

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA  
LA MOLINA**

**FACULTAD DE AGRONOMÍA**



**“ISOTERMAS DE SORCIÓN DEL SILICIO EN TRES SUELOS ÁCIDOS  
DEL TRÓPICO PERUANO”**

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE  
INGENIERO AGRÓNOMO**

**LUZ ANGÉLICA PALOMINO PACCUA**

**LIMA– PERÚ**

**2019**

---

**La UNALM es titular de los derechos patrimoniales de la presente tesis (Art. 24 -  
Reglamento de Propiedad Intelectual)**

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA LA MOLINA**  
**FACULTAD DE AGRONOMIA**

**“ISOTERMAS DE SORCIÓN DEL SILICIO EN TRES SUELOS  
ÁCIDOS DEL TRÓPICO PERUANO”**

**Presentada por:**  
**LUZ ANGÉLICA PALOMINO PACCUA**

**TESIS PARA OPTAR EL TITULO DE:**  
**INGENIERO AGRONOMO**

**Sustentada y Aprobada ante el siguiente jurado:**

\_\_\_\_\_  
**Dr. Raúl Blas Sevillano**  
**PRESIDENTE**

\_\_\_\_\_  
**Dr. Sady Javier García Bendezú**  
**ASESOR**

\_\_\_\_\_  
**Ing. Mg. Sc. Luis Tomassini Vidal**  
**MIEMBRO**

\_\_\_\_\_  
**Ing. Mg. Sc. Braulio La Torre Martínez**  
**MIEMBRO**

**Lima - Perú**  
**2019**

## **DEDICATORIA**

A Dios, por permitirme creerle, por su infinita paciencia y favor, por ser la fuente de fuerza, energía y ánimo en todo tiempo, y sobre todo en los momentos en que más débil he sido.

A mis padres Pedro y Sonia, por ser ejemplo de sabiduría, por enseñarme a crecer, por apoyarme y guiarme, por ser las bases que me ayudaron a llegar hasta aquí.

A mis incondicionales y ejemplares amigos Félix, Melisa y Dámaris, por su lealtad, confianza y dedicación en mi formación espiritual y personal

## **AGRADECIMIENTO**

Al Dr. Sady García Bendezú, por su paciencia y enseñanza.

A mi maestra Ruby Vega, por ser ejemplo de que con dedicación y esfuerzo las metas se logran.  
Por sus incondicionales enseñanzas, tanto personales como profesionales.

A Wendy y Katherine, amigas y colaboradoras en el desarrollo de la tesis.

Al Círculo de Investigación en Suelos (CIS) por marcar las bases de mi orientación al estudio de la ciencia del suelo.

Al Departamento Académico de Suelos y al Laboratorio de Análisis de Suelos, Plantas, Aguas y Fertilizantes de la UNALM.

Al Programa Nacional de Innovación para la Competitividad y Productividad (Innovate Perú) por financiar parte de la presente investigación mediante el proyecto: Tecnologías de modificación de fuentes de silicio (Si) para fabricación de fertilizante con alto contenido en Si bio-disponibles (SiA) para mejorar la productividad de las cosechas agrícolas entre un 15 a 35 por ciento y disminuir la aplicación de plaguicidas. PIPEI-8-P-069-238-14 – Innovate Perú.

## ÍNDICE GENERAL

<b>I.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>II.</b>	<b>REVISIÓN DE LITERATURA</b> .....	<b>3</b>
2.1.	Acidez del suelo.....	3
2.1.1.	Origen de la acidez del suelo.....	3
2.1.2.	Tipos de acidez en el suelo .....	3
2.2.	Silicio en la planta.....	5
2.2.1.	Efectos benéficos del silicio .....	5
2.3.	Silicio en el suelo.....	6
2.3.1.	Silicio en la fase sólida del suelo.....	6
2.3.2.	Silicio en la solución del suelo .....	6
2.3.3.	Interacción silicio-fósforo.....	8
2.3.4.	Interacción silicio-aluminio.....	8
2.3.5.	Interacción silicio- otros cationes del suelo.....	8
2.4.	Fertilización silicatada .....	9
2.5.	Sorción de silicio en el suelo .....	9
2.5.1.	Absorción .....	10
2.5.2.	Adsorción .....	10
2.5.3.	Precipitación superficial .....	10
2.5.4.	Polimerización.....	11
2.6.	Factores que influyen la sorción de silicio en el suelo.....	11
2.6.1.	Naturaleza de materiales del suelo .....	11
2.6.2.	Materia orgánica.....	12
2.6.3.	Tiempo de contacto entre el sorbato y el sorbente .....	12

2.6.4.	Concentración del sorbato .....	12
2.6.5.	pH del suelo .....	13
2.7.	Análisis de silicio soluble en el suelo .....	13
2.8.	Isotermas de sorción .....	14
2.8.1.	Tipos de isotermas .....	14
2.8.2.	Isoterma de Langmuir.....	15
2.8.3.	Isoterma de Freundlich .....	16
2.8.4.	Experiencias del uso de isotermas de sorción de silicio en el suelo.....	17
<b>III.</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>18</b>
3.1.	Lugar de ejecución y duración.....	18
3.2.	Suelos experimentales.....	18
3.2.1.	Muestreo de suelos .....	18
3.2.2.	Caracterización de suelos .....	19
3.3.	Metodología .....	21
3.3.1.	Fase de incubación.....	22
3.3.2.	Determinación de silicio en equilibrio ( $C_e$ ).....	23
3.3.3.	Cálculos .....	24
3.4.	Tratamientos .....	25
3.5.	Parámetros de evaluación .....	26
3.6.	Análisis estadístico .....	26
3.6.1.	Diseño experimental .....	26
<b>IV.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>28</b>
4.1.	Caracterización de los suelos .....	28
4.2.	Tiempo de equilibrio de sorción de silicio.....	28
4.3.	Sorción de silicio .....	31

4.6. Isotermas de Langmuir y de Freundlich .....	39
<b>V. CONCLUSIONES .....</b>	<b>42</b>
<b>VI. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>43</b>
<b>VII. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>44</b>
<b>VIII. ANEXOS .....</b>	<b>50</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Adsorción de $H_4SiO_4$ sobre la superficie de un oxido-hidróxido de Fe .....	11
Figura 2. Mapa de ubicación de los suelos evaluados .....	19
Figura 3. Fase de incubación.. .....	23
Figura 4. Fase de desarrollo de color.....	24
Figura 5. Isoterma de sorción de silicio “observado” ( $q_0$ ) vs silicio “estimado” ( $q$ ) del suelo del caserío La Divisoria. ....	36
Figura 6. Isoterma de sorción de silicio “observado” ( $q_0$ ) vs silicio “estimado” ( $q$ ) del suelo del caserío San Isidro. ....	37
Figura 7. Isoterma de sorción de silicio “observado” ( $q_0$ ) vs silicio “estimado” ( $q$ ) del suelo del caserío Río Frío. ....	38



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Análisis de caracterización de los suelos evaluados a los 20 cm de profundidad.	20
Tabla 2: Sorción de silicio “observado” ( $q_0$ ) de los suelos después de 2, 24 y 48 horas de agitación .....	30
Tabla 3: Sorción de silicio observado ( $q_0$ ) a partir de dosis crecientes de silicio añadido a los suelos de La Divisoria, Río Frío y San Isidro .....	35
Tabla 4: Ecuaciones de regresión y coeficientes derivados de las isothermas de Langmuir y de Freundlich .....	41

## ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Base de datos de la sorción de silicio en los suelos de los caseríos La Divisoria, Río Frío y San Isidro. ....	50
Anexo 2. Base de datos de la sorción de silicio estimado (q) por el modelo de Langmuir en los suelos de los caseríos La Divisoria, Río Frío y San Isidro. ....	53
Anexo 3. Base de datos para la determinación de la sorción de silicio estimado (q) por el modelo de Freundlich en los suelos de los caseríos La Divisoria, Río Frío y San Isidro. ..	54

## RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue determinar la capacidad de sorción de silicio, bajo dosis crecientes de ácido monosilícico  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , de tres suelos ácidos procedentes de la provincia de Leoncio Prado (Huánuco, Perú), a través de las isothermas de Langmuir y de Freundlich. Inicialmente se determinó el tiempo de equilibrio de la sorción (tiempo óptimo de agitación); el cual fue de 24 horas. Dosis crecientes de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (5, 10, 15, 20, 25, 50, 70 y 90  $\text{mg Si L}^{-1}$ ) fueron añadidas a un 1g de suelo en tubos de centrífuga y se agitaron por 24 horas a 150 rpm. La concentración de silicio en forma de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  en el sobrenadante ( $C_e$ ) de cada tubo después de la agitación se determinó por colorimetría. La sorción de silicio por el suelo se calculó como la diferencia entre el silicio inicialmente añadido, y la obtenida en el equilibrio ( $C_e$ ). Los modelos de Langmuir y de Freundlich se ajustaron a los datos de sorción. Se empleó un DCA con tres repeticiones para cada suelo. A la dosis más alta de Si, los suelos de pH 4.2 y 4.6 sorbieron menos, pero con mayor energía de enlace, describiendo isothermas tipo L mejor descritas por el modelo de Langmuir ( $R= 0.97$  para ambos). El suelo de pH 3.8, con mayores valores de  $\text{Al}^{3+}$ , MO y CIC, sorbió más que los otros suelos, pero con menor energía de enlace, mostrando una isoterma de tipo S mejor descrita por el modelo de Freundlich ( $R= 0.99$ ).

## PALABRAS CLAVE

*Silicio; sorción; isoterma de Freundlich; isoterma de Langmuir*

## **ABSTRACT**

The objective of this work was to determine the capacity of silicon sorption, under increasing doses of monosilicic acid  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , from three acid soils from the province of Leoncio Prado (Huánuco, Perú), through the isotherms of Langmuir and Freundlich. Initially, the equilibrium time of the sorption was determined (optimal agitation time); which was 24 hours. Increasing doses of  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (5, 10, 15, 20, 25, 50, 70 and 90  $\text{mg Si L}^{-1}$ ) were added to 1g of soil in centrifuge tubes and stirred for 24 hours at 150 rpm. The concentration of silicon in the form of  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  in the supernatant ( $C_e$ ) of each tube after stirring was determined by colorimetry. The sorption of silicon in the soil was calculated as the difference between initially added silicon and that obtained in equilibrium ( $C_e$ ). The Langmuir and Freundlich models were adjusted to the sorption data. A DCA was used with three repetitions for each soil. At the highest dose of Si, the soils of pH 4.2 and 4.6 sipped less, but with greater binding energy, describing type L isotherms best described by the Langmuir model ( $R = 0.97$  for both). The pH 3.8 soil, with higher values of  $\text{Al}^{3+}$ , MO and CIC, sipped more than the other soils, but with lower binding energy, showing an S-type isotherm better described by the Freundlich model ( $R = 0.99$ ).

## **KEY WORDS**

*Silicon; sorption; Langmuir isotherm; Freundlich isotherm*

## I. INTRODUCCIÓN

El silicio es considerado como un elemento cuasi-esencial para las plantas, y su aplicación a los suelos agrícolas ha demostrado tener un efecto positivo sobre el crecimiento de las plantas, incrementando los rendimientos sobre todo bajo condiciones de estrés. El ácido monosilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) es la forma disponible para las plantas (Jones & Handreck, 1967), sin embargo, los altos rendimientos reportados a partir de la aplicación de fertilizantes silicatados al suelo no han tenido que ver directamente con la absorción del elemento, sino con el incremento de la disponibilidad del P. Los fertilizantes silicatados han tendido a incrementar el pH de la solución del suelo, favoreciendo la disociación del ácido monosilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) en iones silicato ( $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ), para adsorberse en los sitios ocupados por el ion fosfato, desplazándolos a la solución para ser disponibles por las plantas (Roy et al., 1971; Lee & Kim, 2007). Sin embargo, en condiciones ácidas y bajo la aplicación de fuentes solubles como el ácido monosilícico, que no tienden a incrementar el pH de la solución, la disminución de silicio soluble ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) puede estar predominantemente sujeta a otros procesos de sorción, distinto a los de adsorción, los cuales, no necesariamente repercutan en efectos benéficos como el de mejorar la disponibilidad del fósforo.

Si bien, el incremento de la adsorción de silicio ocurre con el incremento del pH, la forma adsorbida son los iones silicato ( $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ). En la solución de suelos ácidos, la forma predominante de silicio soluble es el ácido monosilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ), cuya molécula neutra se encuentra ligeramente adsorbida (Jones & Handreck, 1967; Dietzel 2000). Sin embargo, hay estudios que reportan otros mecanismos de sorción de ácido monosilícico en estos medios, los mismos que provocan considerables disminuciones de silicio soluble ante aplicaciones externas. La sorción tiene que ver con la transferencia de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  desde la fase de solución a la fase sólida a través de varios mecanismos tales como la adsorción, precipitación superficial, acomplejación y polimerización (Apak, 2002). Ma & Takahashi (2002), en el intento por discriminar la forma de adsorción de silicio en el suelo (ion silicato o ácido monosilícico), incorporaron ácido monosilícico a un suelo ácido e indicaron que existe ácido monosilícico

capaz de adsorberse, pero en menor medida. Dietzel (2000), en el mismo trabajo donde determinó que el ácido monosilícico se encuentra ligeramente adsorbido en suelos ácidos, también reportó procesos de polimerización de silicio. Similarmente, en dos suelos forestales ácidos de Europa se reportó el 20 por ciento de ácido monosilícico polimerizado (Wonisch et al., 2008). Además, Dietzel (2002) señaló la estabilidad de los polímeros de silicio a pH ácidos, respaldando los reportes anteriores. Datnoff et al., (2001) indicó procesos de acomplejación del silicio con metales pesados y compuestos orgánicos propios de suelos ácidos. Estas consideraciones sugieren estudiar las distintas formas posibles de sorción que tienden a minimizar el ácido monosilícico ( $H_4SiO_4$ ) en los suelos ácidos. Para evaluar la capacidad de sorción del silicio en los suelos se han diseñado numerosos métodos, principalmente aquellos que se basan en el uso de isotermas, entre ellos figuran las isotermas de sorción de Langmuir y de Freundlich. Los resultados en cuanto a su eficiencia son muy variados, radican sus diferencias en los tipos de suelos, tiempos de agitación, tipo de reactivos, etc. Algunos indicaron un mejor ajuste de sorción utilizando la ecuación de Freundlich (McKeague & Cline, 1963; Huang et al., 2006; Lee & Kim, 2007), otros con la de Langmuir (Tan, 1982), mientras que los datos de Yu & Li (1999) se explicaron mejor con la ecuación de Langmuir, Freundlich o Temkin, aunque la ecuación de Langmuir se aproximaba mejor.

En la presente investigación proponemos que las aplicaciones crecientes de  $H_4SiO_4$  (no de silicatos) a suelos de reacción ácida están influenciadas por la sorción, las cuales pueden ser explicadas por los modelos de Langmuir y de Freundlich. El estudio tiene como objetivo general determinar la capacidad de sorción de silicio, bajo dosis crecientes de  $H_4SiO_4$ , de tres suelos ácidos procedentes de la provincia de Leoncio Prado (Huánuco, Perú), a través de las isotermas de Langmuir y de Freundlich. Los objetivos específicos son:

- Determinar el efecto del tiempo de agitación sobre la máxima capacidad de sorción de silicio para el ajuste de las isotermas en los tres suelos ácidos procedentes de la provincia de Leoncio Prado (Huánuco, Perú).
- Evaluar el efecto de la concentración de silicio sobre la capacidad de sorción a través de los tipos de curvas de sorción del  $H_4SiO_4$  en los tres suelos.
- Determinar los parámetros de las isotermas de Langmuir y de Freundlich.

