

III. MATERIALES Y METODOS.

III.1. FERTILIZANTES.

III.1.1. NITROFOSKA PERMANENT.

Se trata de un abono lento comercializado por BASF, que contiene:

* 15% de nitrógeno distribuido en:

6% procedente de Isodur y amídico (Isodur es el nombre comercial dado al compuesto isobutilidendiurea (IBDU)),

4% nítrico y

5% amoniacal.

* 9% de anhídrido fosfórico, soluble en agua y citrato amónico,

* 15% de óxido de potasio, soluble en agua y procedente de sulfato,

* 1.2% de magnesio,

* 5.3% de azufre,

* 0.1% de manganeso y

* 0.02% de cinc.

III.1.2. NITROFOSKA.

Es un fertilizante granulado, comercializado también por BASF, cuyo comportamiento ya no es de acción lenta. Se presenta comercialmente con diversas composiciones, de las que se eligió para la experiencia aquella

que contiene:

* 15% de nitrógeno, distribuido en:

8.3% amoniacal y

6.7% nítrico,

* 15% de fósforo: fosfato amónico y fosfato bicálcico y

* 15% de potasio: cloruro potásico.

III.1.3. UREA.

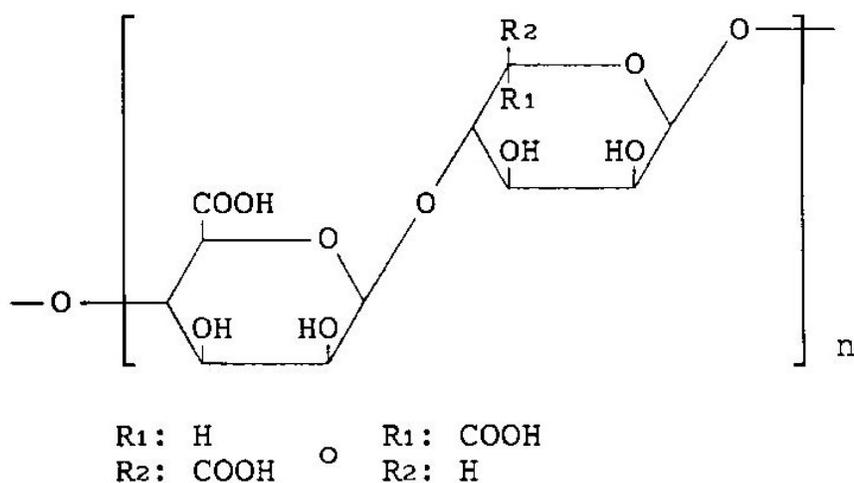
Se ha empleado urea (NH_2CONH_2) granulada comercial con una riqueza en nitrógeno del 45.5%, según análisis efectuado mediante el método Kjeldahl de determinación de nitrógeno (Etchevers, 1987.).

III.2. RECUBRIMIENTOS.

III.2.1. COMPUESTOS EMPLEADOS.

III.2.1.1. ACIDO ALGINICO.

Este es un polímero con varias porciones de ácido D-Manurónico y L-Glucurónico. Se encuentra en algas marrones como un complejo insoluble de alginatos de K, Na, Ca y Mg. Los alginatos se emplean principalmente para mejorar la textura de alimentos y como recubrimientos (Hirst, E. et al., 1963; Percival, E., 1970.). Obedece a la fórmula $(C_6H_8O_6)_n$, y su estructura es:



El recubrimiento se llevó a cabo en disolución, para ello fue necesario efectuarla en medio básico; con este fin se eligió KOH por no aportar Na^+ que pueda ser tóxico para los microorganismos del suelo. La disolución empleada se encuentra próxima al punto de saturación con el fin de aportar la mayor cantidad de

producto con el menor número de aplicaciones, presentando en estas condiciones un color ligeramente amarillento, y un aspecto oleaginoso.

La composición de la disolución empleada es: 3.2 g. de KOH y 17.98 g. de ácido algínico, disuelto todo en 350 ml. de agua destilada. Dependiendo de las aplicaciones de esta disolución se obtendrán diferentes porcentajes de recubrimiento en el fertilizante. Se empleó el ácido algínico comercializado por Sigma.

Los fertilizantes empleados, tanto los comerciales como los obtenidos una vez aplicado el recubrimiento, se presentan en la fotografía 1. La fotografía 2 muestra en detalle las superficies de los mismos, ampliadas a 85 aumentos.

III.2.1.2. ACIDOS HUMICOS.

El humus del suelo no posee una composición definida, sino que se debe considerar como un material heterogéneo constituido por un conjunto de sustancias altamente polimerizadas, coloreadas del amarillo al negro, amorfas y con propiedades coloidales e hidrofílicas muy marcadas, alta capacidad de cambio y gran densidad de grupos de carácter ácido (carboxílicos y fenólicos). La composición porcentual media encontrada en diversas sustancias húmicas es de C:52%, N:3%, H:5% y O:40% (Russell et al., 1983.).

El humus se ha fraccionado analíticamente de forma arbitraria, dependiendo del pH al que es insoluble, o a la diferente solubilidad en diversos líquidos. Las fracciones más destacadas son:

- * Ácidos húmicos (insoluble en ácidos, pero soluble en bases),
- * Ácidos fúlvicos (soluble en ácidos y bases) y
- * Huminas (insoluble en ácidos y bases).

Los dos primeros se extraen de la materia orgánica con un disolvente adecuado, habitualmente una disolución básica, y se separan por precipitación de los ácidos húmicos a pH ácido (entre 1 y 2).

