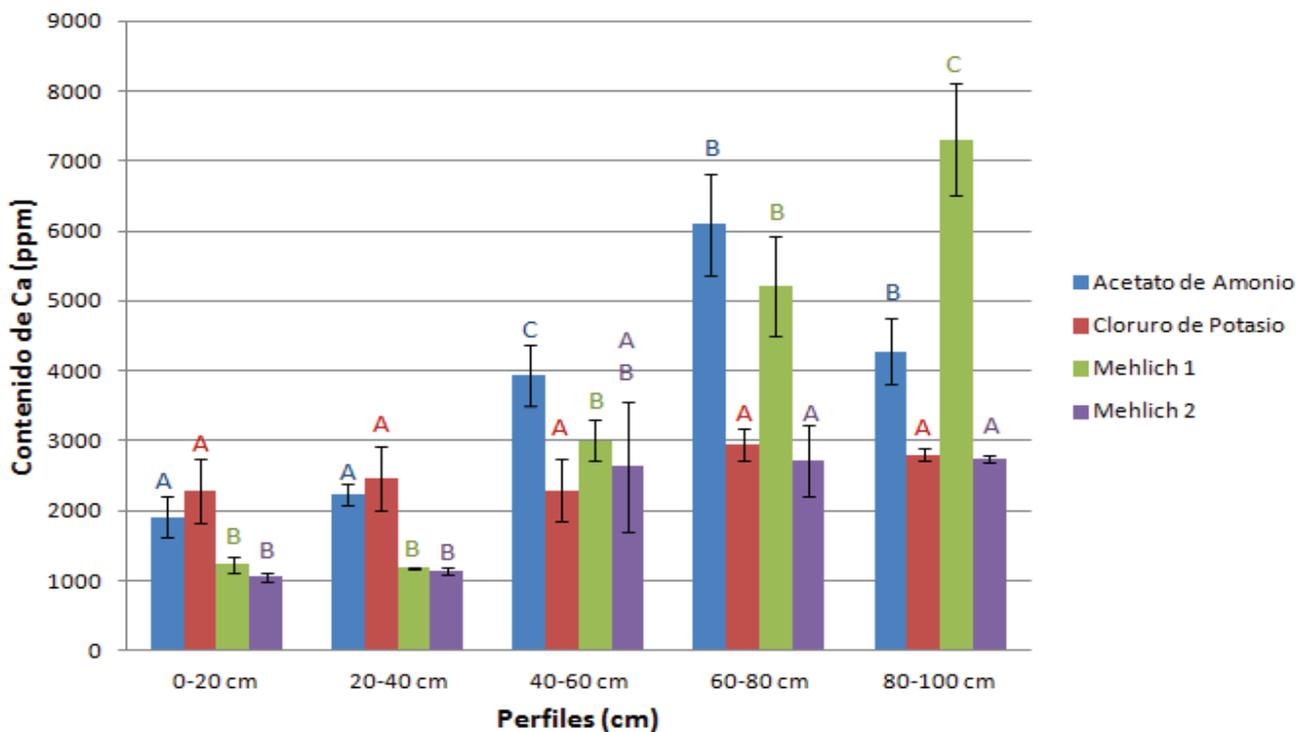


Figura 4.3: Comparación de las soluciones extractivas de calcio a lo largo de los distintos perfiles del suelo.

En los perfiles de 0-80 cm, las cuatro soluciones extraen calcio de manera creciente.

Observando los resultados obtenidos por el cálculo de la diferencia significativa menor, vemos que en los primeros perfiles (de 0-40 cm) existen diferencias significativas entre las soluciones salinas y las universales.

En los perfiles más profundos (40-100 cm) no existe diferencias entre las soluciones KCl y Mehlich 2, pero sí entre NH₄Ac y Mehlich 1. En el último nivel, el extractante Mehlich 1 aumenta el contenido de calcio extraído, mientras que la solución NH₄Ac, por el contrario, presenta una depresión de la señal. Esto puede deberse a que en este último perfil, cercano a la tosca, se supone que hay un alto contenido de calcio en forma de carbonato pero no como catión intercambiable.