## **II. REVISIÓN DE LITERATURA**

### **2.1. Acidez del suelo**

La acidificación del suelo es un proceso espontáneo que se da durante la pedogénesis, en el cual se desarrolla una continua meteorización química, con la consiguiente pérdida de cationes alcalinos y alcalinos térreos ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), e incremento constante de cationes metálicos ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) que pueden sufrir hidrólisis ácida (Zapata, 2004). Se espera que estos suelos contengan grandes cantidades de aluminio, óxidos de hierro y deficiencia de silicio.

#### **2.1.1. Origen de la acidez del suelo**

La acidificación de los suelos es un proceso natural en la formación del suelo, que alcanza su máxima expresión en las regiones húmedas donde la lluvia es suficiente para lixiviar a fondo el perfil del suelo.

Además de la acidez natural generada, en el cual se da lugar al desarrollo de los bosques, existe otra que con el tiempo se ha intensificado generando ciertos desbalances, ésta es la inducida por el hombre (Brady, 2008).

La fertilización de cultivos también produce acidez sustancial en el suelo (Bohn, 2002). El uso continuo de fertilizantes de amoníaco puede provocar condiciones ácidas mediante el proceso de nitrificación por los microorganismos.

#### **2.1.2. Tipos de acidez en el suelo**

En los suelos se distinguen la acidez actual y la acidez total o potencial. La primera se expresa por la concentración de iones  $H^+$  actualmente disociados en la solución suelo y se expresa por el pH. La segunda corresponde a los iones  $H^+$  de cambio adsorbidos (o al  $Al^{3+}$  que libera iones  $H^+$ ) que se disocian progresivamente en la solución suelo (Zavaleta, 1992). Brady (2008) clasifica a la acidez del suelo de la siguiente manera:

- Acidez activa, definida por la actividad del ion  $H^+$  en la solución suelo, representado por el  $H^+$  dissociado en la solución del suelo y proveniente de diferentes fuentes (Espinoza y Molina, 1999).
- Acidez cambiabile, también llamada acidez intercambiable. Es la acidez reemplazable y está asociado al  $Al^{3+}$  intercambiable y al ion  $H^+$  que están presentes en gran cantidad en el suelo ácido. (Espinoza & Molina, 1999).
- Acidez no intercambiable, también llamado acidez residual. Es generalmente asociado con los iones hidrógeno y aluminio; incluyendo iones de hidróxido de aluminio ( $AlOH^{2+}$ ) que están atados en forma no intercambiable por la materia orgánica y las arcillas.
- Acidez total, también llamada acidez potencial o titulable. Es la suma de la acidez intercambiable más la acidez no intercambiable. Para la mayoría de suelos la acidez total es la que se debe superar para elevar el pH de suelo hasta un valor dado, se puede definir como:  $Acidez\ total = acidez\ activa + acidez\ intercambiable + acidez\ residual$ .



## **2.2. Silicio en la planta**

En promedio las plantas absorben entre 50 a 200 kg Si ha<sup>-1</sup> (Matichenkov et al., 2000). El silicio es rápidamente tomado por las raíces (Mitani & Ma, 2005) y transportado vía apoplasto hacia el xilema y luego a la parte aérea, donde se concentra en fracciones importantes. Se encuentra en un rango de 0.1 - 10 por ciento en base seca, pudiendo variar ampliamente entre especies, de las cuales las gramíneas y ciperáceas presentan alta acumulación de este elemento. Especies de cucurbitáceas, urticáceas y commelináceas presentan una acumulación intermedia, y otras especies tienen baja acumulación.

Se han sugerido tres formas de absorción de Si: activa, pasiva y restrictiva. La forma de absorción depende de la especie de planta (Ma et al., 2001). Las plantas que lo absorben vía activa lo toman más rápido que el agua (p.e. arroz con 7.3 por ciento de Si en peso seco); mientras que las de absorción pasiva lo toman a una velocidad similar a la del agua (p.e. pepino, 2.3 por ciento), y las de absorción restrictiva (p.e. tomate, 0.2 por ciento), tienden a excluir este elemento. Sin embargo, según Mitani & Ma, (2005), los mecanismos involucrados en los modos de absorción aún no están dilucidados.

### **2.2.1. Efectos benéficos del silicio**

#### **a. Silicio y el estrés biótico**

Las aplicaciones de silicio reducen la gravedad de enfermedades fúngicas tales como el tizón de la vaina del arroz, oídio de la cebada y el trigo. Previene el mildiú en plantas de pepino y melón (Miyake & Takahashi, 1982). La aplicación foliar de silicio produjo la inhibición del desarrollo de moho polvoriento sobre las hojas de pepino, melón y uva (Menzies et al., 1992).

#### **b. Silicio y el estrés abiótico**

La deposición de silicio en arroz aumenta el grosor de la pared del tallo y el tamaño del haz vascular (Shimoyama, 1958). Esta condición estimula la disminución de la transpiración y alivia el estrés hídrico. La transpiración de arroz disminuye al aumentar el contenido de Si en la solución del suelo (Ma et al., 1989).

### **2.3. Silicio en el suelo**

La mayoría de los suelos contienen cantidades considerables de Si, sin embargo, la presencia y dominancia de estos compuestos varían con la duración y la intensidad de los procesos de formación y evolución del suelo (Epstein, 1999). Según Kovda (1973), el contenido de Si en suelos arcillosos varía de 200 a 350 g kg<sup>-1</sup>, en tanto que en suelos arenosos varía de 450 a 480 g kg<sup>-1</sup>. La continua extracción de silicio por los cultivos, en especial las plantas acumuladoras del elemento, crea deficiencia de este nutriente.

La deficiencia del silicio ocurre más a menudo en regiones de alta pluviosidad, con bajos contenidos de bases y bajos pH tales como oxisoles y ultisoles. La precipitación frecuente en las regiones donde ocurren estos dos tipos de suelos puede causar altos grados de desgaste por la acción atmosférica de lixiviación y de desilificación.

Los suelos orgánicos (histosoles) son también deficientes en silicio asimilable a las plantas debido al mayor contenido de materia orgánica (> 80 por ciento) y el contenido relativamente bajo de minerales. Los entisoles que tienen un alto contenido de arena de cuarzo (SiO<sub>2</sub>) también presentan bajos niveles de silicio asimilable.

#### **2.3.1. Silicio en la fase sólida del suelo**

El Si se encuentra en diferentes formas distribuido en la fase sólida y líquida del suelo. En la fase sólida están los compuestos cristalinos y los amorfos, los primeros están representados por los minerales primarios (feldespatos plagioclasa, feldespatos ortoclasa, cuarzo) y secundarios (caolinita, vermiculita, esmectita, micas, illita), y los amorfos por la sílica-amorfa, resultante de la polimerización y precipitación de altas cantidades de Si en la solución (abiogénico), y fitolitos originados a partir de la hojarasca junto a los residuos de microorganismos ricos en Si (biogénico) (Matichenkov & Bocharnikova, 2001).

#### **2.3.2. Silicio en la solución del suelo**

Los minerales primarios y secundarios son las fuentes principales de formas solubles de Si. Sin embargo, los compuestos amorfos biogénicos son más fáciles de disolver en la solución del suelo debido a que por su tamaño fino exhiben una mayor superficie específica que los compuestos cristalinos. Los suelos ricos en minerales de Si difieren en la solubilidad y son influenciados por factores como el pH, tamaño de partícula, composición química, clima, planta, actividad microbiológica, entre otros (Lucas et al., 1993).

La solución del suelo está provista de compuestos de Si solubles y débilmente adsorbidos. Hay tres grupos principales de estos compuestos; el ácido monosilícico, el ácido oligomérico o polisilícico (Matichenkov & Snyder, 1996) y los compuestos órgano-silícicos (Matichenkov & Bocharnikova, 2001). Otras investigaciones han demostrado que los complejos de silicio con metales pesados de Al y Fe también están presentes en la mayoría de las soluciones del suelo y en las aguas naturales. Las formas presentes del ácido monosilícico son dos: ortosilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ), forma que predomina en las soluciones del suelo y que es asimilable por la planta; y metasilícico ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) que forma parte de minerales cristalinos. En suelos con pH ácido, el  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  se encuentra en su forma no disociada (Jones & Handreck, 1967). Cadenas de hasta diez átomos de silicio se clasifican como sílice oligomérica o de bajo peso molecular, mientras que los ácidos polisilícicos constan de un mayor grado de polimerización y son de alto peso molecular.

El  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  no cargado se encuentra en suelos comunes con valores de pH menores a 8 (Iler, 1979). El  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  se disocia en  $\text{H}^+ + \text{H}_3\text{SiO}_4^-$  a valores de pH por encima de 9 y se disocia en  $2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  a valores de pH por encima de 11. La formación de numerosas cadenas estabilizadas de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  se produce cuando la concentración del ácido monosilícico es alta y el pH es mayor a 9 (Knight & Kinrade, 2001). Sin embargo, en dos suelos forestales ácidos de Europa se reportó el 20 por ciento de ácido monosilícico polimerizado (Wonisch et al., 2008). Además, Dietzel (2002) señaló la estabilidad de polímeros de silicio a  $\text{pH} < 6$ .

Según Marschner (1995), la concentración del ácido monosilícico fluctúa entre 3.5 - 40 mg Si  $\text{L}^{-1}$ , mientras que Epstein (1999) indica un rango de 1.6 - 2.8 mg Si  $\text{L}^{-1}$ . Ambos autores reportan concentraciones que son comunes a algunos constituyentes inorgánicos, y en el caso del P lo sobrepasa. Concentraciones de Si mayores a 50.5 mg  $\text{L}^{-1}$  tienden a la polimerización para formar el ácido polisilícico.

El ácido polisilícico es químicamente inerte y básicamente actúa como un adsorbente formando partículas coloidales que se pueden polimerizar y luego formar complejos con otros compuestos inorgánicos, orgánicos o adsorberse sobre arcillas del suelo, de tal manera que influye en la agregación del suelo (Hodson & Evans, 1995). Matichenkov & Bocharnikova (2001) informaron un aumento en la capacidad de retención de agua de los suelos con texturas variables (de ligera a pesada) después de un mes de incubación con materiales ricos en silicio.

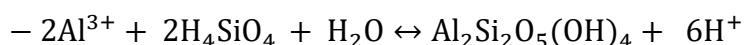
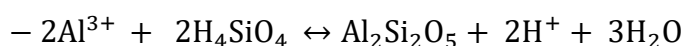
### 2.3.3. Interacción silicio-fósforo

Hall & Morrison (1906) sostienen que después de la fertilización silicatada, existe la posibilidad de que se den reacciones de intercambio entre los iones silicato y fosfato debido a la competencia entre el ion fosfato monovalente ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) y el ion silicato ( $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ) por sitios de adsorción sobre la superficie de arcillas y óxido e hidróxidos de Fe y Al. Los grupos  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OH}^{0.5-}$  y  $-\text{OH}^{0.5+}$  presentes en estas superficies pueden ser sustituidos por el ion fosfato o por el silicato. Estas reacciones de adsorción-desorción son reversibles y se constituyen en un mecanismo fundamental para mejorar la disponibilidad de P en los suelos.

La adición de una fuente de Si a cuatro suelos tropicales de Hawái redujo significativamente la adsorción de fósforo (Roy et al., 1971). En este caso, los investigadores reportaron que la cantidad de P requerida para alcanzar una concentración en la solución de  $0.2 \text{ mg P L}^{-1}$  fue menor cuando se aplicó el silicato de calcio, y este efecto estuvo en función de la capacidad de fijación de P del suelo, siendo más evidente en un Ultisol y Oxisol que en un Andisol. Sin embargo, Lee & Kim (2007) reportaron que la capacidad del silicato para competir con el fosfato es altamente dependiente del pH, pues el  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  se disocia débilmente por debajo de pH 9.7 en iones silicato, lo que limita su eficacia para competir con el ácido ortofosfato en el rango de pH de la mayoría de los suelos, y más aún en soluciones ácidas (pH 5).

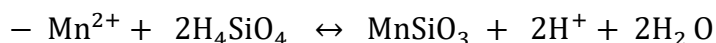
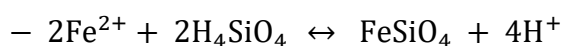
### 2.3.4. Interacción silicio-aluminio

Los mecanismos por los cuales el silicio reduce la toxicidad del Al se deben a que, ante la adición de algunas fuentes silicatadas, el silicio soluble reacciona con el Al móvil y produce aluminosilicatos poco solubles (Panov et al., 1982), según las siguientes ecuaciones:



### 2.3.5. Interacción silicio- otros cationes del suelo

El ácido monosilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) tiene un efecto inmovilizador sobre los cationes abundantes en los suelos ácidos. Casos específicos se observaron en el arroz al reducir las toxicidades de Fe y Mn (Ma & Takahashi, 2002), tal como se expresa a continuación:



Por otro lado, se ha propuesto que el  $H_4SiO_4$  se puede combinar con metales pesados como Cd, Pb, Zn, Hg, entre otros, para formar compuestos complejos insolubles (Schindler et al., 1976).

#### **2.4. Fertilización silicatada**

Los cultivos remueven del suelo entre 210-224 millones de Tn Si año<sup>-1</sup> (FAO, 1998). Esta condición, sumada a los intensos procesos de lixiviación y escorrentía generan una disminución del Si disponible, lo que se traduce en deficiencias para los cultivos, sobre todo en aquellas altamente demandantes, por ejemplo, arroz, caña de azúcar, cebada, maíz, palma, etc. Por ello, se recomienda la fertilización de todos los suelos, con excepción de los más jóvenes (Matichenkov & Bocharnikova, 2001).

Entre los fertilizantes silicatados más efectivos están los silicatos de calcio (wollastonita), silicatos de magnesio (serpentina, olivino), silicatos de sodio, escorias obtenidas de las industrias del acero y la producción de fósforo. Los silicatos de potasio son muy solubles, pero costosos, y normalmente se usan en soluciones hidropónicas. Entre otras fuentes de silicio se tiene a los silicatos de calcio hidratado, silicagel, sílice amorfa, termofosfatos y zeolitas.

Numerosos experimentos de campo bajo diferentes condiciones de clima y suelo y con varios cultivos, han demostrado claramente los beneficios de la aplicación de fertilizantes silicatados, por ejemplo, incrementos en el rendimiento de arroz entre un 54 - 56.6 por ciento en diversos lugares de China (Wang et al., 2001), aumento de eficiencia de los fertilizantes fosfatados debido a la transformación de fosfatos poco solubles en formas disponibles, aumento de la eficiencia de los fertilizantes potásicos, disminución de la toxicidad por  $Al^{3+}$ , entre otros.

#### **2.5. Sorción de silicio en el suelo**

La eliminación de un compuesto soluble de una fase de solución para retenerse en la fase sólida a menudo se identifica como un proceso de sorción. El mecanismo de retención particular que opera en un sistema de suelo para una sustancia dada puede ser bastante difícil de determinar. De esta forma, no se especifica ningún mecanismo en particular (adsorción, precipitación superficial, acomplejación y polimerización), porque no se conoce el proceso de retención específico (Apak, 2002). La adsorción es sin duda el más importante de los procesos físico-químicos responsables de la retención de sustancias inorgánicas y orgánicas en el ambiente del suelo (Essington, 2005).

### **2.5.1. Absorción**

En la absorción, una sustancia se difunde en el marco tridimensional interno de una estructura sólida, por ejemplo, las sustancias inorgánicas y orgánicas se pueden retener mediante el proceso de absorción en los coloides del suelo (Essington, 2005).