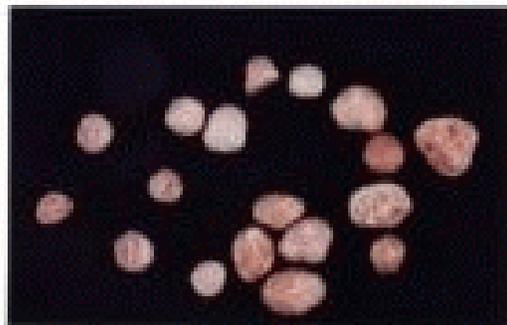
Estos ácidos húmicos se componen principalmente de:

- * Anillos aromáticos,
- * Compuestos nitrogenados en forma cíclica y en cadenas periféricas de tipo alifático, y
- * Posibles sustancias reductoras, mezcla de carbohidratos probablemente.

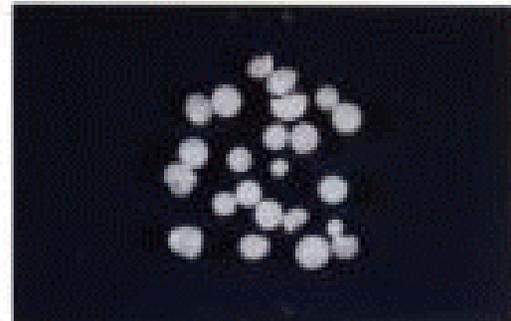
Son polímeros de elevado peso molecular, cuyo carácter aromático crece con la madurez de los ácidos húmicos, y suelen poseer color marrón oscuro.

El carácter ácido se debe a la presencia en su molécula de numerosos grupos ácidos, especialmente carboxilos y fenoles. Estos son los determinantes de la

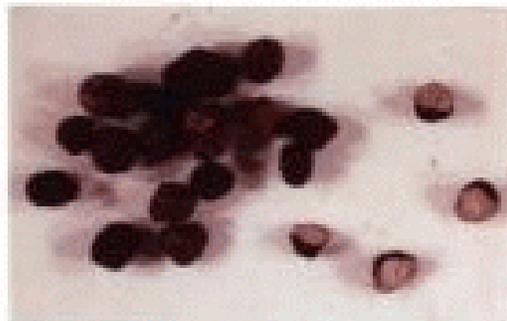
capacidad de cambio de los ácidos húmicos y de la tendencia a retener metales, bien formando sales o por formación de complejos, aunque esta acción es menos intensa que en los ácidos fúlvicos (Cegarra, 1975; Vaughan y Ord, 1985.).



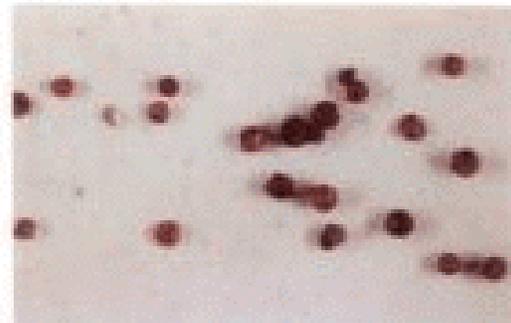
Nitrofoska



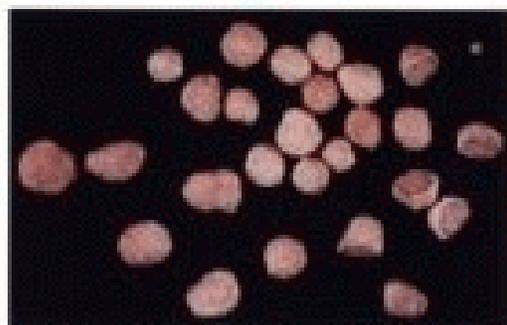
Urea



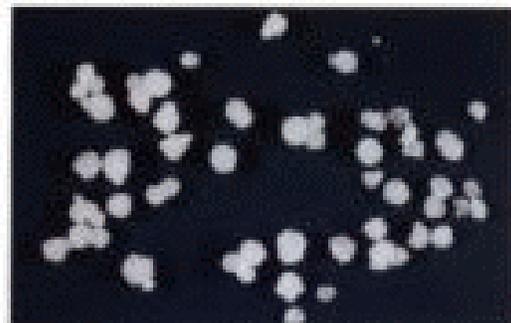
Nitrofoska + A. Húmicos



Urea + A. Húmicos

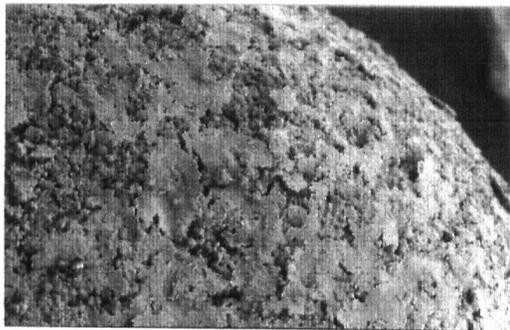


Nitrofoska + A. Alginico

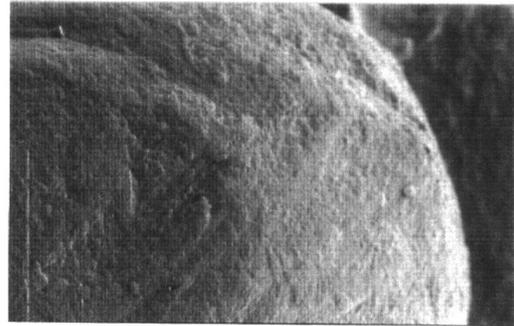


Urea + A. Alginico

Fotografía 1: Fertilizantes empleados en la experiencia.