Por otro lado, se puede observar que en casi todos los perfiles de profundidad, los niveles de calcio extraídos con la solución Mehlich 2 son bajos con respecto a las otras soluciones evaluadas. Ello podría atribuirse a que el fluoruro, uno de los componentes en la elaboración de la solución extractiva, forme una sal insoluble (CaF₂) con el calcio extraído del suelo, provocando la depresión de la señal. O bien, puede ser que en caso de utilizarse soluciones extractivas diluidas como Mehlich 2, el intercambio no es completo, por lo que se determina sólo la fracción del total de cationes intercambiables (Facultad de Agronomía, 2012).

De la misma manera en que se llevó a cabo la evaluación de las soluciones extractivas de calcio, se obtienen los resultados en la extracción de magnesio mediante el análisis de varianza de un factor para los distintos perfiles (tabla 4.5).

La tabla 4.6 muestra lo obtenido mediante el cálculo de la diferencia significativa menor en la extracción de magnesio. A continuación, se realiza un gráfico de barras (Figura 4.4) con los datos aportados por las tablas 4.5 y 4.6, para facilitar la interpretación de los resultados.

	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	60-80 cm	80-100 cm
Acetato de Amonio	354,941172	445,913972	402,567158	442,683863	427,138568
Cloruro de Potasio	341,684481	449,849941	327,931425	316,969863	295,244757
Mehlich 1	280,258880	355,139137	307,853557	285,983324	306,491717
Mehlich 2	368,033461	424,554064	399,873043	454,413622	398,262608

Tabla 4.5: Valores medios de magnesio extraído con las distintas soluciones extractivas.

	Acetato de amonio	Cloruro de potasio	Mehlich 1	Mehlich 2
0-20 cm	A	A	A	A
20-40 cm	A	A	A	A
40-60 cm	B	A	A	B
60-80 cm	B	A	A	B
80-100 cm	B	A	A	B

Tabla 4.6: diferencia significativa menor entre las soluciones extractantes de magnesio.