### **2.5.2. Adsorción**

La adsorción es un proceso superficial (física o química) que resulta en la acumulación de una sustancia disuelta (adsorbato) en la interface sólido-solución. Esta región interfacial incorpora el volumen de la solución del suelo que está bajo la influencia directa de la superficie sólida, y se conoce comúnmente como la interfase sólido – solución (Essington, 2005). Si las fuerzas responsables son de carácter físico, se le denomina fisorción. En caso de que las interacciones sean del tipo químico (existencia de transferencia electrónica en el proceso), se le llama quimisorción. El intercambio iónico es un caso de adsorción vinculado a la existencia de superficies internas de carga constante, por ejemplo, los espacios interlaminares de los minerales arcillosos que funcionan como microporos. Se reserva el término adsorción para los procesos que ocurren en las superficies de potencial constante, como de óxidos hidratados de Fe y Mn. Teniendo en cuenta la ligera disociación del ácido monosilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) en iones silicato, éste puede ser adsorbido específicamente por intercambio de ligandos en hierro (Fe) y aluminio (Al) de los óxidos/hidróxidos (Dietzel, 2002).

### **2.5.3. Precipitación superficial**

Es definido como la sorción de cationes metálicos sobre óxidos o aluminosilicatos, de tal manera que la estructura cristalina del mineral aumenta en volumen como resultado del crecimiento tridimensional de la estructura (Essington, 2005). Sucede cuando un ion metálico (adsorbato) reacciona, frecuentemente, con un anión ( $\text{OH}^-$ ) formando un compuesto insoluble, y luego este se deposita sobre la superficie del sorbente. Los iones silicatos pueden ser acomplejados por metales y compuestos orgánicos en la solución del suelo (Matichenkov & Bocharnikova, 2001).

#### 2.5.4. Polimerización

En cuanto a la polimerización de  $H_4SiO_4$ , Knight & Kinrade (2001) indicaron que se produce a concentraciones altas de ácido monosilícico y a pH mayor de 9, sin embargo, Dietzel (2002) indicó que la sílice polimérica en la superficie se estabiliza a  $pH < 6$ , por lo tanto podría esperarse la formación de polímeros de silicio en soluciones ácidas, donde una vez que se deposite en la superficie de un componente, una parte es unida a la superficie y la otra es descompuesta en monómeros a la solución.

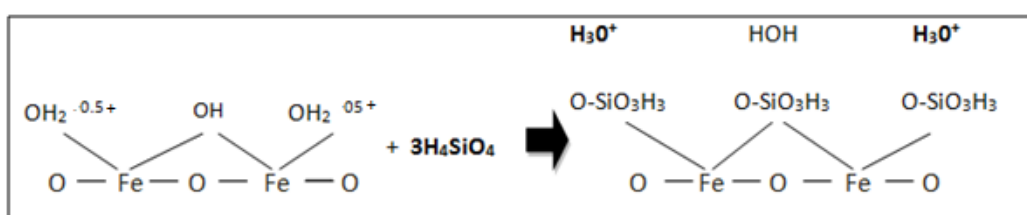
#### 2.6. Factores que influyen la sorción de silicio en el suelo

Los procesos de sorción-desorción que afectan la concentración de  $H_4SiO_4$  en la solución del suelo son dependientes de las propiedades fisicoquímicas del suelo, incluyendo la presencia de óxidos metálicos e hidróxidos, contenido y tipo de arcilla, materia orgánica, pH del suelo (regula la solubilidad y movilidad de Si) (Datnoff et. al., 2007).

##### 2.6.1. Naturaleza de materiales del suelo

El ácido monosilícico se disocia en iones silicato ligeramente por debajo de pH 9, por lo tanto, las fracciones de ácido silícico disueltas en la solución del suelo se adsorben sobre las partículas de arcilla y los hidróxidos de Fe y Al (Dietzel, 2000). El  $H_4SiO_4$  disociado en iones silicato puede ser adsorbido específicamente por intercambio de ligandos con hierro (Fe) y aluminio (Al) sobre óxidos/hidróxido (Dietzel, 2002), acompañado por metales y compuestos orgánicos en la solución del suelo (Matichenkov & Bocharnikova, 2001). McKeague & Cline (1963) demostraron que los hidróxidos de iones metálicos polivalentes recién precipitados fueron más eficaces en la adsorción de sílice soluble, mientras que óxidos de hierro y minerales de carbonato alcalino-térreos lo fueron moderadamente.

El grado de adsorción de silicio se rige por la presencia de aniones, tales como fosfatos que compiten por los sitios de adsorción, con el consiguiente efecto de la carga eléctrica de las superficies minerales (Barrow, 2006).



**Figura 1. Adsorción de  $H_4SiO_4$  sobre la superficie de un óxido-hidróxido de Fe.**  
Fuente: Datnoff et. al., 2007.

### **2.6.2. Materia orgánica**

El silicio rara vez interactúa con la materia orgánica disuelta, pero forma polímeros coloidales de silicio y aluminio (partículas de silicio suspendidas) en muchos valores de pH de la solución del suelo (Doucet et al., 2001).

Babu et al., (2016) reportó que el mayor contenido de materia orgánica aumentó la superficie total disponible, por lo tanto también incrementó la sorción de silicio. La relación entre el área de superficie del sólido y la eliminación de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  de la solución es consistente con los resultados de McKeague & Cline (1963), quienes demostraron que la sorción de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  aumenta con el área de superficie del sustrato.

### **2.6.3. Tiempo de contacto entre el sorbato y el sorbente**

El efecto del tiempo de agitación entre el suelo y las soluciones de silicio es un factor importante que influye en las características del proceso de sorción porque determina la distribución del adsorbato y adsorbente, estableciendo el tiempo de equilibrio de la sorción y describiendo su cinética. McKeague & Cline (1963), en un experimento para verificar el efecto de la agitación en la disolución de sílice a partir de suelos de texturas muy diferentes, revelaron que cuando los suelos se agitaron constantemente por doce días, las cantidades de silicio soluble fueron mayores que cuando las muestras fueron dejadas en reposo durante el mismo tiempo. Los análisis de los centrifugados revelaron que las sacudidas tenían un efecto marcado de abrasión sobre la disolución de sílice de los suelos de textura gruesa, pero poco sobre los de textura fina.

### **2.6.4. Concentración del sorbato**

Un aumento en la concentración de equilibrio mejora la capacidad de sorción de silicio en óxidos de hierro y óxido de aluminio. El exceso de ácido monosilícico da lugar a la polimerización y formación de precipitados sobre las superficies de óxidos de hierro y aluminio (Jones & Handreck, 1963). Los óxidos amorfos de manganeso y aluminio son los dos materiales que afectan la sorción de silicio en suelos ácidos. Ante el aumento de dosis silicio en la concentración de equilibrio, el óxido amorfo de aluminio tiende a desempeñar un papel más importante en la adsorción del elemento, mientras que el efecto del óxido amorfo de manganeso tiende a disminuir.



### **2.6.5. pH del suelo**

El pH del suelo regula la solubilidad y la movilidad del silicio. Los procesos de adsorción-desorción afectan la concentración de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  en la solución del suelo y son muy dependientes del pH del suelo (McKeague & Cline, 1963). Según Jones & Handreck (1967), la adsorción por los óxidos aumentó entre valores de pH 4 a 9, justo por debajo del  $\text{pK}_a = 9.7$  del ácido monosilícico, y la cantidad fue notablemente mayor cuando los óxidos metálicos en el suelo fueron de Al en lugar de Fe. Pero a medida que el pH se incrementó por encima de 10, la adsorción disminuyó. Según los autores, la especie adsorbida fue  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  en lugar de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , pero el hecho de que los óxidos de hierro y aluminio posean carga negativa a valores altos de pH refutó esta idea. Además, la adsorción de la sílice disuelta por otro suelo fue apreciable incluso a pH 4.8, situación en la que la relación de  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  a  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  sería de aproximadamente  $1:10^5$ . Por su lado, Dietzel (2002) indicó que el  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  es la forma de silicio adsorbida y que la adsorción a valores altos de pH se da por efecto de la reacción en la superficie de los adsorbentes.

Lee & Kim (2007) reportaron que la eficiencia de iones silicato ( $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ) para ocupar los sitios de adsorción del fosfato y liberarlo a la solución aumentó conforme el pH varió de 5 a 9. Por lo tanto, la capacidad del ion silicato ( $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ) para competir con el fosfato es altamente dependiente del pH, ya que el ácido monosilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) se disocia en iones silicato a medida que incrementa el pH de la solución, alcanzado su pico máximo a un pH de 9.7 ( $\text{pK}_a = 9.7$ ). En consecuencia, la eficacia del silicio para competir con el ácido ortofosfato en el rango de pH de la mayoría de los suelos es limitada, y más aún en soluciones ácidas.

### **2.7. Análisis de silicio soluble en el suelo**

Para la determinación de Si en forma de ácido ortosilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) se puede hacer uso de la espectrometría de absorción atómica (AAS) utilizando una llama de óxido nitroso-acetileno, o de la espectrometría de emisión de plasma inductivamente acoplado (ICP). Sin embargo, por el bajo costo en instrumentación y límite de detección se hace uso de la espectrofotometría de luz visible (colorimetría) (Snyder, 1991).

En la determinación colorimétrica se pueden emplear dos procedimientos; uno en el que se desarrolla el complejo amarillo del ácido silico-molibdico, preferido por su mayor sensibilidad puesto que lee hasta  $0.02 \text{ mg Si L}^{-1}$ , o el complejo azul del ácido silicomolibdoso.

## **2.8. Isotermas de sorción**

Las isotermas de sorción describen de manera conveniente y cuantitativa la sorción de solutos a temperatura y presión constante. Una isoterma de sorción muestra la cantidad de sorbato (solute) sorbido en función de su concentración de equilibrio. Su uso se considera razonable en la estimación de las cantidades de silicio solubles después de la aplicación de fuentes silicatadas al suelo.

Los modelos de sorción que tienen mayor aceptación entre los diferentes investigadores, particularmente en suelos, son los modelos de Langmuir y de Freundlich (Foseca, 2009; Malkoc, 2006), sin embargo, son también los más sencillos, dado que estos modelos no tienen en cuenta interacciones entre las especies sorbato-adsorbato que otros modelos sí consideran.

Varios estudios han investigado la sorción de silicatos en los suelos, ya sea en mezclas simples o binarias con fosfato. La mayoría de estos estudios se han centrado en la descripción de la sorción de aniones utilizando modelos matemáticos como los de Freundlich o de Langmuir (Huang et al., 2006). A pesar de que estos modelos son empíricos, han proporcionado un enfoque útil para las relaciones del modelo cantidad/intensidad de la sorción de silicato en diferentes suelos.

### **2.8.1. Tipos de isotermas**

La isoterma tipo L indica que el sorbato tiene una afinidad relativamente alta por la superficie del suelo a una baja cobertura superficial. Sin embargo, a medida que aumenta la cobertura, disminuye la afinidad del sorbato por el suelo. Este es el tipo más común de isoterma en la química del suelo. Un sorbato que tiene una afinidad muy alta por los componentes sólidos del suelo mostrará una isoterma de curva H. Esta isoterma es una versión extrema la curva isotérmica de tipo L y generalmente se interpreta para indicar la formación de complejos en la superficie interna (Essington, 2005).

La isoterma tipo S se caracteriza por tener pequeñas pendientes a bajas dosis del sorbato, pero que aumentan a medida que las dosis del sorbato incrementan. La adsorción de oligoelementos a menudo se describe mediante una isoterma de tipo S, particularmente en suelos con altas concentraciones de carbono orgánico disuelto. Este tipo de isoterma sugiere que la afinidad del suelo por el sorbato es menor que la de la solución acuosa cuando la concentración del sorbato en la solución es baja. Las curvas S también están asociadas con la sorción de compuestos orgánicos neutros. Inicialmente, la adsorción es baja porque el

ambiente iónico (cargado) de la superficie del suelo no es compatible con el carácter no iónico del compuesto orgánico. A medida que aumenta la concentración del sorbato y se fuerza una mayor cantidad del compuesto orgánico sobre la superficie del suelo, la superficie se estabiliza (esencialmente se vuelve no iónica). El compuesto orgánico es atraído a la superficie donde se autopolimeriza (Essington, 2005).

La curva C de la isoterma también se asocia comúnmente con la sorción de compuestos orgánicos no iónicos e hidrófobos. En este tipo de isoterma, la pendiente inicial permanece independiente de la cobertura de la superficie hasta alcanzar la máxima capacidad de sorción. Este tipo de comportamiento de sorción también se denomina partición constante, ya que la partición de un compuesto orgánico entre agua (una fase hidrófila) y una fase que no es miscible con agua (como n-octanol, una fase hidrófoba) mostrará un tipo C isoterma (Essington, 2005).

El objetivo de realizar un estudio isotérmico de sorción es obtener parámetros de sorción específicos que describan cuantitativamente la sorción en un ambiente específico. Se han usado varios modelos matemáticos para describir las isotermas de sorción. Los tres modelos de isotermas más comúnmente empleadas son las de Langmuir y la de Freundlich.

### 2.8.2. Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es el modelo de sorción más ampliamente utilizado para describir el equilibrio de una especie sobre una superficie (Zhang & Hou, 2008), y en términos prácticos, determina la máxima capacidad de sorción de una especie en la superficie de un sólido, en otras palabras, el modelo considera que la superficie del material sorbente es termodinámicamente homogénea, y por lo tanto, solamente una molécula del sorbato puede ser sorbida en un sitio de sorción, sin presentar interacción entre ellas (Liu & Liu, 2008). La ecuación de Langmuir aplicada al sistema de estudio se expresa como:

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x}kC_e}{(1 + q_{m\acute{a}x}C_e)} \dots \dots \dots \text{Ecuación 1}$$

Donde:

$q$  = Masa del sorbato por masa unitaria de sorbente ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

$C_e$  = Concentración de equilibrio del sorbato ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$k$  = Constante relacionada con la fuerza de enlace del sorbato con el sorbente.

$q_{\text{máx}}$  = Máxima capacidad de sorción ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

La linealización de la ecuación de Langmuir permite determinar los parámetros del modelo, donde al graficar  $C_e/q$  vs  $C_e$  se obtiene la pendiente de la recta ( $1/q_{\text{máx}}$ ) y la ordenada al origen  $1/kq_{\text{máx}}$ .

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{kq_{\text{máx}}} + \frac{C_e}{q_{\text{máx}}} \dots \dots \dots \text{Ecuación 2}$$

### 2.8.3. Isoterma de Freundlich

La ecuación de Freundlich es una isoterma empírica cuyo cumplimiento implica que la superficie no alcanza un recubrimiento máximo y que la energía de sorción decrece exponencialmente al aumentar la superficie cubierta. Si los datos no concuerdan con la ecuación de Langmuir, con frecuencia se puede emplear la ecuación menos rigurosa de Freundlich, quien encontró que los datos de sorción de muchas soluciones diluidas se podrían adaptar a una ecuación de la forma:

$$q = aC_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots \text{Ecuación 3}$$

Donde:

$q$  = Masa del sorbato por masa unitaria de sorbente ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

$C_e$  = Concentración de equilibrio del sorbato ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$a$  y  $n$  son constantes empíricas.

La forma lineal de la ecuación de Freundlich es la siguiente:

$$\text{Log}(q) = \frac{1}{n} \text{log}C_e + \text{log}a \dots \dots \dots \text{Ecuación 4}$$

#### **2.8.4. Experiencias del uso de isotermas de sorción de silicio en el suelo**

Los experimentos de sorción de silicio en el suelo han generado una serie de resultados contradictorios en cuanto al grado de ajuste de los modelos a los datos experimentales (observados) de sorción. McKeague & Cline (1963), durante su trabajo de investigación determinaron isotermas de sorción de silicio que obedecen a la ecuación de Freundlich. Posteriores investigaciones realizadas por Gao et al., (1998), indicaron que además de Freundlich, la ecuación de Temkin también podría describir el fenómeno de sorción del silicato. Otros, sin embargo, afirmaron que la ecuación de Langmuir resultó en una mejor expresión de la sorción del silicio en los suelos que la de Freundlich (Tan, 1982). Yu & Li (1999), mostraron que los datos de sorción del silicio se ajustaron a las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y de Temkin, aunque la ecuación de Langmuir se aproximaba mejor.