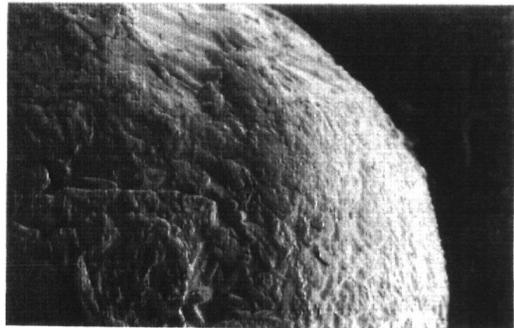
Nitrofoska



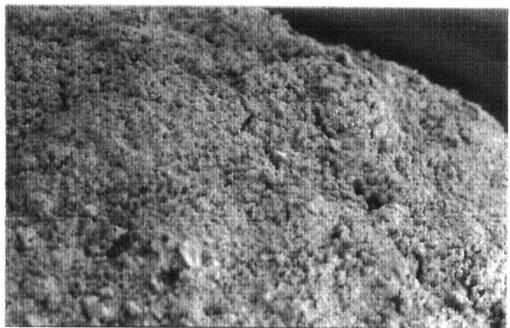
Urea



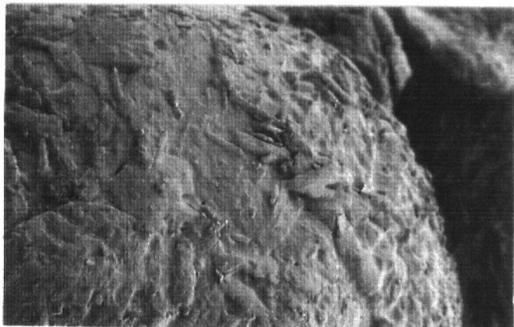
Nitrofoska + A. Húmicos



Urea + A. Húmicos



Nitrofoska + A. Algínico



Urea + A. Algínico

Fotografía 2: Detalle de la superficie de los fertilizantes, a 85 aumentos.

Se empleó en esta ocasión la sal sódica de ácidos húmicos comercializada por Aldrich Chemical Company, Inc. Se utilizó una cantidad de ácidos húmicos igual al 1% del peso de material a recubrir, y se disolvió en la mínima cantidad de agua, de esta forma el recubrimiento constituye el 1% del fertilizante obtenido.

Los fertilizantes empleados y el detalle de su superficie a 85 aumentos, se muestra en las fotografías 1 y 2.

III.2.2. ELABORACION.

III.2.2.1. APLICACION.

Las disoluciones de ácidos húmicos y ácido algínico, obtenidas de la forma expuesta en el apartado anterior, se agregaron a los fertilizantes Nitrofoska y urea en pequeñas dosis hasta que el recubrimiento obtenido se consideró satisfactorio.

En el caso de Nitrofoska, se observó que la adición de la disolución del material de recubrimiento producía hidratación del gránulo, perdiendo sus características de rigidez y dureza; con el fin de evitar este problema se aceleró el proceso de secado sometiendo el material a 60° durante algunos minutos. Tanto durante la adición de disolución, como en el proceso de secado, se evitó la formación de apelmazamientos.

III.2.2.2. PROCESO DE SECADO.

A este proceso se sometieron tanto el Nitrofoska como la urea, por lo que se debía tener en cuenta la posible pérdida que pudiera llevarse a cabo, en el

caso de la urea, como consecuencia de la volatilización.

Se comprobó que una cierta cantidad de urea (20.9742 g.) experimentó una pérdida de tan solo el 0.028% en peso cuando se expuso durante 25 h. 20 min. a la temperatura de 700° C.

III.2.2.3. DOSIFICACION.

La cantidad de cubriente agregada fue distinta según el material tratado:

* Con ácidos húmicos representa el 1% del peso de fertilizante recubierto. Se eligió esta cantidad por existir en el mercado un fertilizante mejorado con el 1% de sustancias húmicas (Umex-Band G 0-40-0, producido por EniChem Agricultura SpA.), y

* Con ácido algínico se agregó disolución tantas veces como fue necesario hasta conseguir un recubrimiento apreciable. En el caso de Nitrofoska se emplearon 27.5 ml. para recubrir 150 g., y con urea 18.5 ml. para 55 g; si se tiene en cuenta la composición de la disolución (350 ml. de agua destilada + 3.2 g. de KOH + 17.98 g. de ácido algínico) supone recubrimientos del 1.1% en peso para el Nitrofoska, y del 2% en peso para la urea.

III.3. EXPERIENCIA.

III.3.1. PRELIMINARES.

Se experimentó con ocho fertilizantes y cinco niveles de salinidad en el riego obtenidos por disolución de NaCl (Figura 8), que conduce a 40 tratamientos diferentes fertilizante-riego. El suelo se dispuso en tiestos de plástico de 4 kg. de capacidad, y se le adicionó el fertilizante en superficie. Cada tratamiento se preparó por triplicado, con el fin de tomar tres muestras equivalentes que conduzcan a valores medios más significativos, por lo que el total de tiestos empleado fue de 120.

Figura 8: Fertilizantes y riegos empleados.

FERTILIZANTES.	RIEGOS.
T = TESTIGO.	DESTILADA.
NP = NITROFOSKA PERMANENT.	2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
N = NITROFOSKA.	3500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
NAH = NITROFOSKA + ACIDOS HUMICOS.	4500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
NAA = NITROFOSKA + ACIDO ALGINICO.	7500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
U = UREA.	
UAH = UREA + ACIDOS HUMICOS.	
UAA = UREA + ACIDO ALGINICO.	

Estos 120 tiestos se dispusieron en el invernadero de investigación según la fotografía

3.



Fotografía 3: Disposición en el invernadero de los tiestos empleados en la experiencia.

III.3.2. DOSIFICACION DEL FERTILIZANTE.

Los fertilizantes se agregaron al suelo en dosis de 2000 Kg. N/Ha. Si se toma como densidad media del suelo 2600 Kg/m^3 , y una profundidad de 0.20 m., da como consecuencia una dosis de 0.385 g. N/Kg. suelo.

Teniendo en cuenta que Nitrofoska Permanent y Nitrofoska se componen del 15% de nitrógeno, la urea del 45.5%, y que cada tiesto contiene 4 Kg. de suelo, las dosis prácticas deben ser de 10.3 y 3.4 g./tiesto, que se distribuyeron en superficie.

III.3.3. RIEGOS.