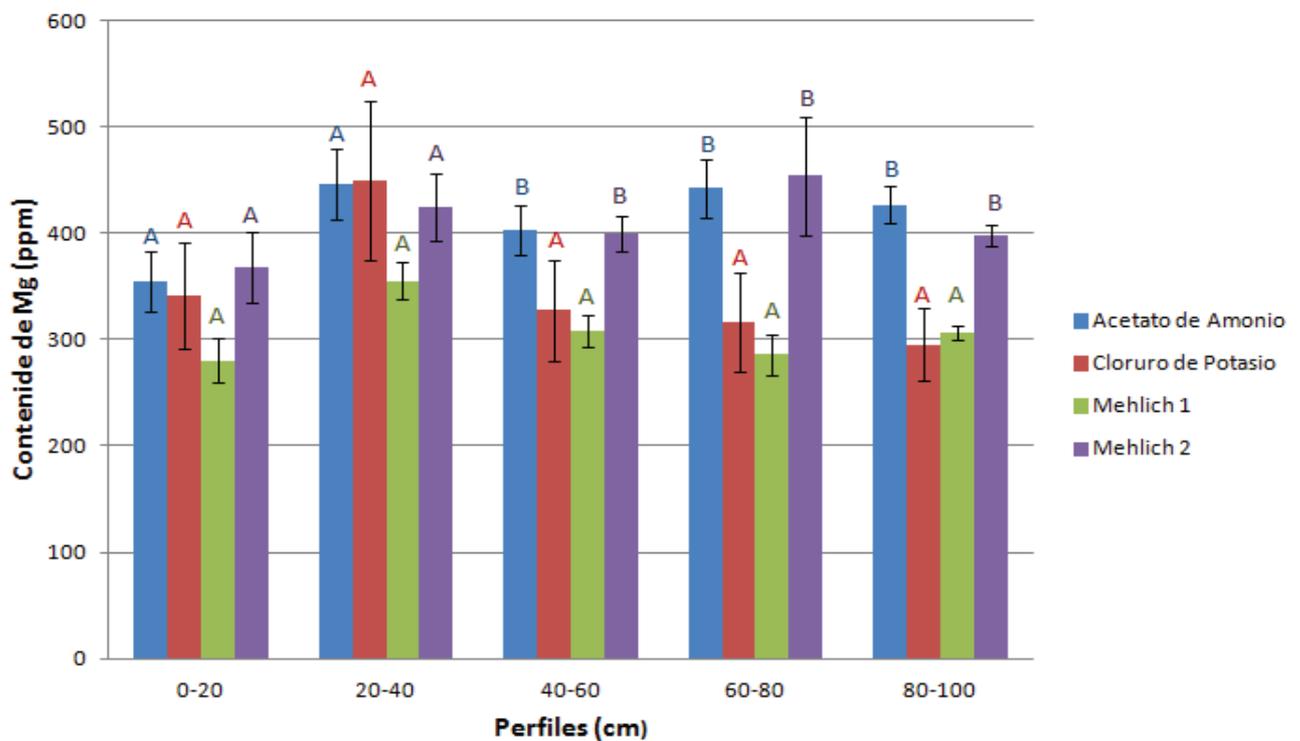


Figura 4.4: Comparación de las soluciones extractivas de magnesio a lo largo de los distintos perfiles del suelo.

Las cuatro soluciones extractivas evaluadas, presentan un comportamiento similar en la extracción de magnesio a medida que aumenta la profundidad del suelo. En forma general, extraen entre un rango de 300 y 400 ppm de Mg. Es importante tener en cuenta que el contenido de este elemento en el suelo depende del tipo de suelo y pH (Staugaitis et al., 2010).

En los primeros perfiles (0-40 cm), se observa que no existen diferencias significativas entre las soluciones evaluadas. Sin embargo en los perfiles más profundos (40-100 cm) las

soluciones KCl y Mehlich 1 no presentan diferencias significativas entre sí; lo mismo que comparando los extractantes NH₄Ac respecto a Mehlich 2. El similar comportamiento que presentan las soluciones NH₄Ac y Mehlich 2, eran esperables. Esto se debe a que el extractante Mehlich 2 contiene iones amonio.

Si observamos la tabla 4.3 y 4.5, los valores promedios demuestran que el orden en la magnitud de extracción de calcio varió: NH₄Ac>M1>KCl>M2, y el de magnesio varió NH₄Ac>M2>KCl>M1. Sin embargo esto no implica que NH₄Ac sea mejor extractante de calcio o magnesio que el resto. Para la determinación de la eficiencia de un extractante se deben considerar las correlaciones entre los valores extraídos con la solución y el rendimiento de algún cultivo (Vargas et al., 1992).

En forma general, viendo los resultados de la extracción de calcio y magnesio, podemos decir que las soluciones NH₄Ac, KCl y Mehlich 2 podrían estar extrayendo las fracciones intercambiables de Ca⁺² y Mg⁺²; mientras que la solución Mehlich 1 extrae la totalidad de los cationes. Es decir, esta última al ser ácida puede disolver calcio y magnesio intercambiable y, además, carbonatos libres (Doll and Lucas, 1973); mientras que las neutras como acetato de amonio y cloruro de potasio sólo extraen la fracción intercambiable (Lanyon and Heald, 1982).

Por otra parte, se puede decir que las soluciones salinas evaluadas son similares en su modo de acción. Esto puede atribuirse a la capacidad de sustitución semejante del Ca⁺² y Mg⁺² por los iones K⁺ y NH₄⁺.

Tanto para calcio como para magnesio, a partir de los 40 cm en profundidad del suelo, se observa que la solución KCl presenta una disminución en la extracción, respecto al perfil anterior. Puede deberse a que el tiempo o la velocidad de agitación durante la extracción, no haya sido suficiente; o bien, que la relación suelo-solución utilizada, no sea la adecuada. En los diversos trabajos de investigación, cada autor elige una metodología diferente y, en el presente trabajo se utilizó aquella que coincidía con al menos otro autor.

5. Conclusiones

Como se menciona en Introducción, los factores que influyen en el poder extractivo son: pH, CIC, la forma química de los elementos a extraer, textura y tipo de suelo; como así también la relación suelo-solución que se utilice, el tiempo de agitación, el modo de agitación (si es horizontal o vertical), la velocidad, entre otras.