Huang et al., (2006), al experimentar la sorción de silicio en ocho suelos, tanto ácidos como alcalinos, describieron isotermas de tipo S, donde el ritmo de sorción mostró tres fases; en la primera, la sorción fue baja a pequeñas dosis de silicio añadido; en la segunda, el incremento de las dosis produjo una moderada sorción, mientras que a mayores dosis, la sorción empezó a disminuir. La misma tendencia se observó en trabajos realizados por Yu & Li (1999). Sin embargo, los resultados arrojados por Gao et al., (1998) dieron a conocer que la sorción de silicio incrementó lentamente con el aumento de dosis a niveles bajos, y rápidamente a niveles altos, lo que resultó en curvas cóncavas hacia arriba.

### **III. MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **3.1. Lugar de ejecución y duración**

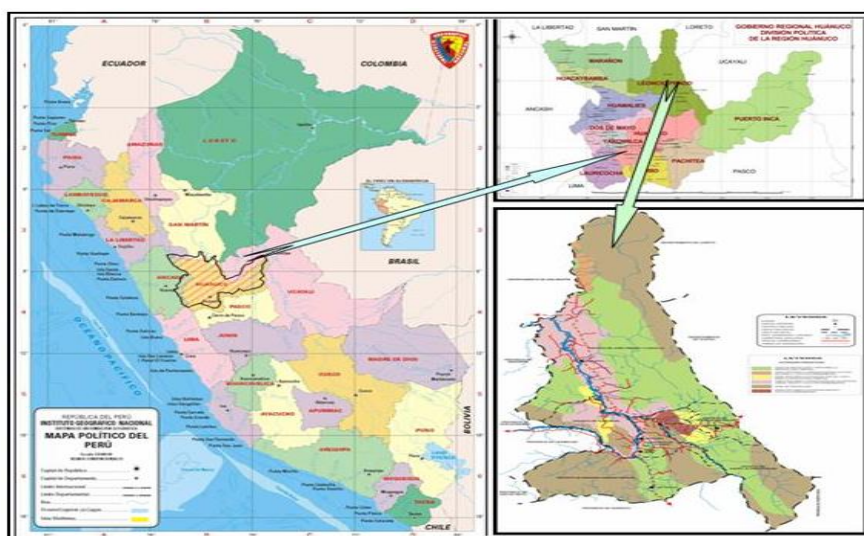
La fase experimental de la presente investigación se realizó en el Laboratorio de Análisis de Suelos, Plantas, Aguas y Fertilizantes de la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional Agraria La Molina (LASPAF-UNALM), ubicado en el campus de la UNALM. La investigación tuvo una duración de 12 meses, comprendida desde enero del 2017 hasta enero del 2018.

#### **3.2. Suelos experimentales**

##### **3.2.1. Muestreo de suelos**

Los suelos evaluados fueron obtenidos de tres campos agrícolas ubicados en tres caseríos (La Divisoria, Río Frío y San Isidro), en la zona norcentral del Perú, en la provincia de Leoncio Prado, región Huánuco, a 540 msnm. La toma de muestras se ejecutó entre los meses de enero y febrero del 2017, a partir de capas superficiales (0 - 20 cm). Se tomó una muestra compuesta de 10 submuestras.

Las muestras fueron acondicionadas para su traslado a las instalaciones de la Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM). Se secaron a temperatura ambiente, fueron molidas y tamizadas a través de una malla de 2 mm para su posterior análisis. La figura 2 muestra la ubicación de los suelos.



**Figura 2. Mapa de ubicación de los suelos evaluados**  
**Fuente: Gobierno Regional de Huánuco.**

### 3.2.2. Caracterización de suelos

Los análisis de caracterización de los suelos se realizaron en el Laboratorio de Análisis de Suelos, Plantas, Aguas y Fertilizantes de la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional Agraria La Molina (LASPAF – UNALM). El pH fue determinado en una pasta preparada con suelo y agua destilada en proporción 1:1; la conductividad eléctrica fue medida en el extracto de la pasta anterior; la materia orgánica fue determinada por el método de Walkley & Black (Walkley & Black, 1934); el fósforo extractable fue determinado por extracción con  $\text{NaHCO}_3$  0.5 M (Olsen et al., 1954) y posterior colorimetría con el reactivo aminonaftol sulfónico; el potasio extractable fue determinado mediante extracción en  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1 N y posterior lectura por espectrofotometría de absorción atómica. El silicio extractable fue determinado por extracción con  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.5 N (Snyder, 1991) y posterior colorimetría. La textura fue determinada por el método del hidrómetro de Bouyoucos. La capacidad de intercambio catiónico (CIC), fue determinada por saturación con  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , desplazamiento con  $\text{KCl}$  1 N y posterior reacción del amonio desplazado con formaldehído (HCHO) y titulación con  $\text{NaOH}$ . Los contenidos de potasio, calcio, magnesio, sodio y potasio cambiabiles fueron determinados por espectrofotometría de absorción atómica en el extracto amónico. Los resultados de los análisis de caracterización de las tres muestras de suelos evaluados a los 20 cm de profundidad, se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1: Análisis de caracterización de los suelos evaluados a los 20 cm de profundidad**

Análisis	Suelos		
	La Divisoria	Río Frío	San Isidro
pH en H <sub>2</sub> O (1:1)	4.16	3.87	4.58
CE (1:1) dS/m	0.09	0.05	0.15
CaCO <sub>3</sub> (%)	0	0	0
MO (%)	1.47	4.39	2.3
P extractable (mg kg <sup>-1</sup> )	5	3.2	9
K extractable (mg kg <sup>-1</sup> )	112	56	81
Si extractable (mg kg <sup>-1</sup> )	19.15	19.17	28.4
Arena (%)	18	48	32
Limo (%)	57	29	53
Arcilla (%)	25	23	15
Clase textural	Fr.L.	Fr.	Fr.L.
CIC	13.44	19.68	13.12
Ca <sup>2+</sup> (meq L <sup>-1</sup> )	1.71	0.63	4.94
Mg <sup>2+</sup> (meq L <sup>-1</sup> )	0.70	0.28	1.05
K <sup>+</sup> (meq L <sup>-1</sup> )	0.30	0.19	0.25
Na <sup>+</sup> (meq L <sup>-1</sup> )	0.06	0.07	0.06
Al <sup>3+</sup> + H <sup>+</sup> (meq L <sup>-1</sup> )	2.10	4.50	0.40
Suma de cationes	4.87	5.68	6.7
Suma de bases	2.77	1.18	6.3
Saturación de bases (%)	21	6	48

Nota: Fr.L= Franco limoso; Fr= Franco

Fuente: Laboratorio de Análisis de Suelos, Plantas, Aguas y Fertilizantes de la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional Agraria La Molina (LASPAF – UNALM).



### 3.3. Metodología

Las cantidades sorbidas fueron determinadas de acuerdo a lo señalado por Cartes et al., (2015). Una masa de suelo “ $m_s$ ” (sorbente) fue puesto en contacto con un volumen de solución “ $V_i$ ”, el cual contenía una dosis inicial de ácido monosilícico “ $C_{in}$ ” (sorbato), en un recipiente de reacción. Las suspensiones fueron sometidas a agitación durante un tiempo óptimo para alcanzar el equilibrio de sorción del silicio. El tiempo de equilibrio se identificó como aquel tiempo por encima del cual el ácido monosilícico no pudo sorberse más. En este estudio se propusieron tres tiempos de agitación (2, 24 y 48 horas), de los cuales uno se identificó como el óptimo. Una vez alcanzado el equilibrio, la solución fue separada del suelo a través del proceso de centrifugación y filtración para cuantificar el ácido monosilícico en la solución ( $C_e$ ). La sorción de silicio observado ( $q_o$ ) se calculó como la diferencia entre el silicio inicialmente añadido (dosis añadida), y la obtenida en el equilibrio ( $C_e$ ), según la ecuación:

$$q_o = \frac{V_i(C_{in} - C_e)}{m_s} \dots \dots \dots \text{Ecuación 5}$$

Donde:

$q_o$  = Silicio sorbido observado por unidad de suelo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

$V_i$  = Volumen de la solución que contiene la concentración inicial silicio.

$C_{in}$  = Dosis de ácido monosilícico añadido al suelo (sorbato).

$C_e$  = Concentración de ácido monosilícico en equilibrio.

$m_s$  = Masa de suelo al que se le agregó las dosis iniciales de ácido monosilícico. (sorbente)

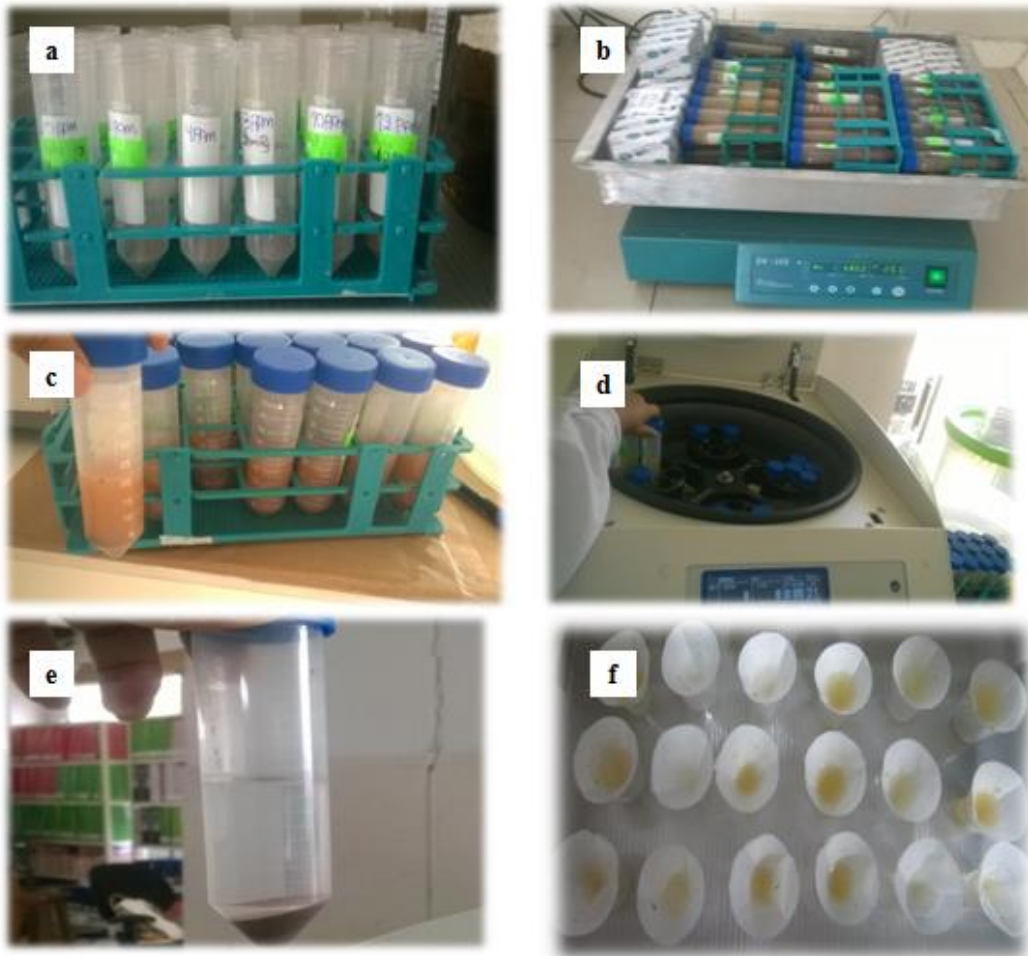
### 3.3.1. Fase de incubación

#### a. Preparación de soluciones de silicio y reactivos

- Dosis de ácido monosilícico: A partir de una solución patrón de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de ácido monosilícico se prepararon soluciones de 5, 10, 15, 20, 50, 70 y  $90 \text{ mg H}_2\text{SiO}_4 \text{ L}^{-1}$ .
- Solución de ácido ascórbico ( $3 \text{ g L}^{-1}$ ): Se disolvió 0.3 g de ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) en 50 ml de agua destilada y llevó a un volumen de 100 ml, con lenta adición de agua destilada.
- Solución de sulfo-molibdeno ( $75 \text{ g L}^{-1}$ ): Se disolvió 7.5 g de molibdato de amonio  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  en 75 ml de agua destilada. A esta solución se añadió 10 ml de ácido sulfúrico 18 N ( $500 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$ ) de forma lenta. Una vez fría, se pasó a un matraz de 100 ml y enrazó con agua destilada.
- Acido tartárico ( $200 \text{ g L}^{-1}$ ): Se disolvió 20 g de ácido tartárico en un beaker de 50 ml con agua destilada. Se llevó esta solución a una fiola de 100 ml y se adicionó agua destilada hasta enrasarla y mezclarla completamente.
- Curva de calibración: Se preparó una solución patrón de 10 ppm de silicio en forma de ácido monosilícico. De esta solución se tomó 5, 10, 20, 40 y 45 ml y se transfirió cada volumen a una fiola de 50 ml, finalmente se enrazó con agua destilada, agitó manualmente y se leyó en el colorímetro a una longitud de onda de 660 nm. Con los datos generados se elaboró una curva de calibración.

#### b. Determinación de sorción de silicio

Alícuotas de 20 ml de cada solución ( $5, 10, 15, 20, 50, 70$  y  $90 \text{ mg H}_4\text{SiO}_4 \text{ L}^{-1}$ ) se añadieron a 1 g de suelo, previamente homogenizada y tamizada a 2 mm, en tubos de centrífuga de 50 ml. Las suspensiones fueron sometidas a agitación constante durante 2, 24 y 48 horas empleando un agitador horizontal, luego fueron centrifugadas por 10 minutos a 3500 rpm y finalmente filtradas.

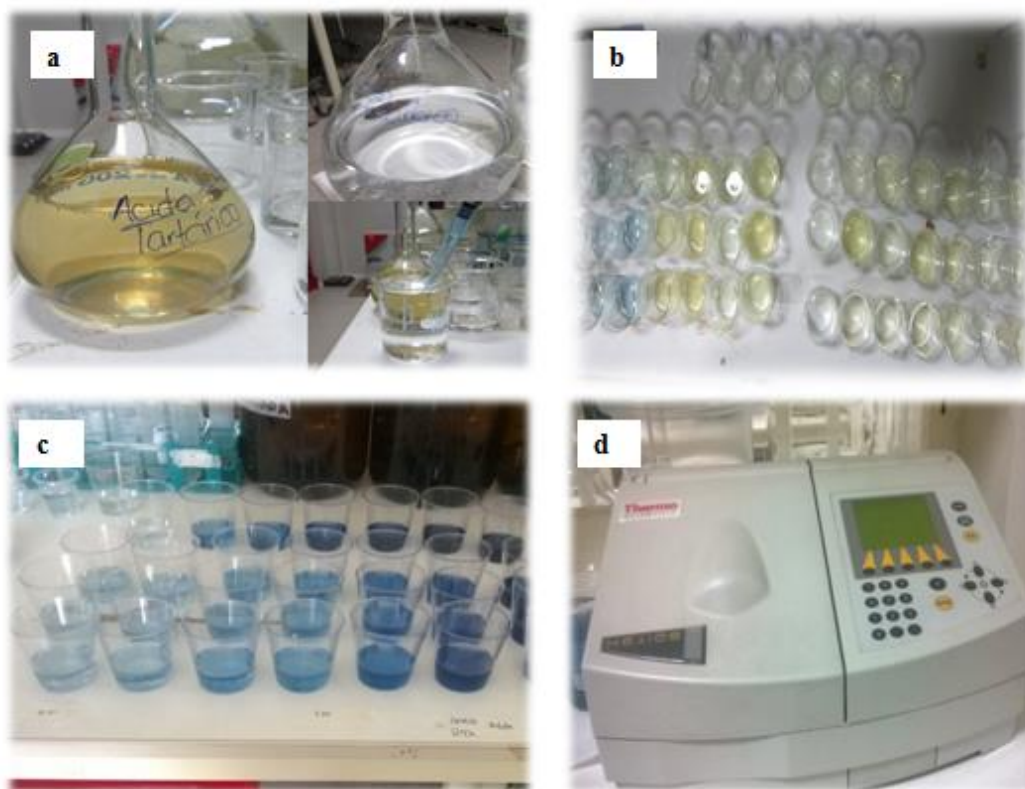


**Figura 3. Fase de incubación. a) Suelos experimentales en tubos de centrifuga, b) Agitación de muestras de suelo con solución de Si, c) Suspensiones de suelo luego de la agitación y homogenización, d) Centrifugación a 3500 rpm, e) Muestra de suelo sedimentada y sobrenadante conteniendo ácido monosilícico en equilibrio ( $C_e$ ), f) Filtrado de soluciones.**

**Fuente: Elaboración propia.**

### **3.3.2. Determinación de silicio en equilibrio ( $C_e$ )**

Se transfirió 10 ml de la solución filtrada a contenedores de plástico de 50 ml, luego se agregó 1 ml de solución sulfo-molíbdica. Después de 10 minutos se añadió 2 ml de la solución de ácido tartárico y se dejó reaccionar por 5 minutos, finalmente se añadió 10 ml de solución de ácido ascórbico. La intensidad del color resultante de las soluciones en cada contenedor se determinó por absorbancia en el colorímetro VIS a una longitud de onda de 660 nm.