La humedad se controló mediante un tensiómetro colocado en un tiesto testigo que se dispuso entre los de la experiencia (Fotografía 3).

La dosificación del riego fue tal que la humedad se mantuvo entre los límites de $1/2$ y $1/3$ de la capacidad de campo del suelo empleado, siendo ésta de 292.5 ml/Kg. de suelo. También se comprobó experimentalmente que la graduación del tensiómetro utilizado coincide aproximadamente con 14.3% de humedad para $1/3$ de la capacidad de campo, y con 46.6% de humedad para $1/2$.

III.3.3.1. AJUSTE DEL TENSÍOMETRO AL SUELO.

Para ello se dispuso el tensiómetro en un tiesto de idénticas características a los utilizados en la experiencia, y con 4 Kg. de suelo; se regó con una cierta cantidad de agua y a continuación se determinó, mediante pesada diferencial, el contenido en agua del suelo, expresándolo en porcentaje de la capacidad de campo. En cada ocasión se consignó además la lectura del aparato, que da lugar a la tabla III.

Los datos obtenidos se ajustaron a una recta que relaciona las lecturas medidas con el tensiómetro y la humedad real del suelo. El ajuste es aceptable y da lugar a los siguientes resultados:

Tabla III: Contenido de humedad del suelo, determinado por el tensiómetro y por pesada diferencial.

% humedad. (aparato)	% capacidad de campo. (pesada)
16	39
16	34
24	38
40	45
46	45
52	54
66	62
70	59
76	67
90	73

Regresión lineal:

$$y = 1.9 x - 48.4412;$$

$$(r^2 = 0.959).$$

Donde:

x: Humedad del suelo determinada por pesada, y expresada como % de la capacidad de campo, e

y: Lectura del tensiómetro.

Efectuando la interpolación de los valores 1/2 y 1/3 de la capacidad de campo:

x = 33% (1/3 de la capacidad de campo); y = 14.3%.

x = 50% (1/2 de la capacidad de campo); y = 46.6%.

III.4. MUESTREO.

III.4.1. TOMA DE MUESTRAS.

El proceso de toma de muestra se llevó a cabo extrayendo de cada tiesto una porción del perfil completo presente en cada caso. Una vez efectuado, se sometía el suelo restante a una pequeña labor, con el fin de evitar la existencia de canales preferentes por los que pudiera perderse los riegos posteriores.

III.4.2. MANIPULACION.

Todas las muestras así obtenidas se dejaban secar al aire 48 horas y a continuación se disgregaban y tamizaban a 2 mm. Partes iguales de cada una de las tres repeticiones se unieron y homogeneizaron con el fin de obtener una única muestra representativa de cada tratamiento, almacenándolas en bolsas de plástico.

III.4.3. EPOCA DE MUESTREO.

Se llevó a cabo cada dos semanas durante las primeras seis tomas (12 semanas), y cada cuatro semanas las restantes cinco tomas (20 semanas). Lo que da como consecuencia 11 tomas distribuidas durante 32 semanas según la forma descrita.

III.5. ANALISIS DE LAS MUESTRAS.

III.5.1. DESCRIPCION DE LA METODOLOGIA E.U.F. (ELECTROULTRAFILTRACION).

III.5.1.1. BREVE DESARROLLO HISTORICO DEL METODO.

Esta metodología de extracción se conoce desde hace bastantes años, aunque la mayor evolución se ha llevado a cabo en los últimos tiempos.

Hace cien años ya se utilizaba la diálisis para separar los iones de los coloides, en base a un principio de difusión a través de una membrana semipermeable, resultando un proceso muy lento; por otro lado, también se empleaba una ultrafiltración separando los coloides en un filtro adecuado y lavando los iones a su través.

Más adelante, Morse y Pierce (1903) desarrollaron un método de electrodiálisis, consiguiendo acelerar el proceso; no obstante, su duración era todavía de 20-50 horas y conllevaba un importante descenso del pH.

Bechold sugirió en 1925 combinar la ultrafiltración con la electrodiálisis y denominó al método electroultrafiltración, donde se eliminaban rápidamente los iones de la célula del aparato y las variaciones del pH eran pequeñas.

Posteriormente el desarrollo fue muy lento

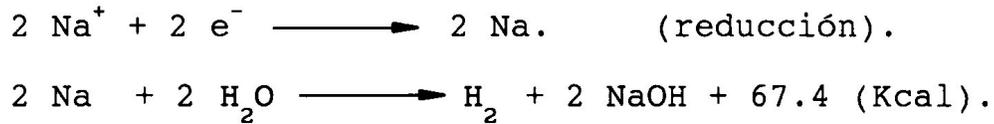
por la inexistencia de técnicas analíticas suficientemente sensibles, hasta que en 1966 Jung y Nemeth trabajan con un prototipo del modelo actual, y en 1978 Grimme evaluó la adsorción de nutrientes a voltaje constante utilizando la isoterma de Langmuir modificada. En la actualidad, con la incorporación de Autoanalizadores y Absorción Atómica a los equipos analíticos, el método E.U.F. ha cobrado su máximo desarrollo.

III.5.1.2. PRINCIPIO DEL METODO.

La utilidad de este método consiste en simular los procesos naturales que se desarrollan en el suelo mediante la aplicación de una diferencia de potencial, la cual produce una migración de las especies cargadas hacia su electrodo respectivo, y succión que acelera el proceso de filtración a través de una membrana de acetato de celulosa previamente humedecida. De esta forma es posible determinar en un corto espacio de tiempo las características de liberación de determinados nutrientes, a partir de un sustrato o fertilizante concretos, y permite el estudio de su cinética, previa aplicación de un modelo matemático a los valores obtenidos en cada fracción. Adicionalmente puede acompañarse el proceso descrito con un aumento de temperatura, usualmente a 80°C, que dará información sobre porciones menos lábiles del elemento estudiado (Figura 9).

