



“Latinoamérica unida protegiendo sus suelos”

XIX CONGRESO LATINOAMERICANO DE LA CIENCIA DEL SUELO

XXIII CONGRESO ARGENTINO DE LA CIENCIA DEL SUELO

Mar del Plata, Argentina – 16 al 20 de abril de 2012
contribuciones@congresodesuelos.org.ar

EVALUACIÓN DE UN MÉTODO PARA DETERMINAR CALCIO EN FERTILIZANTES. ESTUDIO INTERLABORATORIO

Carrillo de Cori, C.E.^{1,*}; Ruíz Dáger, M.²; Arrieche, I.E.³; Aular, L.M.¹; Mora, R.¹; Castillo, L.⁴; Noguera, R.⁵; Silva, C.³; Tovar, M.R.²; Martínez, A.⁶; Reverón, A.M.⁶; Ortega, B.⁷; Belloso, M.⁷; León Rodríguez, M.³; Fernández, S.⁵

¹Universidad Central de Venezuela, Facultad de Agronomía; ²Universidad Rómulo Gallegos-CIESA; ³Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias-Yaracuy; ⁴EDAFOFINCA; ⁵Universidad Centro Occidental Lisandro Alvarado-Agronomía; ⁶Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias-Guárico; ⁷Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias-Maracay.

* Autor de contacto: estercori@gmail.com; Universidad Central de Venezuela, Facultad de Agronomía, Instituto de Edafología, Vía Maracay-El Limón. Código Postal 2101. Teléfono: 58 243 2830640 y 58 416 6463334

RESUMEN

En un estudio interlaboratorio se evaluó un método espectrofotométrico para determinar calcio en fertilizantes inorgánicos, que incluye su extracción en ácido clorhídrico y su determinación en el extracto diluido por espectrofotometría de absorción atómica. Se analizaron cuatro materiales portadores de calcio: yeso, roca fosfórica 1, roca fosfórica 2 y un fertilizante multinutriente. Como estándar se utilizó carbonato de calcio (CaCO₃) grado analítico, para determinar la exactitud del método. Las determinaciones se llevaron a cabo por el personal técnico y en los laboratorios de siete instituciones. La precisión en términos de repetibilidad (r) y Reproducibilidad (R), se evaluó aplicando la Norma venezolana COVENIN (Comisión Venezolana de Normas Industriales) 2972-92 (ISO 5725-86). El método evaluado mostró una exactitud aceptable, con una recuperación entre el 97,2 % y 102,91 % del calcio. La repetibilidad y la reproducibilidad no resultaron dependientes del contenido de calcio, por lo que se calcularon sus valores promedios (r=1,34 y R=2,69). El método evaluado es exacto, rápido y consume pocos reactivos, lo que lo hace adecuado para el análisis de rutina, aunque se observó cierta dispersión al comparar los resultados entre laboratorios, lo cual podría atribuirse en parte, a las diferencias en los instrumentos y equipos de medición utilizados.

PALABRAS CLAVE

Cálcio en fertilizantes; análisis de fertilizantes; estudio interlaboratorio

INTRODUCCIÓN

El calcio, macroelemento esencial secundario para el desarrollo de las plantas, junto con el potasio y el magnesio, tiene funciones principalmente metabólicas, aunque el calcio y el magnesio también realizan funciones estructurales (Casanova, 2005). El calcio es absorbido por las plantas en forma catiónica (Ca⁺²) y así se encuentra en los materiales portadores de ese elemento. El suministro de calcio al suelo se hace bien como enmienda en suelos ácidos, para neutralizar el aluminio intercambiable o simplemente para corregir deficiencias de este elemento. Entre los materiales portadores de calcio se encuentran las rocas fosfóricas, las rocas fosfóricas parcialmente aciduladas, los superfosfatos, las cales, el yeso, el nitrato de calcio, etc. (UNIDO e IFDC, 1998). Para analizar el

calcio en estos productos se utilizan métodos volumétricos y espectrofotométricos (absorción atómica: AA). Los métodos volumétricos tienen el inconveniente de consumir mayor cantidad de reactivos, tiempo y de presentar puntos finales que a veces no son muy nítidos, como por ejemplo, el procedimiento incluido en la norma venezolana COVENIN 1501-79 (COVENIN, 1979), en la cual además se indica el uso de fibra de asbesto como material filtrante. Por ello se decidió evaluar mediante un estudio interlaboratorio, la modalidad espectrofotométrica (AA), que está descrita en otra Norma COVENIN (COVENIN 1816-81).