**Figura 4. Fase de desarrollo de color. a) Preparación de reactivos, b) Reacción del ácido monosilícico en equilibrio ( $C_e$ ) con ácido tartárico, c) Intensidad del color azul mostrando las cantidades de ácido monosilícico en equilibrio ( $C_e$ ), d) Lectura de absorbancia de las soluciones azulinas con el espectrofotómetro de luz visible.**

**Fuente: Elaboración propia.**

### 3.3.3. Cálculos

#### a. Sorción de silicio “observado” ( $q_o$ )

La sorción de silicio “observado” ( $q_o$ ) se obtuvo por diferencia entre “ $C_{in}$ ” y “ $C_e$ ”, según la ecuación N° 5.

$$q_o = [(C_{in} - C_{eq})] * \frac{1L}{1000 \text{ ml}} * \frac{20 \text{ ml}}{1 \text{ g}} * \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}}$$

Donde:

$C_{in}$ : Dosis de ácido monosilícico añadido al suelo ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$C_e$ : Concentración de ácido monosilícico en equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$q_o$  = Silicio sorbido “observado”  $q_o$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

#### **b. Determinación del tiempo de equilibrio de sorción de silicio**

Se construyó un gráfico XY, donde se consideró como variable dependiente el silicio sorbido “observado” ( $q_o$ ), y como independiente el tiempo de agitación (horas). El tiempo de equilibrio de sorción se logró observando la máxima sorción de silicio.

#### **c. Determinación de la curva de sorción de silicio**

Se construyó un gráfico XY, donde  $q_o$  se consideró como variable dependiente y  $C_e$  como independiente.

#### **d. Elaboración de la isoterma de Langmuir**

Los datos de la sorción de silicio “observado” ( $q_o$ ) fueron sometidos a la ecuación lineal de Langmuir (Ecuación N° 2), generando datos de sorción de silicio “estimado” ( $q$ ) por el modelo. Posteriormente, se creó una gráfica de regresión lineal donde  $C_e/q_o$  se consideró como variable dependiente y  $C_e$  como independiente. A partir del gráfico se determinaron los parámetros del modelo de Langmuir ( $X_{máx}$  y  $k$ ).

#### **e. Elaboración de la isoterma de Freundlich**

Los datos de sorción de silicio “observado” ( $q_o$ ) fueron sometidos a la ecuación lineal de Freundlich (Ecuación N° 4), generando datos “estimados” ( $q$ ) del modelo. Posteriormente, se creó una gráfica de regresión lineal donde se consideró  $\ln(q_o)$  como variable dependiente y  $\ln(C_e)$  como independiente. A partir del gráfico se determinaron los parámetros del modelo de Freundlich ( $a$  y  $n$ ).

Finalmente, la curva de sorción “estimada” ( $q$ ) por cada modelo se correlacionó con la curva de sorción “observada” ( $q_o$ ), obteniendo el coeficiente de correlación “R”.

### **3.4. Tratamientos**

Para determinar la sorción de silicio en función de las dosis crecientes de ácido monosilícico, primero se determinó el tiempo de equilibrio de sorción (tiempo óptimo de agitación). Ambos procesos fueron trabajados separadamente.

**a. Tiempo de equilibrio:** Cada dosis de ácido monosilícico (5, 10, 15, 20, 50, 70 y 90 mg  $L^{-1}$ ), independientemente uno del otro, fue sometido a tres tiempos (2, 24 y 48 horas) con tres repeticiones.

**b. Sorción de silicio en función de dosis crecientes:** Siete dosis de ácido monosilícico (5, 10, 15, 20, 50, 70 y 90 mg  $L^{-1}$ ) con tres repeticiones fueron añadidos a una masa de suelo.

Los tratamientos fueron simulados independientemente para cada suelo.

### 3.5. Parámetros de evaluación

- Sorción de silicio “observado”  $q_o$  ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).
- Concentración de ácido monosilícico en equilibrio  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ )
- Sorción de silicio “estimado” ( $q$ ) por Langmuir y por Freundlich ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).
- Coeficiente de correlación “R” de las curvas de sorción “observada” y “estimada”.
- Parámetros del modelo de Freundlich ( $a$  y  $n$ ).
- Parámetros modelo de Langmuir ( $X_{\text{máx}}$  y  $k$ ).

### 3.6. Análisis estadístico

#### 3.6.1. Diseño experimental

**a. Tiempo de equilibrio:** Los datos se distribuyeron en un diseño completamente al azar (DCA) con tres tiempos de agitación y tres repeticiones. El modelo aditivo lineal es el siguiente:

$$Y_{(ij)} = \mu + t_i + \varepsilon_{ij}$$

Donde:

$i = 1, 2, 3$  (tratamientos)

$j = 1, 2, 3$  (repeticiones)

$Y_{(ij)}$  = Si sorbido “ $q_o$ ” ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) obtenido en el  $i$ -ésimo tiempo de agitación (horas) y la  $j$ -ésima repetición.

$\mu$  = Efecto de la media general.

$T_i$  = Efecto del  $i$ -ésimo tiempo de agitación (horas).

$\varepsilon_{ij}$  = Efecto del error experimental del  $i$ -ésimo tiempo de reacción y la  $i$ -ésima repetición.

**b. Sorción de silicio en función de dosis crecientes:** Los datos se distribuyeron en un diseño completamente al azar (DCA) con siete dosis de ácido monosilícico y tres repeticiones añadidos al suelo. El modelo aditivo lineal es el siguiente:

$$Y_{(ij)} = \mu + t_i + \varepsilon_{ij}$$

Donde:

$i = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$  (tratamientos)

$j = 1, 2, 3$  (repeticiones)

$Y_{(ij)}$  = Si sorbido “ $q_0$ ” ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) obtenido con la  $i$ -ésima dosis de ácido monosilícico añadido al suelo ( $\text{mg L}^{-1}$ ) y la  $j$ -ésima repetición.

$\mu$  = Efecto de la media general.

$T_i$  = Efecto de la  $i$ -ésima dosis de ácido monosilícico añadido al suelo.

$\varepsilon_{ij}$  = Efecto del error experimental de la  $i$ -ésima dosis de ácido monosilícico añadido al suelo y la  $i$ -ésima repetición.

Para determinar las diferencias estadísticas entre tratamientos, los datos fueron analizados sin transformar, sometidos al análisis de variancia (ANVA). Los promedios fueron comparados mediante la prueba de comparación de medias HSD (diferencia honestamente significativa) de Tukey, con un nivel de significación de 0.05. Los análisis fueron efectuados empleando los paquetes *Agricolaey GGPlot2* del ambiente para cómputo estadístico R versión 3.4.3 (R Core Team, 2017).

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Caracterización de los suelos

Los tres suelos en estudio presentaron textura media. Los suelos de los caseríos La Divisoria y Río Frío mostraron pH extremadamente ácido (4.16 y 3.87, respectivamente), mientras que el de San Isidro presentó una condición fuertemente ácida (4.58). El porcentaje de MO fue bajo en el suelo de La Divisoria (< 2 por ciento); medio en San Isidro (2 – 4 por ciento) y alto en Río Frío (> 4 por ciento). Los suelos de La Divisoria y de San Isidro presentaron CIC media (13.44 y 13.12 meq L<sup>-1</sup>, respectivamente) y el de Río Frío, alta (19.68 meq L<sup>-1</sup>). Los niveles de fósforo disponible (mg kg<sup>-1</sup>) fueron bajos para los suelos de La Divisoria y Río Frío (5 y 3.2 mg P kg<sup>-1</sup>, respectivamente), y medio para el suelo de San Isidro (9 mg P kg<sup>-1</sup>). Ver Tabla 1.

### 4.2. Tiempo de equilibrio de sorción de silicio

El tiempo de equilibrio se identificó como aquel tiempo por encima del cual el ácido monosilícico no pudo sorberse más. (Tabla 2). En el suelo del caserío La Divisoria, la máxima sorción se observó a las 2 y 24 horas, mientras que a las 48 horas hubo evidencias de desorción. Este patrón de comportamiento se mostró durante la agitación del suelo con cada una de las siete dosis de ácido monosilícico (5 a 90 mg Si L<sup>-1</sup>) añadido a este suelo. En el suelo del caserío Río Frío se observó que abajas dosis de Si (5 a 15 mg L<sup>-1</sup>), la máxima sorción ocurrió a las 2 y 24 horas, y a las 48 horas también se mostró procesos de desorción. A dosis mayores de 20 mg Si L<sup>-1</sup> no hubo diferencias significativas de silicio sorbido en los tres tiempos (2, 24 y 48 horas). El suelo del caserío San Isidro mostró que a dosis de 10 a 50 mg Si L<sup>-1</sup> no hubo diferencias significativas en la sorción de silicio a través del tiempo, mientras que a dosis más altas (70 y 90 mg Si L<sup>-1</sup>), la máxima sorción se obtuvo a las 24 horas y disminuyó a las 48 horas. Con los datos obtenidos se concluyó que el tiempo de equilibrio de sorción de silicio (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) en los tres suelos fue de 24 horas, pues en este tiempo se alcanzó la máxima sorción.



Similares resultados obtuvieron McKeague & Cline (1963), al observar la disminución de Si sorbido conforme se incrementaba el tiempo de agitación. La desintegración del silicio sorbido a las 48 horas, reportado en este estudio, pudo deberse al fenómeno de abrasión, ya que los suelos fueron sometidos a agitación constante.

Los trabajos de adsorción de Si sobre la ferrihidrita también mostraron una rápida interacción de iones silicato con los sitios de la superficie de los óxidos durante las primeras horas, seguido de una adsorción más lenta (más de dos días) hasta alcanzar el equilibrio (McKeague & Cline, 1963). Estos resultados fueron similares a lo obtenido por Huang et al., (2006), quienes reportaron un rápido reemplazo del ion silicato por algunos aniones intercambiables. Los autores aseguraron que el Si poseía múltiples sitios de adsorción durante las primeras horas de reacción. Sin embargo, cabe aclarar que estos resultados se obtuvieron bajo condiciones de pH alto, más de 8, donde la formación de iones silicato fue máxima ( $pK_a = 9.7$ ) y por lo tanto, las posibilidades de desplazar a otros iones adsorbidos fueron mayores, creando múltiples sitios de adsorción. Sin embargo, la rápida sorción de Si en suelos de pH ácido, donde la presencia de iones silicato no es significativa, también fue reportado por Cartes et al., (2015). Ellos obtuvieron una rápida sorción de silicio durante los primeros 30 minutos de agitación, alcanzando un equilibrio aparente después de 24 horas. En este estudio se presentaron otros procesos de sorción, más que la adsorción propiamente dicha. Similarmente, un estudio reportó 24 horas como tiempo óptimo para alcanzar el equilibrio adsorción de silicio en tres suelos (Li et al., 2010). Según los autores, es posible que dentro de este corto periodo de tiempo hayan actuado, además de la adsorción, otros fenómenos de superficie, como las preferencias del sorbato por otros compuestos en la solución, polimerización o precipitación de los iones de la superficie, disminuyendo la presencia de moléculas de ácido monosilícico ( $H_4SiO_4$ ) en la solución.

**Tabla 2: Sorción de silicio “observado” ( $q_0$ ) de los suelos después de 2, 24 y 48 horas de agitación**

Dosis de $H_4SiO_4$ --- mg L <sup>-1</sup> ---	Tiempo de agitación --- horas ---	Si sorbido ( $q_0$ )		
		La Divisoria	Río Frío	San Isidro
		--- mg kg <sup>-1</sup> ---		
5	2	62.4 b	59.0 a	63.6 a
	24	65.4 a	49.9 b	55.5 a
	48	41.7 c	28.9 c	42.1 a
10	2	88.9 a	123.6 a	92.7 a
	24	94.8 a	75.3 b	84.9 a
	48	56.6 b	50.3 c	68.6 a
15	2	117.9 a	124.5 a	109.1 a
	24	115.7 a	107.6 a	104.9 a
	48	74.5 b	81.1 b	90.6 a
20	2	193.8 a	181.2 a	147.2 a
	24	169.1 a	178.1 a	160.1 a
	48	120.0 b	128.7 a	140.8 a
50	2	515.1 a	462.7 a	340.9 a
	24	404.7 b	494.5 a	401.1 a
	48	278.1 c	293.4 a	326.3 a
70	2	516.6 a	588.7 a	379.9 b
	24	473.8 a	589.9 a	467.8 a
	48	333.1 b	330.9 a	368.2 b
90	2	508.5 a	594.2 a	404.4 b
	24	496.0 a	622.3 a	492.4 a
	48	348.7 a	353.1 a	386.0 b

Los valores son promedio de tres repeticiones. Valores dentro de cada columna seguidos por la misma letra no son significativamente diferentes ( $P < 0.05$ ), de acuerdo a la prueba de comparación de medias de HSD de Tukey.

Fuente: Elaboración propia

### 4.3. Sorción de silicio

Los datos de sorción de silicio “observado” ( $q_o$ ) mostrados en la Tabla 3 son los valores obtenidos por agitación constante durante 24 horas (tiempo de equilibrio). El incremento de la sorción de Si y la concentración de  $H_4SiO_4$  en equilibrio ( $C_e$ ) fue proporcional a las dosis de ácido monosilícico añadido a los suelos. Si bien, a la dosis más alta ( $90 \text{ mg Si L}^{-1}$ ) se logró obtener los mayores valores de sorción, no fue suficiente para determinar la máxima capacidad de sorción de silicio.

A la dosis más alta de silicio ( $90 \text{ mg Si L}^{-1}$ ), el suelo del caserío Río Frío, con pH 3.2, mayor presencia de iones  $Al^{3+}$ , MO y CIC que los otros suelos, sorbió  $622 \text{ mg Si k}^{-1}$ , representando el 35 por ciento del ácido monosilícico añadido. Los suelos de La Divisoria y San Isidro, cuyos valores de pH fueron 4.2 y 4.5, sorbieron  $496$  y  $492 \text{ mg Si k}^{-1}$ , respectivamente, representando aproximadamente el 28 por ciento del ácido monosilícico añadido.