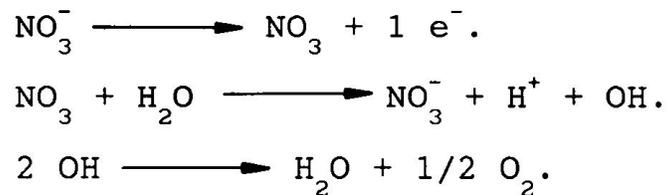
Cuando los iones alcanzan el electrodo al que migran, por la diferencia de potencial establecida, experimentan las siguientes reacciones:

a) En el caso de cationes, la reacción es análoga a la que se produce con el Na^+ :



El carácter exotérmico de la segunda reacción puede dar lugar, en el caso de elevadas concentraciones catiónicas, a un aumento involuntario de la temperatura de la célula.

b) Los aniones, por su parte, sufren un proceso análogo al que se describe para el NO_3^- :



En general, se observa que los cationes se recogen en forma de hidróxidos, y los aniones como ácidos.

Por otro lado, en caso de investigar el comportamiento de un determinado suelo, las partículas de arcilla existentes migran hacia el ánodo virtud a su carga negativa inherente. Una vez allí, son incapaces de atravesar la membrana filtrante y se produce un depósito que hace disminuir el flujo líquido a través de ella, lo que se puede relacionar con la cantidad de arcillas presente.

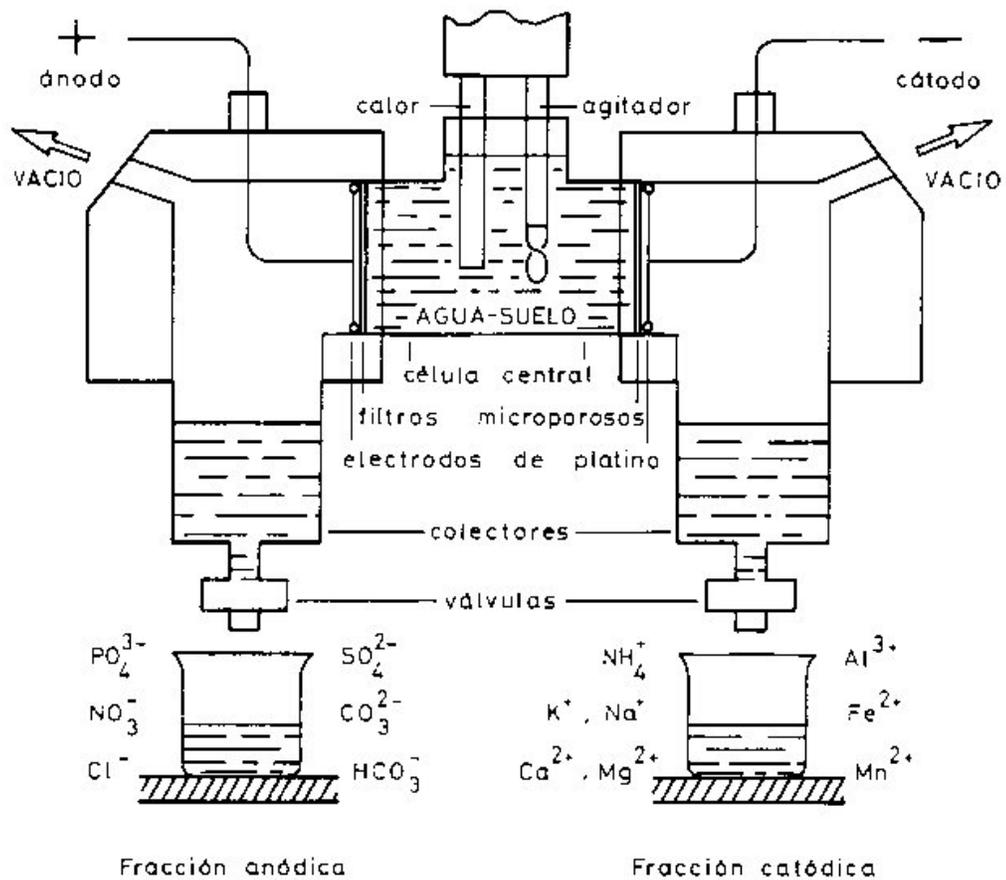


Figura 9: Esquema del sistema de electroultrafiltración.

Cada extracción E.U.F. depende de multitud de variables que, al optimizarlas según los objetivos perseguidos, dan lugar a una rutina de extracción que constituye el programa propiamente dicho.

III.5.1.3. VENTAJAS Y LIMITACIONES.

Por último, las características del método agrupan un cierto número de ventajas, desventajas y limitaciones; respecto a las primeras, las más relevantes

son:

- a) Utiliza como extractante agua, y no un compuesto químico ajeno a las condiciones reales del suelo,
- b) Extrae los aniones y cationes en forma de ácidos e hidróxidos respectivamente,
- c) Da información sobre intensidad, cantidad lábil y reserva de nutrientes en el suelo,
- d) Determina diversas fracciones de elementos de cambio y de diferente solubilidad, así como el ritmo de desorción de los elementos desde la fase sólida a la disolución del suelo,
- e) Proporciona un índice de los elementos fijados entre las láminas de arcilla, que se pueden incorporar al conjunto de nutrientes disponibles por la planta,
- f) Informa sobre el ritmo de mineralización y la labilidad del nitrógeno orgánico del suelo, o de un abono orgánico,
- g) Evalúa la eficacia de una fertilización, informando de la correcta dosificación de los fertilizantes,
- h) Determina la fracción realmente activa del coloide del suelo,
- i) Informa sobre la interacción suelo-plaguicidas,

j) Puede aplicarse al fraccionamiento de elementos en fertilizantes, determinando así su calidad,

k) Puede servir como método de referencia para comprobar la utilidad de una solución extractora convencional, para un tipo de suelo determinado, y

l) Se puede utilizar en la purificación de ácidos húmicos, liberándolos de los cationes que tengan retenidos.