MATERIALES Y MÉTODOS

El método evaluado se basa fundamentalmente en la norma COVENIN 1816-81 (COVENIN, 1981) y en el Manual de la AOAC (AOAC, 1997) y se resume de la forma siguiente: Se pesan 0,5 gramos de muestra y se añaden 10 mL de HCl concentrado, se calienta hasta ebullición y se evapora la solución casi hasta sequedad. Se disuelve el residuo en 20 mL de HCl 2 M. Se trasvasa el extracto a un balón aforado de 250 mL, se enrasa con agua destilada, se mezcla y se filtra a través de papel de filtro una cantidad suficiente para la determinación posterior. Se toma una alícuota de 1 mL, se agregan 5 mL de solución de Lantano al 2,5 % p/v y se diluye a 50 mL en balón aforado. Se prepara una solución madre de $1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de calcio, utilizando carbonato de calcio grado analítico. A partir de allí se prepara una solución de trabajo de $50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, con la cual se obtienen mediante la dilución adecuada, patrones de 0, 1, 2, 4, 10, 15 y $20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de calcio, a los que se agregan 5 mL de solución de Lantano al 2,5 % p/v. Para eliminar las posibles interferencias se puede utilizar solución de estroncio al 2 % p/v, en lugar de lantano. Se determina la concentración de calcio en las muestras mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Se utilizaron cuatro fertilizantes inorgánicos, que corresponden a la siguiente denominación genérica: yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), roca fosfórica 1, roca fosfórica 2 y un fertilizante multinutriente (producto granulado que contiene macro y microelementos). Los materiales analizados en cada laboratorio provenían de una muestra única, previamente homogeneizada para evitar diferencias en cuanto al producto evaluado. Se utilizó como estándar el CaCO_3 grado analítico, previamente secado a 105°C .

Las determinaciones se llevaron a cabo por el personal técnico y en los laboratorios de siete instituciones: Universidad Central de Venezuela-Agronomía, Universidad Nacional Experimental Rómulo Gallegos-Centro de Investigación y Extensión en Suelos y Aguas, Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas-Yaracuy, EDAFOFINCA, Universidad Centro Occidental Lisandro Alvarado-Agronomía, Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas-Guárico e Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas-Aragua.

El ensayo se estableció como un muestreo irrestricto para factor de efecto fijo, que incluye siete laboratorios, un método y cinco productos, resultando 35 extracciones, que repetidas cuatro veces dieron un total de ciento cuarenta (140) análisis. A los datos obtenidos correspondientes a cada fertilizante, se les hizo la prueba de normalidad de Wilk-Shapiro. Cuando el análisis de varianza detectó diferencias significativas, se aplicó la prueba de medias de Tukey para los datos que se distribuían normalmente y en los casos en los que no se encontró una distribución normal, se utilizó la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis. En el análisis estadístico se utilizó el programa Statistix para Windows, Versión 8 (Statistix 2003). La exactitud del método se evaluó calculando el porcentaje de recuperación del Ca en el CaCO_3 grado analítico, utilizado como estándar. La precisión del

método se calculó aplicando la norma COVENIN 2972-92 (ISO 5725-86) (COVENIN, 1992), para evaluar los resultados en términos de repetibilidad (r) y reproducibilidad (R).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del análisis de los cuatro materiales portadores de calcio y un estándar, en los siete laboratorios, se presentan en la Tabla 1. Al aplicar la prueba de normalidad de Wilk Shapiro a los datos provenientes de cada producto, sólo el Estándar y el Multinutriente presentaron distribución normal, por lo que se les aplicó la prueba de comparación de medias de Tukey, mientras que los otros tres productos (Yeso, Roca Fosfórica 1 y Roca Fosfórica 2), fueron sometidos a la prueba de Kruskal Wallis, ante la ausencia de normalidad de los datos. En todos los casos se presentaron diferencias significativas en los resultados de los siete laboratorios, lo cual podría atribuirse en parte a la variación en la precisión y calidad de los instrumentos utilizados.

Tabla 1. Contenido de calcio (%Ca)* en tres fertilizantes analizados en siete laboratorios

FERTILIZANTES	LABORATORIOS						
	1	2	3	4	5	6	7
	% Ca						
Estándar	39,64 ac	40,00 ab	39,04 bc	40,80 a	37,58 d	39,67 abc	38,46 cd
Yeso	19,06 bc	20,61 ab	18,91 c	21,50 a	19,49 abc	19,94 abc	19,66 abc
Roca Fosfórica 1	26,70 ab	26,25 ab	27,30 ab	28,41 a	27,17 b	27,17 ab	26,42 b
Roca Fosfórica 2	25,38 ab	25,70 b	25,24 ab	27,46 a	24,92 ab	25,49 ab	24,75 ab
Multinutriente	11,79 bcd	12,74 bc	11,37 d	14,11 a	12,56 bcd	11,61 cd	12,84 b

* Promedio de 4 repeticiones

En cada fila, medias seguidas por la misma letra, no son estadísticamente diferentes a un nivel de significación del 5 % según la prueba de Kruskal-Wallis (Yeso, Roca Fosfórica 1 y Roca Fosfórica 2) o de Tukey (Estándar y Multinutriente).