De acuerdo a lo señalado por Dietzel (2002), el ácido monosilícico se encuentra ligeramente adsorbido en medios ácidos, por lo tanto, los porcentajes obtenidos en el presente estudio indican el efecto de otros mecanismos de sorción en los suelos, además de la ligera adsorción. Babu et al., (2016) encontraron que en suelos de pH ácido, las partículas con mayor superficie determinada por el contenido total de arcilla y MO mostraron mayores valores de sorción. Este comportamiento de sorción en suelos de pH inferior también fue reportado por Li et al., (2010) al trabajar con suelos neutros y ligeramente alcalinos. Estos autores hallaron sorciones del 52 por ciento en suelos neutros y 17 por ciento en suelos ligeramente alcalinos. Así también, en suelos de pH moderadamente ácido se reportó sorciones que alcanzaron el 38 por ciento, y en suelos fuertemente ácidos el 56 por ciento (Cartes, 2015). Cabe aclarar que estos resultados son producto no sólo del proceso de adsorción, sino también de otros mecanismos que disminuyeron el silicio soluble en la solución del suelo.

#### 4.4. Isotermas de sorción de si de los suelos de la divisoria y de San Isidro

Las figuras 5, 6 y 7 muestran las isotermas de sorción de los tres suelos, la “observada” y la “estimada”. La isoterma de sorción “observada” se refiere a la curva elaborada con los datos de silicio sorbido experimentalmente, mientras que la isoterma de sorción “estimada” indica los datos de sorción ajustados por los modelos de Langmuir y de Freundlich, a partir de los datos de sorción experimentales.

El suelo del caserío La Divisoria describió una isoterma tipo L, mostrando dos fases a lo largo de la curva de sorción (Fig. 5). La primera fase se identificó al aplicar dosis de 5 – 20 mg Si L<sup>-1</sup> (C<sub>e</sub> = 2 – 30 mg Si L<sup>-1</sup>), la segunda, de 20 a 90 mg Si L<sup>-1</sup> (C<sub>e</sub>= 30 a 56 mg Si L<sup>-1</sup>). En la primera fase, la sorción describió una pendiente más empinada que en la segunda fase. Esto indica que a dosis bajas, el sorbato tiene mayor afinidad por los sitios de sorción, pero en la segunda fase, donde las dosis se incrementaron, los sitios se fueron saturando de tal manera que el ritmo de la sorción fue disminuyendo. La misma tendencia se mostró en el suelo del caserío San Isidro (Fig. 6). Los mayores valores de pH de estos suelos, comparados con el suelo de Río Frío, pudieron favorecer en mayor medida la disociación del ácido monosilícico en iones silicato, los cuales, a dosis bajas de la primera fase pudieron adsorberse en la superficie de óxidos y sesquióxidos de Fe y Al a través de enlaces de esfera interna, también pudieron actuar como ligando de los componentes iónicos y orgánicos de la solución o también pudieron reaccionar con otros iones silicato formando moléculas de mayor peso. Conforme las dosis aumentaron, los complejos de silicio soluble (complejos orgánicos e inorgánicos) y también los compuestos sólidos formados en la primera fase pudieron reaccionar con los monómeros de Si adicionados durante la segunda fase, formando precipitados superficiales, polímeros de silicio de alto peso molecular, así como compuestos más estables de silicio. El proceso inicial de sorción ocurrido en este suelo pudo deberse predominantemente al efecto de la adsorción de los iones silicato, sin embargo, el pH no justifica los porcentajes de sorción obtenidos, por lo que la polimerización podría protagonizar la sorción durante la primera y segunda fase.

Los posibles procesos señalados para ambos suelos fueron anteriormente reportados a través de distintas investigaciones. Matichenkov & Bocharnikova, (2001) indicaron que los iones silicato fueron acomplejados por metales y compuestos orgánicos de la solución del suelo, adsorbidos formando complejos de esfera interna sobre óxidos/hidróxidos de hierro (Fe) y aluminio (Al) (Dietzel, 2002) y precipitados formando compuestos sobre filosilicatos (McKeague & Cline, 1963). Contois & Thomas (1958) demostraron que los monómeros de ácido monosilícico actúan como ligandos de iones (Fe<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) o de partículas

suspendidas en la solución, siendo más efectivos en concentraciones bajas de silicio. Este efecto también pudo ocurrir en el suelo de Río Frío, aunque por formar menos iones silicato se haya dado en menor medida.

Las tendencias observadas en los suelos de La Divisoria y San Isidro fueron similares a lo reportado por Li et al., (2010), al indicar que hasta 50 mg Si L<sup>-1</sup> en equilibrio, los suelos sorbieron grandes cantidades de silicio, reflejándose en las pendientes más empinadas de la curva de sorción, pero que conforme la concentración de equilibrio aumentó hasta 200 mg Si L<sup>-1</sup>, el ritmo de sorción disminuyó, mostrando pendientes más moderadas y con tendencia a ser constantes. Los autores sugirieron que los suelos contenían múltiples sitios para la sorción de Si, es por ello que a bajas concentraciones del sorbato, estos sitios fueron ocupados mucho más rápido, pero conforme se incrementó la concentración del sorbato, los sitios se saturaron. Yu & Li (1999) también encontraron resultados similares y declararon que la proporción de silicio sorbido fue mayor a bajas concentraciones de equilibrio, pero que disminuía conforme C<sub>e</sub> aumentaba, generando curvas de sorción cóncavas hacia abajo.

#### **4.5. Isoterma de sorción de silicio del suelo del caserío Río Frío**

El suelo del caserío Río Frío describió una isoterma de tipo S, mostrando tres fases de sorción. A bajas dosis de Si, 5 – 10 mg Si L<sup>-1</sup> (C<sub>e</sub>= 2.5 y 5.2 mg Si L<sup>-1</sup>), se mostró una pendiente ligeramente inclinada, describiendo la primera fase. A mayores dosis, 10 a 50 mg L<sup>-1</sup> (C<sub>e</sub> = 5.2 a 25 mg Si L<sup>-1</sup>), se dibujó una pendiente más pronunciada, describiendo la segunda fase. En la tercera fase, ante dosis más altas, 50 a 90 mg Si L<sup>-1</sup> (C<sub>e</sub> = 25 a 45 mg L<sup>-1</sup>), se volvió a describir una pendiente ligeramente inclinada (Fig. 7). En este suelo, la presencia de los iones silicato posiblemente ha sido más escasa que en los otros suelos, adsorbiéndose mucho más ligeramente, y dándole al sorbato un carácter más neutro. Como consecuencia, las bajas dosis de ácido monosilícico provocó una menor afinidad para adsorberse en las superficies de óxidos y sesquióxidos de metales, así como para servir de ligando a los componentes iónicos orgánicos e inorgánicos de la solución, durante la primera fase sorción. El incremento de las dosis de ácido monosilícico de la segunda fase pudo provocar la estabilización de las superficies iónicas de los componentes sólidos del suelo, volviéndolas no iónicas de tal manera que las moléculas adicionales pudieron sorberse. Conforme las dosis se incrementaron aún más, la solución se sobresaturó provocando la polimerización de las moléculas de ácido monosilícico sobre las superficies de los componentes sólidos del suelo, describiendo así la tercera fase. La posibilidad de que

ocurriera polimerización se basa en lo registrado por Iler (1979), quien a partir del estudio en un suelo de pH alcalino, concluyó que la solución sobresaturada de silicio se depositó en una superficie sólida, polimerizándose a una velocidad que aumentó con el incremento de los niveles de silicio, sin embargo, Dietzel (2002) postuló que la polimerización de ácido monosilícico, aparte de presentarse en condiciones de alta concentración, puede desarrollarse bajo condiciones ácidas.

Por otro lado, la presencia de iones silicato en este suelo, aunque sea mínima, pudo acomplejar los iones disueltos como  $Al^{3+}$ , cuya presencia es mayor en este suelo, y a la vez éstos pudieron servir como hilo de unión con otras moléculas de silicio, precipitándolas sobre las superficies de los minerales. Además, la mayor área superficial producida por la MO y la CIC, pudieron incrementar los sitios de sorción, similarmente a lo que Babu et al., (2016) reportó. Los investigadores encontraron mayores cantidades de silicio sorbido en suelos con 8.1 por ciento de MO que en suelos con 2.5 por ciento, y mínimas en suelos de textura con menor área superficial. Estos resultados concuerdan con lo reportado por McKeague & Cline (1963), quienes demostraron una mayor sorción de Si con el aumento del área de superficie del sustrato. Por otro lado, la liberación de iones  $Mg^{2+}$  a la solución del suelo provenientes de la MO pudieron sumar a la sorción de los iones silicato al revertir las cargas superficiales negativas de los minerales, de tal manera que los pocos iones silicato pudieron adsorberse en ellas formando los puentes de siloxano descritos por Chadwick et al., (1987) o también actuar como un catión disponible para el ligando  $H_4SiO_4$ . Estos estudios podrían explicar la mayor sorción en el suelo de Río Frío, cuyas características como CIC ( $19.7 \text{ meq L}^{-1}$ ), contenido de MO (4.4 por ciento) y iones  $Al^{3+}$  intercambiables y en solución, con posibles contenidos de sesquióxidos de Fe y Al, son más resaltantes que los otros suelos.

La forma de la isoterma de sorción del suelo de Río Frío también fue reportada por Huang, (2006) al trabajar con ocho suelos, donde a concentraciones menores de  $40 \text{ mg Si L}^{-1}$  en equilibrio ( $C_e$ ), la sorción fue muy baja, mostrando pendientes casi llanas. Conforme  $C_e$  aumentó hasta  $120 \text{ mg Si L}^{-1}$ , la sorción también incrementó, pero a valores de  $C_e$  por encima de  $120 \text{ mg Si L}^{-1}$ , la sorción se tornó constante. Otro estudio también mostró la misma tendencia al obtener pequeños incrementos de sorción a niveles bajos de concentración de equilibrio ( $C_e$ ), y grandes sorciones de silicio a niveles más altos de  $C_e$  (Babu et al., 2016). Asimismo, Gao et al., (1998) encontraron que la sorción era mínima a niveles de  $C_e$  bajos, y grandes a niveles altos.

**Tabla 3: Sorción de silicio observado ( $q_0$ ) a partir de dosis crecientes de silicio añadido a los suelos de La Divisoria, Río Frío y San Isidro**

Dosis de $H_4SiO_4$ inicial	La Divisoria		Río Frío		San Isidro	
	$C_e$	$q_0$	$C_e$	$q_0$	$C_e$	$q_0$
	mg Si L <sup>-1</sup>	mg Si kg <sup>-1</sup>	mg Si L <sup>-1</sup>	mg Si kg <sup>-1</sup>	mg Si L <sup>-1</sup>	mg Si kg <sup>-1</sup>
5.0	1.72	65.42 b	2.53	49.86 c	2.24	55.54 c
10.0	4.19	94.76 b	5.16	75.30 b	4.68	84.88 c
15.0	5.94	115.69 b	6.34	107.61 b	6.48	104.91 bc
20.0	9.62	169.08 b	9.17	178.06 b	10.07	160.10 b
50.0	29.12	404.73 a	24.63	494.54 a	29.30	401.14 a
70.0	42.95	473.75 a	37.21	589.90 a	43.31	467.76 a
90.0	56.07	496.01 a	49.75	622.34 a	56.25	492.42 a

Los valores son promedio de tres repeticiones. Valores dentro de cada columna seguidos por la misma letra no son significativamente diferentes ( $P < 0.05$ ), de acuerdo a la prueba de comparación de medias de HSD de Tukey.

Fuente: Elaboración propia.

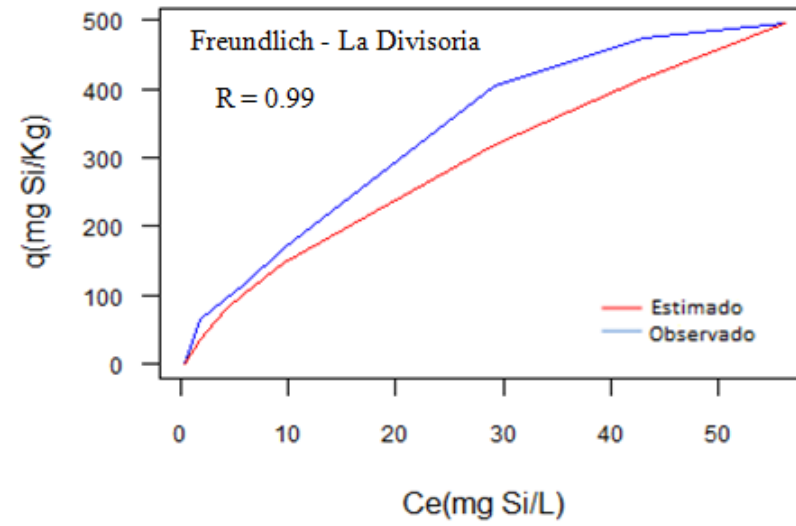
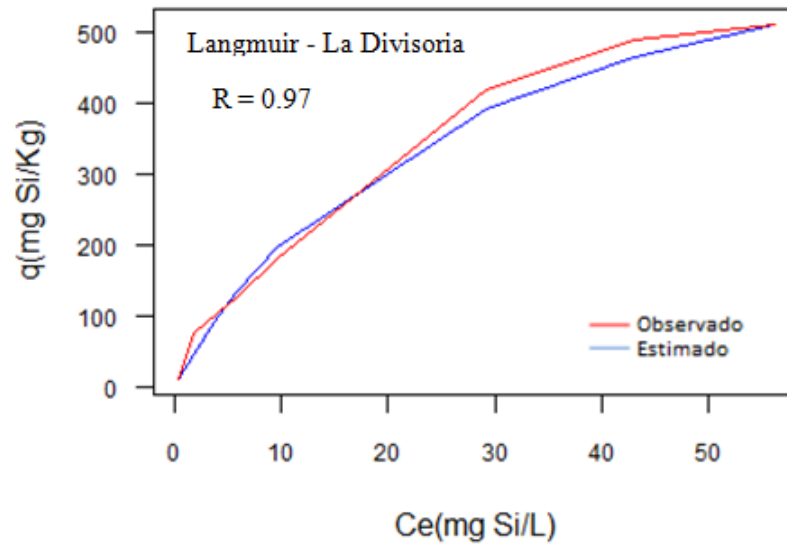
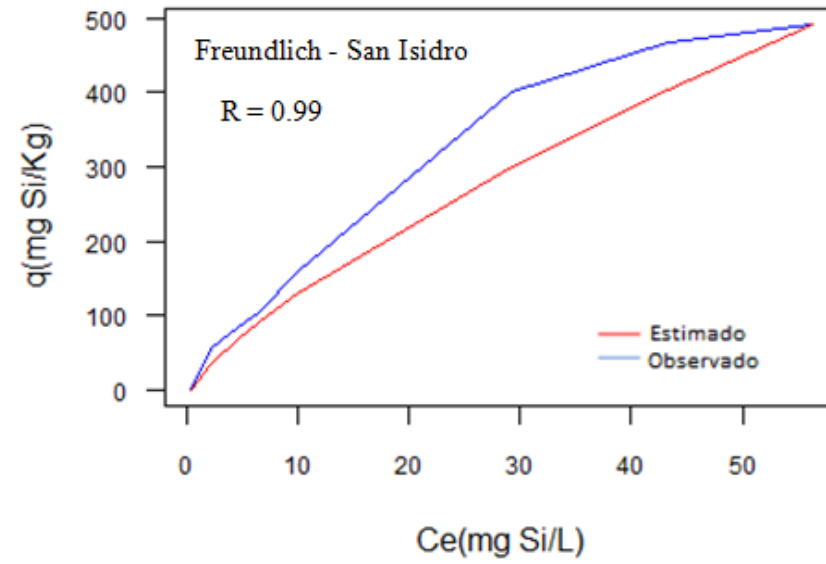
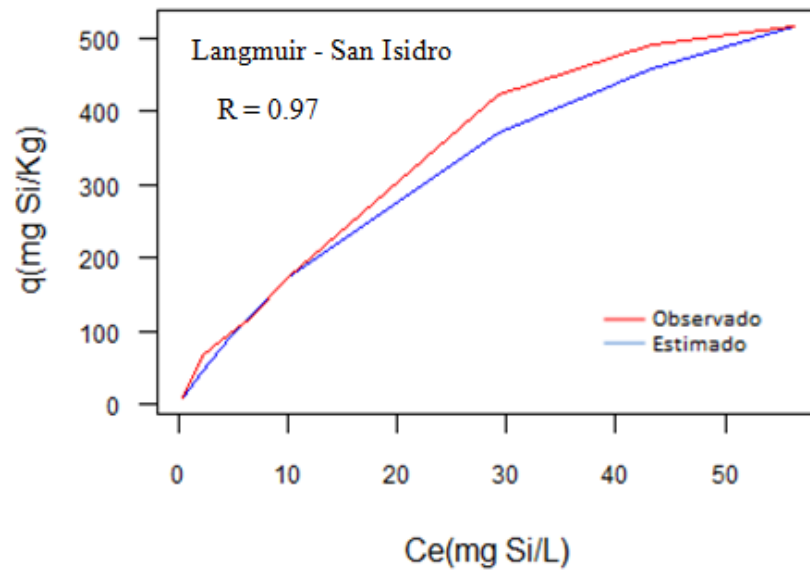
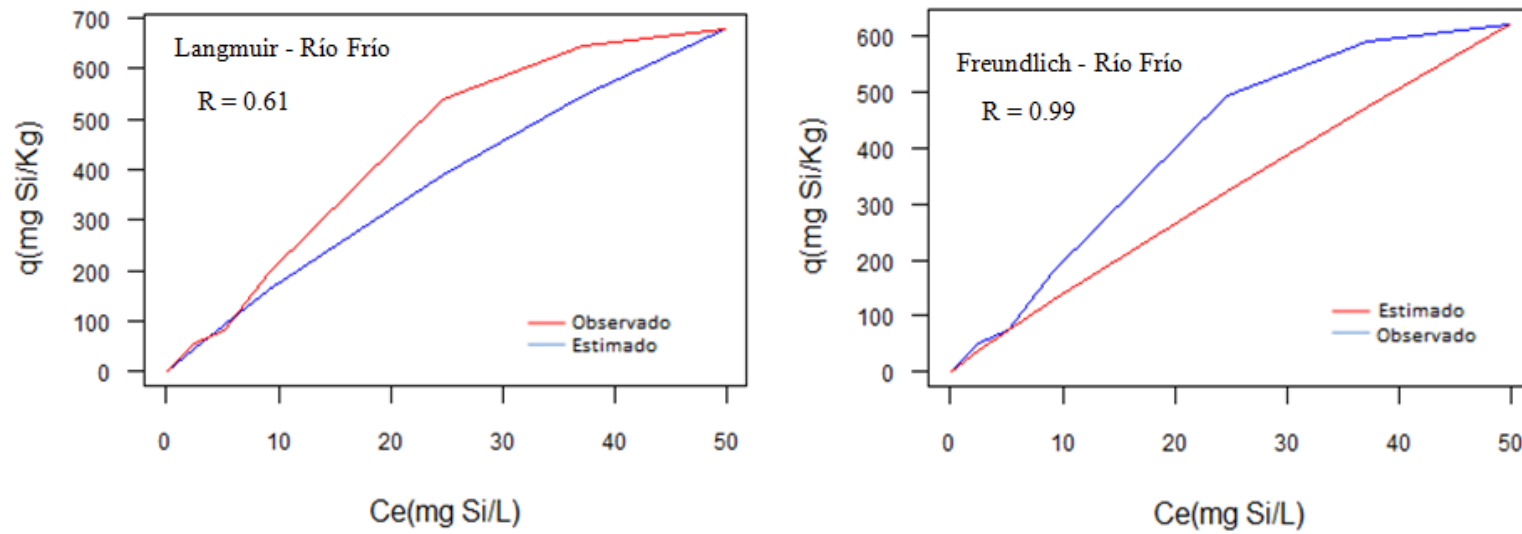