En función al trabajo realizado, se puede arribar a las siguientes conclusiones:

- Las soluciones NH_4Ac , KCl y Mehlich 2 podrían estar extrayendo las fracciones intercambiables de Ca^{+2} y Mg^{+2} ; mientras que la solución Mehlich 1 extrae la totalidad de los cationes.
- Las soluciones NH_4Ac y KCl son similares en su modo de acción.
- Las soluciones NH_4Ac y Mehlich 2, presentan un comportamiento similar debido a la presencia de iones NH_4^+ en ésta última.
- Para realizar un diagnóstico de fertilidad de suelo con fines productivos (donde se toman muestras en los primeros 20 cm), las soluciones salinas NH_4Ac y KCl resultan ser las más eficientes en la extracción de calcio; ya que no presentan diferencias significativas entre sí y, a su vez, extraen mayor contenido de este elemento respecto a ambas soluciones Mehlich.

Para la extracción de magnesio, las cuatro soluciones evaluadas son adecuadas ya que no existen diferencias significativas entre ellas, en los primeros perfiles.

- A medida que aumenta la profundidad del suelo, se observa una gran variabilidad de los resultados obtenidos por el cálculo de la diferencia significativa menor. Sin embargo la solución extractiva NH_4Ac es la más eficiente, ya que evidencia extraer la fracción de calcio y magnesio intercambiable.

Cabe mencionar que en la actualidad se están utilizando soluciones extractivas universales, las cuales permiten analizar mayor cantidad de nutrientes en forma simultánea, facilitan la extracción y determinación, disminuyendo los costos y tiempo de análisis. La más empleada en la actualidad, es la solución extractiva Mehlich 3, ya que se han encontrado muy buenas correlaciones con otros extractantes de uso actual. Sin embargo, su inclusión en esta tesina no fue posible debido a la falta de reactivos.

6. *Bibliografía*

Abadía A., Millán E. y Abadía J. (1981). Determinación de Ca y Mg en extracto de saturación de suelos. Estación Experimental de Aula Dei, Zaragoza, España: 1.

Alvarez, H.F.F. (2010). Muestreo y metodologías de análisis con fines de fertilidad. Colombia, Multilab Agroanalítica.

Berardo, A. (2004). Manejo de la Agricultura Sustentable. En: Informaciones Agronómicas N° 23. Acassuso, Buenos Aires, Argentina, INPOFOS: 23-27

Bernier, R. y Bortolameolli Giancarlo S. (2000). Diagnóstico de la fertilidad del suelo. En: Técnicas de diagnóstico de fertilidad del suelo, fertilización de praderas, cultivos y mejoramiento de praderas. Osorno, Chile, Instituto de Investigaciones Agropecuarias- Centro Regional de Investigación Remehue: 11-13.

Berrow, M.L. and Mitchell, R.L. (1980). Location of trace elements in soil profiles: total and extractable contents of individual horizons. Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Science, 71: 103-121.

Bertsch, F. (1986). El análisis de suelos como guía de diagnóstico nutricional. En: Manual para interpretar la fertilidad de los suelos de Costa Rica. Oficina de publicaciones, Universidad de Costa Rica, San José. Costa Rica: 86.

Bertsch, F. (1995). La fertilidad de los suelos y su manejo. San José, Costa Rica, ACCS.

Brady, N. and Weil, R. (2002). Soil acidity: Calcium and Magnesium as plant nutrients. Cap 9-11: 404-410.

Cabalceta G. y Molina E. (2006). Niveles críticos de nutrientes en suelos de Costa Rica utilizando la solución extractora Mehlich 3. En: Agronomía Costarricense 30(2): 31-44.

Castillo, C. (2012). Importancia de la Fertilidad Química del Suelo Agrícola. En: HANNA Instruments.

Conti, M.E. (1998). Principios de edafología con énfasis en suelos argentinos. Buenos Aires, Argentina, Distribución Orientación Gráfica Editora S.R.L.: 312-313.

Cox F.R. and Kamprath E.J. (1972). Micronutrient soil test. In: Micronutrients in Agriculture. Ed. by Morvedt et al. SSSA, Madison, Wisconsin: 45-72.

Davies, B.E (1980). Applied soil trace elements. Ed by John Wiley and sons: 482.

Diaz Zorita, M. y Barraco, M. (2002). ¿Cómo es el cambio de fósforo en los sistemas pastoriles de producción de carne en la región pampeana? En: Informaciones Agronómicas N° 13. Acassuso, Buenos Aires, Argentina, INPOFOS: 8-10.