Ya dentro del grupo de desventajas y limitaciones, las más importantes se citan a continuación:

m) Se debe simultanear con Autoanalizador y Absorción Atómica, debido al elevado número de muestras a analizar y la exactitud y precisión requerida,

n) Debido a que los cationes se obtienen en forma de hidróxidos, los metales como el Fe, Mn, Cu, Zn y Mg quedan depositados, en su mayor parte, en el filtro en forma de óxidos, por lo que se tiene tan solo información acerca de la cantidad global disponible de estos elementos, y no un fraccionamiento como en las demás especies, y

ñ) La salinidad del suelo provoca un exceso en la intensidad de la corriente que no permite la reproducibilidad; este hecho, no obstante, ya ha sido solventado en los aparatos de última generación.

III.5.2 PROGRAMA E.U.F. EMPLEADO.

En nuestra experiencia se han utilizado dos programas diferentes, según se destinara al seguimiento de las muestras de suelo, o a la comparación y estudio de la cinética de liberación de nutrientes a partir de los fertilizantes ensayados.

III.5.2.1. PROGRAMA EMPLEADO EN LAS MUESTRAS DE SUELO.

En cada extracción se utilizaron 3 g. de muestra sometidos a las siguientes etapas:

- I. Extracción de 30 min. a 200 V., 20°C y 15 mA.
- II. Extracción de 5 min. a 400 V., 80°C y 150 mA.

La etapa I corresponde a la porción de nutrientes lábil o moderadamente retenida, mientras que la II se puede asimilar a la fuertemente retenida.

Este mismo programa se empleó para extraer la arcilla contenida en el suelo ya que, como se ha explicado, sus cargas inherentes hacen que quede retenida en el filtro anódico y sea sencilla su separación del resto de la matriz del suelo.

III.5.2.2. PROGRAMA EMPLEADO EN LAS MUESTRAS DE FERTILIZANTES.

Se empleó una modificación del método propuesto por Díez et al. (1991); en él se someten 0.5 g. de fertilizante a las siguientes etapas:

I. Seis extracciones de 5 min. a 200 V., 20°C y 15 mA.

II. Dos extracciones de 5 min. a 400 V., 20°C y 150 mA.

En principio el método ha sido aplicado y optimizado a la evaluación de la cinética de liberación de nutrientes a partir de fertilizantes de liberación lenta del tipo recubierto. De esta forma, las primeras seis fracciones, correspondientes a la etapa I, dan información acerca del ritmo de liberación del nutriente a través de la capa de recubrimiento, mientras que la etapa II se encuentra relacionada con la estabilidad de la cubierta. Se observa, además, la ausencia de calentamiento en todo el proceso con el fin de asegurar la estabilidad de la cubierta empleada.

Una vez analizadas todas y cada una de las fracciones se representa gráficamente la cantidad de nutriente liberado (nitrógeno en nuestro caso), expresado en % referido a la cantidad inicialmente presente en los 0.5 g. de fertilizante, frente al tiempo. De esta forma se obtiene, en caso de tratarse de fertilizantes de liberación lenta del tipo recubierto, una primera parte, correspondiente

a la etapa I, que es próxima a la linealidad y ligeramente cóncava, de la que se extraen los parámetros cinéticos, y una segunda parte, que corresponde a la etapa II, de la que se obtiene información acerca de la eficacia de la cubierta empleada.

III.5.3. ANÁLISIS DE LOS EXTRACTOS.

Los extractos obtenidos de cada muestra, según el procedimiento descrito, fueron sometidos a análisis con el fin de determinar los niveles de Cl^- , N-NH_4^+ , N-NO_2^- y N-NO_3^- presentes en ellos.

III.5.3.1. CLORURO.

Fue determinado por el método de Mohr, que consiste en la valoración con AgNO_3 , en presencia de K_2CrO_4 como indicador, resultando un viraje de amarillo a rojizo (Rodier, 1981.).

III.5.3.2. N-AMONIO.

El ión amonio es susceptible de determinación colorimétrica a 640 nm., si se transforma en Azul de Indofenol por reacción con hipoclorito sódico y fenol en medio alcalino, y en presencia de nitroprusiato que actúa como catalizador (Rodier, 1981.).

III.5.3.3. N-NITRITO.

Para ello se empleó el método que consiste en la diazotación de la sulfanilamida en medio ácido y su copulación con la N-(1-naftil)-etilendiamina, lo que da lugar a un complejo coloreado púrpura susceptible de determinación colorimétrica a 543 nm. (Rodier, 1981.).

III.5.3.4. N-NITRATO:

En este caso se empleó la capacidad del ión nitrato para absorber radiación ultravioleta, empleando para ello las de 220 nm. y 275 nm. (Panreac, 1984.).

Todas las determinaciones colorimétricas se efectuaron con el aparato UV-VISIBLE RECORDING SPECTROPHOTOMETER UV-160 de Shimadzu.

III.5.4. ANALISIS DE LAS MUESTRAS SOLIDAS.

III.5.4.1. CONDUCTIVIDAD.

Se determinó en extractos 1:5 (suelo:agua), obtenidos mediante agitación durante 1 hora y posterior filtrado. La medida de la conductividad se efectuó con el aparato modelo CONDUCTIMETER 525 de Crison.

III.5.4.2. N-KJELDAHL.

Se empleó el método descrito por Etchevers (1987), que consiste en la determinación del amoníaco presente en la muestra después de la conversión del nitrógeno orgánico a nitrógeno amoniacal mediante una digestión ácida. Este N-Kjeldahl, por lo tanto, corresponde a la suma del N-orgánico y N-NH_4^+ contenidos en la muestra.