Figura 5. Isotherma de sorción de silicio “observado” ( $q_0$ ) vs silicio “estimado” ( $q$ ) del suelo del caserío La Divisoria.  
Fuente: Elaboración propia.





**Figura 6. Isotherma de sorción de silicio “observado” ( $q_0$ ) vs silicio “estimado” ( $q$ ) del suelo del caserío San Isidro. Fuente: Elaboración propia.**



**Figura 7. Isoterma de sorción de silicio “observado” ( $q_o$ ) vs silicio “estimado” ( $q$ ) del suelo del caserío Río Frío. Fuente: Elaboración propia.**

#### 4.6. Isotermas de Langmuir y de Freundlich

Los parámetros de las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich se muestran en la Tabla 4. La ecuación de Langmuir describió mejor la sorción de Si en los suelos de los caseríos La Divisoria y San Isidro ( $R= 0.97$  para ambos), pero no fue así en el suelo del caserío Río Frío ( $R= 0.61$ ). Las curvas de sorción de los dos primeros suelos describieron isotermas tipo L, es por ello su mejor ajuste con Langmuir y la predominancia de una sorción con mayor energía de enlace.

Freundlich describió muy bien los datos de sorción en los tres suelos ( $R= 0.99$ ), pero a diferencia de los suelos de La Divisoria y San Isidro, Río Frío describió una isoterma tipo S, lo que hace suponer mayores valores de silicio sorbido (sorción en multicapas), pero con menor energía de enlace.

El suelo de Río Frío no se ajustó a la ecuación de Langmuir, pero sí a la de Freundlich. De manera similar, se reportó isotermas de sorción tipo S en ocho suelos de reacción ácida y ligeramente alcalina (Huang, 2006). La misma tendencia se observó en trabajos realizados por Yu & Li (1999). Sin embargo, los resultados arrojados por Gao et al., (1998) dieron a conocer que la sorción de silicio aumentó en pocas cantidades con el incremento de dosis bajas, pero a medida que las dosis aumentaron, la sorción también incrementó en mayores cantidades.

El parámetro “n” de Freundlich, que indica la intensidad de sorción, varió entre 0.6 a 0.9 en los tres suelos, siendo el mayor para el suelo Río Frío. En este modelo se asume que un valor de “n” mayor a 1 describe una sorción favorable en multicapas, por el contrario, si “n” es menor a 1 se considera una adsorción desfavorable en multicapas, y favorable en monocapa. En este estudio “n” se encuentra por debajo de la unidad en los tres suelos, por lo tanto se deduce que la sorción en multicapas no es favorable, de acuerdo al modelo de Freundlich. Sin embargo, el suelo Río Frío presenta un valor más próximo a 1 que los otros suelos, por lo tanto, es el que más se acerca a una sorción en multicapas. Estos resultados son coherentes con los valores de  $R^2$  para los suelos de La Divisoria y San Isidro aplicando el modelo de Langmuir.

De acuerdo a los parámetros de Langmuir, el parámetro que indica la energía de sorción (k) se ubica en el siguiente orden: La Divisoria > San Isidro > Río Frío, mientras que la máxima capacidad de sorción de Si ( $X_{m\acute{a}x}$ ) en el rango de las dosis aplicadas, varió entre 769 a 909 mg kg suelo<sup>-1</sup>, ubicándose en el orden: Río Frío > San Isidro > La Divisoria, tendencia

contraria a la energía de sorción. Estos resultados pueden ser explicados de acuerdo al tipo y cantidad de materiales sorbentes en los distintos suelos. Río Frío presentó una mayor superficie específica gracias al contenido de MO y CIC, lo que le da posibilidad de presentar una mayor capacidad de sorción, pero con una energía de enlace menor a la presentada por los otros. Esto también concuerda con el mejor ajuste de Langmuir a los suelos de La Divisoria y San Isidro, cuyos parámetros indicaron menores valores de sorción en  $\text{mg kg}^{-1}$ , pero con mayor energía de enlace que el suelo del caserío Río Frío.

**Tabla 4: Ecuaciones de regresión y coeficientes derivados de las isotermas de Langmuir y de Freundlich**

Suelo	Parámetros de Langmuir				Parámetros de Freundlich			
	Ecuación de regresión	R	$X_{m\acute{a}x}$	k	Ecuación de regresión	R	a	n
La Divisoria	$y = 0.0013x + 0.0367$	0.97	769.23	0.035	$y = 0.6393x + 3.7122$	0.99	1.31	0.63
Río Frío	$y = 0.0004x + 0.0533$	0.61	2500.0	0.008	$y = 0.9284x + 2.9986$	0.99	1.09	0.92
San Isidro	$y = 0.0011x + 0.0471$	0.97	909.09	0.023	$y = 0.7306x + 3.3704$	0.99	1.21	0.73

R: coeficiente de correlación; k: constante asociada la energía de enlace;  $X_{m\acute{a}x}$ : sorción máxima de Si ( $\text{mg kg}^{-1}$ ); a: capacidad de sorción de Si ( $\text{mg kg}^{-1}$  suelo); n: constante relacionada con la intensidad del enlace de sorción.

Fuente: Elaboración propia.

## V. CONCLUSIONES

- El tiempo óptimo de agitación para la máxima sorción del ácido monosilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) en los suelos ensayados fue de 24 horas.
- La sorción de silicio incrementó conforme las dosis de ácido monosilícico aumentaron, sin embargo, las dosis empleadas no fueron suficientes para determinar la máxima capacidad de sorción de silicio, ya que no se observaron puntos de inflexión en los valores sorbidos. A la dosis más alta ( $90 \text{ mg Si L}^{-1}$ ), el suelo de Río Frío con pH 3.8, mayor valor de CIC, MO y iones  $\text{Al}^{3+}$ , mostró la mayor sorción (42 por ciento), describiendo una isoterma tipo S, mientras que los suelos de La Divisoria y San Isidro mostraron menores capacidades de sorción (33 por ciento) a través de isotermas de sorción tipo L.
- Las isotermas de sorción de los caseríos La Divisoria y San Isidro fueron mejor descritas por el modelo de Langmuir ( $R= 0.97$  para ambos), y el parámetro “k” indicó enlaces de sorción de mayor intensidad, mientras que el suelo de Río Frío fue mejor descrito por el modelo de Freundlich ( $R= 0.99$ ).

## **VI. RECOMENDACIONES**

1. Realizar los análisis mineralógicos de los suelos para discernir con mayor precisión las especies de minerales que afectan la adsorción del ácido monosilícico.
2. Incubar los suelos con soluciones de ácido monosilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) a valores crecientes de pH para determinar el efecto de los iones  $\text{H}^+$  en la sorción de las moléculas neutras.
3. Controlar el pH de las soluciones al finalizar los tiempos de incubación para determinar el efecto del ácido monosilícico en el potencial de  $\text{H}^+$  de la solución del suelo.

## VII. BIBLIOGRAFÍA

- Apak, R. (2002). Adsorption of heavy metal ions on soil surfaces and similar substances. In: Encyclopedia of surface and colloid science. Marcel Dekker. New York, pp.385–417.
- Babu, T., Tubana, B., Datnoff, L., Yzenas, J. & Maiti, K. (2016). Release and sorption pattern of monosilicic acid from silicon fertilizers in different soils of Louisiana: A Laboratory Incubation Study. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 47(12), 1559-1577. Doi: 10.1080/00103624.2016.1194995.
- Barrow, N. J. (2006). Testing a mechanistic model IX: Competition between anions for sorption by soil. *Journal Soil Science*, 40:415-425. Doi: 10.1111/j.1365-2389.1989.tb01284.x.
- Bohn, H. (2002). Química de suelo. México: Limusa.
- Brady, N.C. (2008). The nature and properties of soils (14<sup>o</sup> ed.). Upper Saddle River, N.J.: Pearson Education.
- Cartes, P., Cea, M., Jara, A., Violante, A. & de la Luz Mora, M. (2015). Description of mutual interactions between silicon and phosphorus in Andisols by mathematical and mechanistic models. *Chemosphere*, 131:164-170. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.02.059.
- Chadwick, O., Hendricks, D. & Nettleton, W. (1987). Silica in duric soils, 2 Mineralogy. *Soil Science Society of America Journal*, 51:982–985. doi:10.2136/sssaj1987.03615995005100040028x.
- Contois, D., Thomas, W. (1958). The removal of soluble silica from fresh water entering the sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 14(1-2): 35.54. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(58\)90092-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(58)90092-9).



- Datnoff, L.E., Rodrigues, F.A. & Seebold, K.W. (2007). Silicon and plant disease. In: Datnoff L.E., Elmer, W.H. & Huber, D.M. (Eds). Mineral nutrition and plant disease (pp.233-246). St. Paul, Minnesota, U. S.: The American Phytopathological Society Press.
- Datnoff, L.E., Snyder, G.H. & Korndörfer, G.H. (2001). Silicon in agriculture. Dordrecht, The Netherlands: Elsevier Science.
- Dietzel, M. (2000). Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64:3275–3281.
- Dietzel, M. (2002). Interaction of polysilicic and monosilicic acid with mineral surfaces. In Stober I, Bucher K (Eds). Water-Rock Interaction (pp. 207–235). Dordrecht: Kluwer.
- Doucet, F.J., Schneider, C., Bones, S.J., Kretchmer, A., Moss, I. & Tekely, P. (2001). The formation of hydroxyaluminosilicates of geochemical and biological significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65:2461–2467.
- Epstein, E. (1999). Silicon. *Annual Review of Plant Physiology*, 50:641–664.
- Espinoza, J. & Molina, E. (1999). Acidez y encalado de los suelos. Quito, Ecuador: IPNI.
- Essington, M.E. (2005). Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach. Boca Raton, Florida: CRC Press.
- Food and agriculture organization (1998). World Agricultural Center. FAOSTAT Agricultural Statistic Data-Base Gateway.
- Foseca, B. (2009). Retention of Cr (VI) and Pb (II) on a loamy sand soil kinetics, equilibrium and breakthrough. *Chemical Engineering Journal*, 152:212-219.
- Furcal, P. (2012). Efecto del silicio en la fertilidad del suelo, en la incidencia de enfermedades y el rendimiento del cultivo de arroz (*Oryza sativa*) var. CR 4477. Informe final de proyecto de Investigación, Instituto Tecnológico de Costa Rica.
- Gao, M., Wei, C.F., Chen, S. & Xie, D.T. (1998). Study on characteristics of silicate adsorption and desorption of silicon in purple paddy soils. *China Journal of Soil Science*, 29(4):179-181.

- Hall, A.D. & Morrison, C.G.T. (1906). On the function of silica in the nutrition of cereals I. *Proceedings of the Royal Botanic Society of London*, 77:455-477.
- Haynes, R.J., Belyaeva, O.N. & Kingston, G. (2013). Evaluation of industrial wastes as sources of fertilizer silicon using chemical extractions and plant uptake. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 176:238–48.
- Hiemstra, T., Barnett, M. & Van Riemsdijk, W. (2007). Interaction of silicic acid with goethite. *Journal of Colloid Interface Science*, 310:8–17.
- Hodson, M. & Evans, D. (1995). Aluminium/silicon interactions in higher plants. *Journal of Experimental Botany*, 46:161-171.
- Huang, L., Li, H., Zhang, X., Lu, W. & Liu, Y. (2006). Silicate adsorption in paddy soils of Guangdong province, China. *Pedosphere*, 16:654–659.
- Iler, R. (1979). *The Chemistry of Silica: Solubility, polymerization. Colloid and surface properties and biochemistry of silica*. New York: John Wiley & Sons.
- Jenny, H. (1980). *The Soil Resource: Origin and Behavior*. New York: Springer-Verlag.
- Jones, L.H.P. & Handreck, K.A. (1963). Effects of iron and aluminum oxides on silica in solution in soils. *Nature*, 198: 852–85.
- Jones, L.H.P. & Handreck, K.A. (1967). Silica in soils, plants and animals. *Advances in Agronomy*, 19:107–49.
- Knight, C.T. & Kinrade, S.D. (2001). A primer on the aqueous chemistry of silicon. In Datnoff, L.E.; Snyder, G. H. & Korndorfer, G.H., (Eds), *In Silicon in Agriculture* (pp.57–84). Amsterdam: Elsevier Science.
- Kovda, V.A. (1973). *The bases of learning about soils*. Moscow: Nauka.
- Lee, Y.B. & Kim, P.J. (2007). Reduction of phosphate adsorption by ion competition with silicate in soil. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 26:286-293.
- Li, P.Q., Xing, C.Z., Ji, M.C. & Xin, N.H. (2010). Isotherms and kinetics of Si adsorption in soils. *Soil and Plant Science*, 60:157-165.