Exactitud del método

Los valores de recuperación del calcio al analizar el estándar, se observan en la Tabla 2 y varían entre 97,02 y 102,91 %. Estas cifras se encuentran dentro del rango aceptado, de acuerdo al criterio de Buresh *et al* (1982), según el cual los resultados se consideran aceptables si la recuperación varía entre $100 \pm 3\%$.

Tabla 2. Contenido de Calcio (% Ca, promedio de cuatro repeticiones), porcentaje de recuperación (Rec.) y $\Delta 100$ del % Ca en el CaCO_3 , analizado por siete laboratorios, aplicando el método evaluado.

Parámetro	Laboratorios							PROMEDIO
	1	2	3	4	5	6	7	
% Ca	39,64	40,00	39,04	40,80	39,60	39,67	38,46	39,60
% Rec	99,99	100,91	98,48	102,91	99,90	100,08	97,02	99,90
$\Delta 100$	-0,01	0,91	-1,52	2,91	-0,10	0,08	-2,98	-0,10

% Rec. = $[\% \text{ Ca} / (40,04 \times 0,99)] \times 100$

$\Delta 100 = \% \text{ Rec.} - 100$

40,04 = % teórico de Ca en el CaCO_3 puro

40,04 X 0,99 = 39,64 % de Ca en el CaCO_3 de acuerdo a la pureza del estándar utilizado (99,00 %).

Precisión del método evaluado

Los valores de repetibilidad y reproducibilidad, correspondientes a los niveles de calcio analizados, se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Repetibilidad (r) y Reproducibilidad (R) para distintos niveles de Ca en cuatro fertilizantes y un estándar, analizados por siete laboratorios.

Fertilizante	Promedio* % Ca	Repetibilidad “r”	Reproducibilidad “R”
ESTANDAR	39,31	1,66	2,51
YESO	19,88	1,26	2,77
ROCA FOSFORICA 1	27,06	0,83	2,44
ROCA FOSFORICA 2	25,56	1,52	2,83
MULTINUTRIENTE	12,43	1,46	2,92
PROMEDIO	-----	1,34	2,69
Coeficiente Correlación (Pearson)	-----	0,1884	- 0,6981
Probabilidad	-----	0,7616	0,1899
Significación	-----	NS	NS

NS: No significativo; *Promedio de todos los laboratorios

Al aplicar la Norma COVENIN 2972-92 (ISO 5725-86), se encontró que los valores de “r” variaron entre 0,83 y 1,66, no resultando dependientes del nivel de Ca, ya que al asociar estas dos variables resultó un coeficiente de correlación de 0,1884 y una probabilidad de 0,1676 motivo por el cual se calculó el promedio ($r = 1,34$) de las “r” de todos los productos. La “R” varió entre 2,44 y 2,92 y sus valores tampoco estuvieron correlacionados con el contenido de Calcio (coeficiente de correlación - 0,6981 y probabilidad 0,794). En este caso, el promedio de las “R” resultó igual a 2,69.

CONCLUSIÓN

El método evaluado es exacto, rápido y consume pocos reactivos, lo que lo hace adecuado para el análisis de rutina, aunque se observó cierta dispersión al comparar los resultados de los laboratorios, lo cual podría atribuirse a las diferencias en los instrumentos y equipos de medición utilizados.

BIBLIOGRAFÍA

- Buresh, R.J., E.R. Austin And E.T. Craswell. 1982. Analytical Methods in ^{15}N research. Fert. Res. 2:227-245
- Casanova, E. 2005. Introducción a la Ciencia del Suelo. Universidad Central de Venezuela. Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico. 2ª ed. Caracas, Venezuela. 482 p.
- Ministerio de Fomento. Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN). 1979. Norma venezolana. Método de determinación de Calcio. COVENIN 1501-79. 5 p.
- Ministerio de Fomento. Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN). 1981. Norma venezolana. Método de determinación de Zinc, Cobre, Hierro, Manganeseo, Calcio y Magnesio por absorción atómica. COVENIN 1816-81. 7 p.
- Ministerio de Fomento. Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN). 1992. Norma venezolana. Precisión de los métodos de ensayo. Determinación de la repetibilidad y la reproducibilidad de un método de ensayo normalizado mediante ensayos realizados por diferentes laboratorios. COVENIN 2972-92 (ISO-5725-86). 53p.
- Official Methods of Analysis of AOAC International (AOAC).1997. AOAC official method 965.09. Nutrients (minor) in fertilizers. Atomic absorption spectrophotometric method. Chapter 2, Subchapter 6. 16thEd., 3rd rev.. 1997. AOAC International . Gaithersburg, M.D. USA.pp:25-26.
- Statistix 2003. Statistix for Windows versión 8.0. User's Manual. Analytical Software. Tallahassee, FL, USA
- United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) and International Fertilizer Development Center (IFDC). 1998. Fertilizer Manual. Kuther Academic Publishers. 615p