En nuestro caso la digestión se llevó a cabo en medio sulfúrico y en presencia del catalizador compuesto por: $\text{Se} + \text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$, en una manta calefactora provista de extractor de humos y temporizador (modelo BLOC DIGEST 12 de Selecta). La disolución resultante se sometió, previa alcalinización del medio, a destilación con arrastre de vapor del NH_3 producido en la digestión; el destilado obtenido se recogió sobre una disolución de ácido bórico con indicador mixto compuesto por rojo de metilo y verde de bromocresol, utilizando para ello un aparato modelo PRO-NITRO S-627 de Selecta. La disolución obtenida se valora por retroceso con HCl que hace virar de verde a rojo el indicador.

III.6. DETERMINACION DEL TIPO DE ARCILLA.

Con este propósito se sometió a Difracción de Rayos X la arcilla contenida en el suelo, que se aisló mediante el proceso E.U.F. Como paso previo se saturó con Mg^{++} a fin de obtener unos espaciados basales comparables con las tablas de que se dispone.

Los resultados que se obtienen de un primer análisis son los que se exponen en la tabla IV y en la figura 10. Su estudio, aunque a falta de comprobaciones posteriores, conduce a que entre las arcillas se cuenta con montmorillonitas y, posiblemente, con kaolinita.

La modificación que experimentan los espaciados basales por tratar la muestra con etilenglicol reafirma la existencia de montmorillonitas, aunque persiste la duda respecto a la kaolinita (Tabla IV y figura 11).

Tabla IV: Resultados de la Difracción de Rayos X aplicada a la arcilla (θ : Angulo de difracción y D: espaciado basal).

θ (Mg^{++})	D	θ (etilenglicol)	D	Arcilla
2.241	39.3921	3.876	22.7772	
5.660	15.6029	5.276	16.7348	Esmectita
6.176	14.2985			
8.920	9.9062	8.935	9.8895	Illita
12.456	7.1006	12.463	7.0965	¿Kaolinita?

Al someter la muestra a 550°C desaparece la

señal todavía sin asignar, por lo que debe atribuirse definitivamente a la kaolinita.

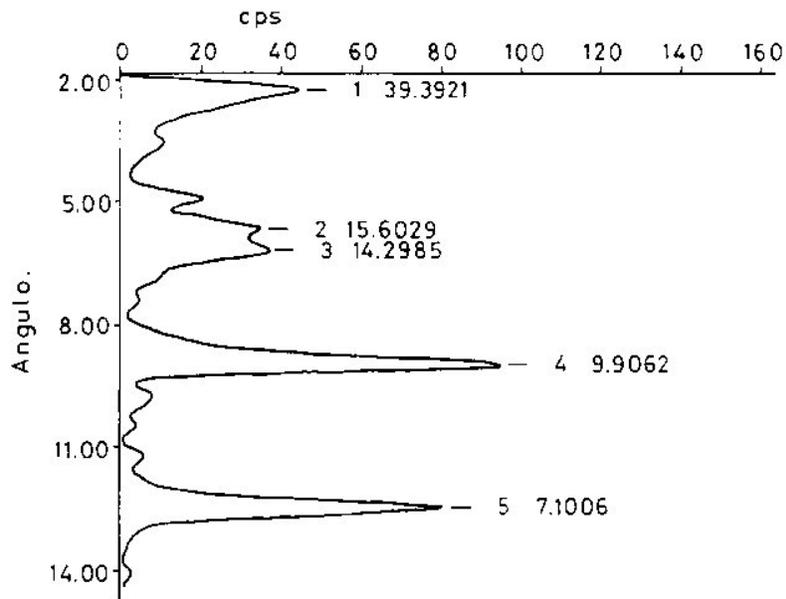


Figura 10: Espectro de Difracción de Rayos X de la arcilla saturada con Mg^{++} .

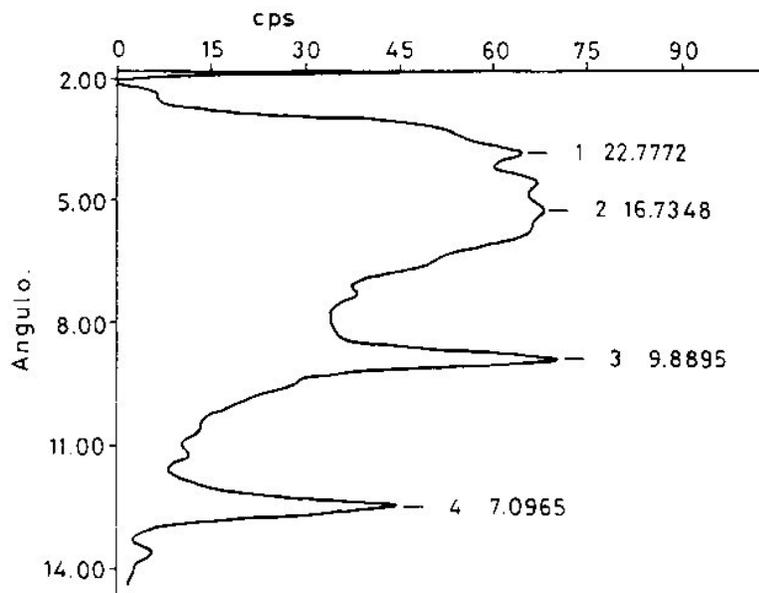


Figura 11: Espectro de Difracción de Rayos X de la arcilla saturada con Mg^{++} y tratada con etilenglicol.

III.7. CARACTERIZACION DEL SUELO.

El suelo empleado procede de la Vega Media del Vinalopó, en la provincia de Alicante, que en el momento de su recolección se encontraba en barbecho. Posee las siguientes características:

Arena		18 %	
Limo		48 %	
Arcilla		34 %	
Materia Orgánica		1.2%	
Carbonato total		40 %	
Caliza Activa		15.5 %	
Potasio	(NH ₄ Ac)	30.6	ppm.
Sodio	"	33	"
Magnesio	"	53.2	"
Calcio	"	1807.12	"
Nitrógeno Kjeldahl		962	"
Fósforo Asimilable (Burriel-Hernando)		7.02	"
pH: 7.3			
Conductividad (1:5)		1.082 mS/cm.	