Díaz-Romeu R. and Hunter A. (1978). Metodología de muestreo de suelo, análisis químico de suelos y tejido vegetal y de investigación en invernadero. Turrialba, Costa Rica, CATIE: 61.

Doll, E. and Lucas, R. (1973). Testing soil for potassium, calcium and magnesium. In: Soil testing and plant analysis. Ed. by Walsh L. and Beaton J. Madison, Wisconsin, Soil Science Society of America: 133-152.

Foth, H. (1986). Los suelos y la nutrición mineral de las plantas. Calcio y Magnesio. En: Fundamentos de la ciencia del suelo, 12: 318

Gillman G.P., Skjemstad J.O. and Bruce R.C. (1982). A comparison of methods used in Queensland for determining cation exchange properties. Melbourne, Australia, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization. Division of Soils Technical Paper N° 44: 18.

Harris D.C. (1992). Análisis químico cuantitativo. México, Grupo Editorial Iberoamérica: 580-597.

Hatch, D., Goulding, K. and Murphy, D. (2002). Nitrogen. In: Agriculture, Hydrology and Water Quality. Ed by Haygarth P.M. and Jarvis S.C. CAB International. Wallingford, Oxon, 1:7-27

INTA-Gobierno de La Pampa y UNLPam. (1980). Inventario integrado de recursos naturales de la provincia de La Pampa, ISAG. Buenos Aires: 493.

Jaramillo, D. (2002). Introducción a la ciencia del suelo. Universidad Nacional de Colombia, Medellín: 321.

Ji, G.L. and Li, H.Y. (1997). Electrostatic adsorption of cations. In: Chemistry of variable charge soils. Ed. by Yu, T.R. New York: Oxford University Press: 64-111.

Jones J.B. and Wolf B. (1984). Manual of soil testing procedure using modified (Wolf) Morgan extracting reagent. Athens, Georgia, Benton laboratories: 61.

Jones J.B. (1990). Universal soil extractants: their composition and use. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 21(13-16): 1091-1101.

Jordán López, A. (2006). Manual de edafología. Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola de la Universidad de Sevilla: 130.

Kamprath E.J. (1970). Exchangeable aluminum as a criterion for liming leached mineral soils. Soil Science Society of America Proceedings, 34: 252-254.

Kloster N. S., M. P. Azcarate, F. J. Babinec y Bono A. (2007). Comparación de técnicas de medición del pH del suelo: pH en pasta de saturación y en relación suelo: agua 1:2,5. Enviado al Congreso Argentino de las Ciencias del Suelo. San Luis.

Lanyon L.E. and Heald W.R. (1982). Magnesium, Calcium, Strontium and Barium. In: Methods of soil analysis, Part 2. Ed. by Page A.L. et al. ASA-SSSA. Agronomy Monograph N°9: 159-165.

Lindsay W.L. and Cox F.R. (1985). Micronutrients soil test for tropics. Fertilizer Research, 7: 169-200

Ma, L.Q.; Tan, F. and Harris, W.G. (1997). Concentrations and distributions of eleven metals in Florida soils. Journal Environmental Quality, 26: 769-775

Mehlich A. (1978). New extractant for soil test evaluation of phosphorus, potassium, magnesium, calcium, sodium, manganese and zinc. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 9(6):455-476.

Mehlich A. (1984). Mehlich 3 soil extractant: a modification of Mehlich 2 extractant. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 15: 1409-1416.

Mehlich, A. (1953). Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄. In: North Carolina Soil Test Division (Mimeo). Raleigh, NC: 153-158.

Melgar R. (ed.) (1996). Encalado. En: Proyecto fertilizar. Buenos Aires, Argentina, EAA Pergamino-INTA: 14.

Molina, E. y Meléndez G. (2002). Tabla de interpretación de análisis de suelos. Base de datos. Centro de Investigaciones Agronómicas (CIA). Universidad de Costa Rica.

Monterroso, C., Alvarez, E. and Fernandez, M.L. (1999). Evaluation of Mehlich 3 reagent as a multielement extractant in mine soils. In: Land Degradation & Development, 10:35-47.

Morón, A. (2000). Alfalfa: Fertilidad de suelos y estado nutricional en sistemas agropecuarios de Uruguay. En: Informaciones Agronómicas N° 8. Acassuso, Buenos Aires, Argentina, INPOFOS: 1-6.