Se trata de un suelo calizo con textura franco-arcillo-limosa. Su conductividad y los niveles de carbonato total y caliza activa son altos, muy bajos los de materia orgánica y fósforo asimilable, y normales el resto de valores.

III.8. ANALISIS ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS.

III.8.1. FUNDAMENTO TEORICO.

Puesto que estamos interesados en investigar la existencia o no de diferencias significativas producidas por la actuación de los factores riego y fertilizante, a través de las distintas mediciones de una serie de variables independientes, la técnica estadística que hemos utilizado en nuestro trabajo ha sido el Análisis Multivariante de la Varianza (MANOVA).

El análisis MANOVA no es más que una extensión de las técnicas clásicas del Análisis de la Varianza (ANOVA). Las hipótesis contrastadas con MANOVA son similares a las del análisis univariante, la diferencia reside en que el conjunto de medias de las variables independientes sustituye a las medias individuales utilizadas en ANOVA. Aunque podríamos haber realizado distintos análisis univariantes para cada una de las variables dependientes (conductividad, N-amonio, N-nitrito y N-nitrato), éstos ignorarían la relación existente entre cada una de estas variables, y en consecuencia nos podrían conducir a resultados erróneos desde un punto de vista estadístico y práctico.

El Análisis Multivariante de la Varianza lo hemos realizado en dos etapas. En la primera de ellas hemos contrastado la hipótesis general sobre la igualdad del

vector de medias para los distintos factores que definen el modelo. Si este análisis es significativo, entonces pasamos a una segunda etapa que consistirá en intentar explicar las diferencias existentes entre los distintos grupos.

En el caso más general del MANOVA con dos factores el modelo lineal que se postula viene dado por:

$$Y_{\alpha rci} = \mu_{\alpha} + \Pi_{\alpha r} + \beta_{\alpha c} + \nu_{\alpha rc} + e_{\alpha rci}.$$

Según este modelo las predicciones están basadas en la suma de cuatro componentes:

μ_{α} : media general para la variable α de las distintas poblaciones,

$\Pi_{\alpha r}$: es el efecto del tratamiento r sobre la variable dependiente α ,

$\beta_{\alpha c}$: representa el efecto del tratamiento c del segundo factor sobre la misma variable dependiente,

$\nu_{\alpha rc}$: corresponde al efecto producido por la interacción entre los tratamientos r y c del primer y segundo factor respectivamente, y

$e_{\alpha rci}$: es el error experimental, el cual se supone distribuido normal e independientemente con media cero y varianza constante.

Evidentemente, antes de aplicar el modelo hemos comprobado la normalidad y homocedasticidad de los datos, recurriendo para ello a los análisis multivariantes de Cochran y M-Box, y a los univariantes de Box. Dada la

gran cantidad de información que obtenemos con estos análisis previos, y al poco interés que conllevan en nuestro estudio, nos limitamos simplemente a reseñarlos y no acompañamos los resultados extraídos.

Puesto que del conjunto de variables independientes hay algunas que en realidad son dependientes de las otras (N-mineral, N-orgánico y N-total), cuando estudiemos estas variables cuasi-dependientes recurriremos a un nuevo tipo de análisis estadístico más apropiado para estos casos. Este nuevo método estadístico es el Análisis Multivariante de la Covarianza (MANCOVA), cuya estructura es análoga al MANOVA, pero teniendo en cuenta en su modelo lineal general la «dependencia» entre ciertas variables independientes respecto del resto, aprovechando de esta manera la información proporcionada por esta relación.

III.8.2. APLICACION A LOS RESULTADOS.

Los valores obtenidos por los diferentes análisis se agrupan mediante uno, o dos, de los tres factores que intervienen: fertilizante, riego y toma; de esta forma se puede desarrollar el análisis según una de las cuatro posibilidades siguientes:

I. Agrupar según las distintas categorías de los factores riego y toma, por lo que se obtienen 55 grupos de siete valores cada uno,

II. Agrupar según las diversas categorías de los factores

fertilizante y toma, por lo que se obtienen 77 grupos de cinco valores cada uno,

III. Agrupar según las distintas categorías de los factores riego y fertilizante, por lo que se obtienen 35 grupos de once valores cada uno, y

IV. Agrupar según las diversas categorías de un solo factor, por lo que se obtienen 5, 7 u 11 grupos, dependiendo de que se trate de riego, fertilizante o toma respectivamente.

Las diferencias entre los grupos se ponen de manifiesto mediante un análisis estadístico distinto según la variable estudiada:

a) Cuando se trata de las variables: conductividad, N-amonio, N-nitrito y N-nitrato se utilizó un Análisis Multivariante de la Varianza (MANOVA) en forma multifactorial de factores simples, y unifactorial.

b) Si se estudian las covariables: N-mineral (NMIN), N-orgánico (NORG) y N-total (NTOTAL) se emplea el Análisis Multivariante de la Covarianza (MANCOVA) en forma multifactorial de factores simples, y unifactorial, siendo las variables aquellas de las que se obtienen las primeras, esto es:

$$NMIN = N-NH_4^+ + N-NO_2^- + N-NO_3^- .$$

$$NORG = NK - N-NH_4^+ . \quad (NK = N-Kjeldahl).$$

$$NTOTAL = NMIN + NORG = N-NO_3^- + NK.$$

El estudio descrito se llevó a cabo mediante

el programa 4V del paquete estadístico BMDP (cuyos programas de control figuran en los apéndices I, II, III y IV), mientras que las gráficas que lo ilustran se construyeron con ayuda del programa STATGRAPHICS. En este último caso, la potencia del ordenador en que se encontraba instalado el programa, hizo que el análisis de los 77 grupos obtenidos con los factores fertilizante y toma fuera excesivo, por lo que solamente se pudo trabajar con las ocho primeras tomas, que son las únicas que figuran en la gráfica correspondiente.