Olsen S.R. and Sommers L.E. (1982). Phosphorus. In: Methods of soil analysis; chemical and microbiological properties. Part 2. Ed. by Page A.L., Miller R.H. and Keeney D.R. Madison, Wisconsin, American Society of Agronomy/ Soil Science of America: 403-430.

Porta, J., Lopez Acebedo, M. y Roquero, C. (1999). Edafología para la agricultura y el medio ambiente. Madrid, España, Ediciones Mundi-Prensa.

Pratt, P.F. (1965). Potassium. In: Methods of soil analysis. Ed. by Black C.A. Madison, Wisconsin, American Society of Agronomy. 2: 1022-1030.

Quiroga A., Fernández R., Farrell M. y Ormeño O. (2007). Caracterización de los suelos de tambos de la cuenca de Trenque Lauquen. En: Revista CREA, N° 324: 84-86.

Ramírez, F. (1998). Muestreo de suelos para diagnóstico de fertilidad. San José, Costa Rica, Boletín técnico ACCS: 6.

Rhoman P.C. and Cox F.R. (1988). Evaluation of modified Olsen extracting reagent for cooper, zinc, and manganese. Communications in Soil Science and Plant Analysis 19: 1859-1870.

Romano, N. y Zinda, R. (2007). Contenido de fósforo extractable, pH y materia orgánica en los suelos del este de la provincia de La Pampa. En: Archivo Agronómico N° 11: Requerimientos nutricionales, absorción y extracción de macronutrientes y nutrientes secundarios. Ed. por Instituto Internacional de Nutrición de Plantas (IPNI). Acassuso, Buenos Aires, Argentina: 1.

SAMLA (Sistema de apoyo metodológico a los laboratorios) (2004). Capacidad de intercambio catiónico y cationes intercambiables. Buenos Aires, Argentina, SAGyP, Asociación Argentina de la Ciencia del Suelo.

Schoenerbeger P.J., Wyscocki D.A., Bingham E.C. and Broderon W.D. (eds.) (2002). Field book for describing and sampling soils. Lincoln, USA, Natural Soil Survey Center.

Skoog D.A., Holler F.J. y Crouch S.R. (2008). Principios de análisis instrumental. México, Cengage Learning Latinoamérica: 230-249.

Soltampur P.N. (1991). Determination of nutrient availability and elemental toxicity by AB-DTPA soil test and ICPS. Advances in Soil Science, 16:165-190.

Staugaitis G. and Rutkauskiene R. (2010). Comparison of magnesium determination methods as influenced by soil properties. In: Zemdirbyste Agriculture, 97(3): 105-116.

Van Raij, J. (1991). Fertilidade do Solo e Adubos. Cap. 8: Acidez e calagem; Cap. 6: Correção do solo.

Van Raij, B; de Andrade, J.C; Cantarella, H. y Quaggio, E. (Eds.) (2001). Análise Química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agronômico: 285.

Vargas M., Bertsch F. y Cordero A. (1992). Comparación de métodos de extracción de fósforo, potasio, calcio y magnesio disponible en vertisoles de Guanacaste, Costa Rica. En: Agronomía Costarricense, 16(1): 115-123.

Vazquez, M. (2005). Acidez del suelo. En: Tecnología en análisis de suelos. Ed. por Liliana Marbán y Silvia Ratto. Buenos Aires, Argentina, AACs: 69-88.

Vazquez, M.E. (2006). Calcio y magnesio. Acidez y alcalinidad de los suelos. En: fertilidad de suelos y fertilización de cultivos. Buenos Aires, Argentina, INTA.

White, R.E y Zazoski, R.J (1999). Mapping soil micronutrients. Field crops research, 60: 11-26.

Sitios Web

Facultad de Agronomía, Universidad de la República de Uruguay. (2012). Determinación de calcio y magnesio intercambiables del suelo.
<http://www.fagro.edu.uy/~fertilidad/curso/docs/TomoPracticoFertilidad.pdf>

Molina, E. (2010). Análisis de suelo y su interpretación. Centro de Investigaciones Agronómicas. Universidad de Costa Rica.
<http://www.aminogrowinternacional.com>

Zamora Rivas, B. (2006). Los Suelos.
http://www.monografias.com/usuario/perfiles/brayam_lisandro_rivas_zamora/monografias