- Liu, Y. & Liu, Y.J. (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, 61:229-242.
- Lucas, Y., Luizao, F., Chauvel, A., Rouiller, J. & Nahon, D. (1993). The relation between biological activity of the rainforest and mineral composition of the soils. *Journal of Soil Science*, 260:521-523.
- Ma, J., Goto, S., Tamai, K. & Ichii, M. (2001). Role of root hairs and lateral roots in silicon uptake by rice. *Plant Physiology*, 127:1773-1780.
- Ma, J.F., Miyake, Y. & Takahashi, E. (2001). Silicon as a beneficial element for crop plants. In Datnoff, L.E.; Snyder, G. H. & Korndorfer, G.H., (Eds), In *Silicon in Agriculture* (pp.57–84). Amsterdam: Elsevier Science.
- Ma, J.F., Nishimra, K. & Takahashi, E. (1989). Effect of silicon on the growth of rice plant at different growth stages. *Soil Science and Plant Nutrition*, Volume 35, pp.347-356.
- Ma, J.F. & Takahashi, E. (2002). Soil, fertilizer, and plant silicon research in Japan. Amsterdam: Elsevier Science.
- Malkoc, E. (2006). Ni (II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*. *Journal of Hazardous Materials*, 137:899-908.
- Marschner, H. (1995). Parte I. Nutritional physiology. In Marschner, H. (ed.) *Mineral nutrition of higher plants* (2° ed.). London: Academic Press.
- Matichencov, V.V. & Bocharnikova, E.A. (2001). The relationship between silicon and soil physical and chemical properties. In Datnoff, L.E.; Snyder, G. H. & Korndorfer, G.H., (Eds), In *Silicon in Agriculture* (pp.57–84). Amsterdam: Elsevier Science.
- Matichenkov, V.V., Bocharnikova, E.A., Calvert, D.V. & Snyder, G.H. (2000). Comparison study of soil silicon status in sandy soils of south Florida. *Soil Crop Science Society. Florida Proc.*, 59:132-137.
- Matichenkov, V.V. & Snyder, G.H. (1996). The mobile silicon compounds in some South Florida soils. *Eurasian Soil Science*, 12:1165-1173.

- McKeague, J.A. & Cline, M.G. (1963). Silica in soil solutions: II. The adsorption of monosilicic acid by soil and by other substances. *Canadian Journal of Soil Science*, 43:83–96.
- Menzies, J.P., Bowen, D. & Ehret, D.M. (1992). Foliar application of potassium silicate reduces severity of powdery mildew on cucumber, muskmelon, and zucchini squash. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 117:902–905.
- Mitani, N. & Ma, J. (2005). Uptake system of silicon in different plant species. *Journal of Experimental Botany*, 56(441):1255-1261.
- Miyake, Y. & Takahashi, E. (1982). Effect of silicon on the growth of solution-cultured cucumber plants, Part 16. Comparative studies on silica nutrition in plants. *Japanese Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 53:15–22.
- Observatorio Meteorológico Alexander Von Humboldt. (2010). Datos de temperaturas promedio- 2010. Universidad Nacional Agraria La Molina.
- Oliveira, L.A., Korndörfer, G.H. & Pereira. (2007). Acumulación de silicio en arroz de diferentes condiciones de pH de la rizósfera. *Journal of Soil Science*, 31:685-690.
- Panov, N.P., Goncharova, N.A. & Rodionova, L.P. (1982). The role of amorphous silicic acid in solonetz soil processes. *Vestnik Agricultural Science*, 11:18-27.
- R Core Team, (2017). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org/>.
- Roy, A., Ali, M.V., Fox, R. & Silva, J. (1971). Influence of calcium silicate on phosphate solubility and availability in Hawaiian Latosols. In: Evaluation ISoSFa (ed.). New Delhi: University of Hawaii.
- Schindler, P. W., Furst, B., Dick, R. & Wolf, P.O. (1976). Ligand properties of surface silanol groups I. Surface complex formation with Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>3+</sup> and Pb<sup>2+</sup>. *Journal of Colloid and Interface Science*, pp. 55:469.
- Shimoyama, S. (1958). Cytological studies in the genus Euphorbia II. Chromosome numbers of some Euphorbia species. Annual Report National Institute of Genetic Japan, Japan.

- Snyder, G.H. (1991). Development of silicon soil test for Hystosol-grown rice. University of Florida, Belle Glade.
- Tan, K.H. (1982). The effect of interaction and adsorption of silica on structural changes in clay minerals. *Soil Science*, 134(5):300-307.
- Walkley, A.J. & Black, I.A. (1934). Estimation of soil organic carbon by the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37:29-38.
- Wang, H.L., Li, C.H. & Liang, Y.C. (2001). Agricultural utilization of silicon in China. In Datnoff, L.E.; Snyder, G. H. & Korndorfer, G.H., (Eds), *In Silicon in Agriculture* (pp.57–84). Amsterdam: Elsevier Science.
- Wonisch H., Gérard, F., Dietzel, M., Jaffrain, J., Nestroy, O. & Boudot, J. (2008). Occurrence of polymerized silicic acid and aluminum species in two forest soil solutions with different acidity. *Geoderma*, 144:435–445.
- Yu, Q.Y. & Li, X.L. (1999). Study on adsorption and desorption of silicon in soils. *Journal of Anhui Agrotechnical. Teachers College* (in Chinese), 13(3):1-6.
- Zavaleta, G.A. (1992). *Edafología. El Suelo en Relación con la Producción*. Lima: A & B.
- Zapata, R. (2004). *La química de la acidez del suelo*. Medellin, Colombia: Cargraphics.
- Zhang, Q. & Hou, W. (2008). Adsorption behavior of Pb (II) on montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 320: 92-97.

## VIII. ANEXOS

### Anexo 1. Base de datos de la sorción de silicio en los suelos de los caseríos La Divisoria, Río Frío y San Isidro.

**Tabla 5: Base de datos para la determinación de la sorción de silicio observado ( $q_0$ ) en el suelo de La Divisoria**

Dosis de Si inicial	Tiempo agitación	[Si] en equilibrio $C_e$	[Si] sorbido	Sorción de Si observado $q_0$
mg L <sup>-1</sup>	horas	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg kg suelo <sup>-1</sup>
5.00	2	1.9	3.1	62.4 cd
10.00	2	4.5	4.5	89.3 bcd
15.00	2	5.8	5.9	117.9 cb
20.00	2	8.4	9.7	193.8 b
50.00	2	23.6	25.8	515.1 a
70.00	2	40.8	25.9	518.1 a
90.00	2	55.4	25.5	510.0 a
5.00	24	1.7	3.3	66.0 e
10.00	24	4.2	4.7	94.8 de
15.00	24	5.9	5.8	115.7 d
20.00	24	9.6	8.5	169.1 c
50.00	24	29.1	20.2	404.7 b
70.00	24	43.0	23.7	474.9 a
90.00	24	56.1	24.8	496.0 a
5.00	48	2.9	2.1	41.7 d
10.00	48	6.1	2.8	56.6 d
15.00	48	8.0	3.7	74.5 d
20.00	48	12.1	5.9	120.0 c
50.00	48	35.5	13.9	278.1 b
70.00	48	50.0	16.7	333.1 a
90.00	48	63.4	17.4	348.7 a

**Tabla 6: Base de datos para la determinación de la sorción de silicio observado ( $q_0$ ) en el suelo del caserío Río Frío**

<b>Dosis de Si inicial</b>	<b>Tiempo agitación</b>	<b>[Si] en equilibrio Ce</b>	<b>[Si] sorbido</b>	<b>Sorción de Si observado <math>q_0</math></b>
<b>mg L<sup>-1</sup></b>	<b>horas</b>	<b>mg L<sup>-1</sup></b>	<b>mg L<sup>-1</sup></b>	<b>mg kg suelo<sup>-1</sup></b>
5.00	2	2.1	2.9	59.0 e
10.00	2	2.7	6.2	124.5 d
15.00	2	5.5	6.2	123.6 d
20.00	2	9.0	9.1	181.2 c
50.00	2	26.2	23.1	462.7 b
70.00	2	37.3	29.4	588.7 a
90.00	2	51.2	29.7	594.2 a
5.00	24	2.5	2.5	49.9 f
10.00	24	5.2	3.8	75.3 de
15.00	24	6.3	5.4	107.6 d
20.00	24	9.2	8.9	172.7 c
50.00	24	24.6	24.7	494.5 b
70.00	24	37.2	29.5	589.9 a
90.00	24	49.8	31.1	622.3 a
5.00	48	3.6	1.4	28.9 f
10.00	48	6.4	2.5	50.3 de
15.00	48	7.7	4.1	81.1 d
20.00	48	11.6	6.4	128.7 c
50.00	48	34.7	14.7	293.4 b
70.00	48	50.2	16.5	330.9 a
90.00	48	63.2	17.7	353.1 a

**Tabla 7: Base de datos para la determinación de la sorción de silicio observado ( $q_0$ ) en el suelo del caserío San Isidro**

Dosis de Si inicial	Tiempo agitación	[Si] en equilibrio $C_e$	[Si] sorbido	Sorción de Si observado $q_0$
mg L <sup>-1</sup>	horas	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg kg suelo <sup>-1</sup>
5.00	2	1.8	3.2	63.6 e
10.00	2	4.3	4.6	92.7 de
15.00	2	6.3	5.5	109.1 cd
20.00	2	10.7	7.4	147.2 c
50.00	2	32.3	17.0	340.9 b
70.00	2	47.7	19.0	379.9 ab
90.00	2	60.6	20.2	404.4 a
5.00	24	2.2	2.8	55.5 e
10.00	24	4.7	4.2	84.9 de
15.00	24	6.5	5.2	104.9 d
20.00	24	10.1	8.0	160.1 c
50.00	24	29.3	20.1	401.1 b
70.00	24	43.3	23.4	467.8 a
90.00	24	56.2	24.6	492.4 a
5.00	48	4.3	0.7	13.5 e
10.00	48	5.5	3.4	68.6 de
15.00	48	7.2	4.5	90.6 d
20.00	48	11.0	7.0	140.8 c
50.00	48	33.0	16.3	326.3 b
70.00	48	48.3	18.4	368.2 ab
90.00	48	61.6	19.3	386.0 a



**Anexo 2. Base de datos de la sorción de silicio estimado (q) por el modelo de Langmuir en los suelos de los caseríos La Divisoria, Río Frío y San Isidro.**

**Tabla 8: Base de datos del suelo de La Divisoria para la determinación de la sorción de silicio estimado (q) por el modelo de Langmuir**

<b>Dosis de Si inicial</b>	<b>[Si] en equilibrio Ce</b>	<b>[Si] sorbido observado q<sub>o</sub></b>	<b>Relación Ce / q<sub>o</sub></b>	<b>Sorción de Si estimado q</b>
<b>mg L<sup>-1</sup></b>	<b>mg L<sup>-1</sup></b>	<b>mg kg suelo<sup>-1</sup></b>		<b>mg kg suelo<sup>-1</sup></b>
0.00	0.36	0.00	---	9.82
5.00	1.75	65.42	0.03	44.90
10.00	4.19	94.76	0.04	99.40
15.00	5.96	115.39	0.05	134.01
20.00	9.62	169.08	0.06	195.55
50.00	29.12	404.73	0.07	390.61
70.00	43.01	473.75	0.09	464.43
90.00	56.07	496.01	0.11	511.62

**Tabla 9: Base de datos del suelo de Río Frío para la determinación de la sorción de silicio estimado (q) por el modelo de Langmuir**

<b>Dosis de Si inicial</b>	<b>[Si] en equilibrio Ce</b>	<b>[Si] sorbido observado q<sub>o</sub></b>	<b>Relación Ce / q<sub>o</sub></b>	<b>Sorción de Si estimado q</b>
<b>mg L<sup>-1</sup></b>	<b>mg L<sup>-1</sup></b>	<b>mg kg suelo<sup>-1</sup></b>		<b>mg kg suelo<sup>-1</sup></b>
0.00	0.05	0.00		0.90
5.00	2.53	49.85	0.05	46.55
10.00	5.16	75.30	0.07	93.24
15.00	6.34	107.61	0.06	113.63
20.00	9.17	178.06	0.05	161.03
50.00	24.63	494.54	0.05	390.07
70.00	37.21	589.90	0.06	545.70
90.00	49.75	622.34	0.08	679.65

**Tabla 10: Base de datos del suelo de San Isidro para la determinación de la sorción de silicio estimado (q) por el modelo de Langmuir**

Dosis de Si inicial	[Si] en equilibrio Ce	[Si] sorbido observado q <sub>o</sub>	Relación Ce / q <sub>o</sub>	Sorción de Si estimado q
mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg kg suelo <sup>-1</sup>		mg kg suelo <sup>-1</sup>
0.00	0.40	0.00		8.43
5.00	2.24	55.54	0.04	45.27
10.00	4.68	84.88	0.06	89.63
15.00	6.48	104.91	0.06	119.49
20.00	10.07	160.10	0.06	173.12
50.00	29.30	401.14	0.07	369.37
70.00	43.31	467.76	0.09	457.16
90.00	56.25	492.42	0.11	516.16

**Anexo 3. Base de datos para la determinación de la sorción de silicio estimado (q) por el modelo de Freundlich en los suelos de los caseríos La Divisoria, Río Frío y San Isidro.**

**Tabla 11: Base de datos del suelo de La Divisoria para la determinación de la sorción de silicio estimado (q) por el modelo de Freundlich**

Dosis de Si inicial	[Si] en equilibrio Ce	[Si] sorbido observado q <sub>o</sub>	ln Ce	ln q <sub>o</sub>	ln q <sub>o</sub> estimado	Sorción de Si estimado q
mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg kg suelo <sup>-1</sup>				mg kg suelo <sup>-1</sup>
0.00	0.36	0.00	-1.01		3.07	21.49
5.00	1.75	65.42	0.56	4.18	4.07	58.55
10.00	4.19	94.76	1.43	4.55	4.63	102.31
15.00	5.96	115.39	1.78	4.75	4.85	128.12
20.00	9.62	169.08	2.26	5.13	5.16	174.11
50.00	29.12	404.73	3.37	6.00	5.87	353.42
70.00	43.01	473.75	3.76	6.16	6.12	453.48
90.00	56.07	496.01	4.03	6.21	6.29	537.20

**Tabla 12: Base de datos del suelo de Río Frío para la determinación de la sorción de silicio estimado (q) por el modelo de Freundlich**

<b>Dosis de Si inicial</b>	<b>[Si] en equilibrio Ce</b>	<b>[Si] sorbido observado q<sub>o</sub></b>	<b>ln Ce</b>	<b>ln q<sub>o</sub></b>	<b>ln q<sub>o</sub> estimado</b>	<b>Sorción de Si estimado q</b>
<b>mg L<sup>-1</sup></b>	<b>mg L<sup>-1</sup></b>	<b>mg kg suelo<sup>-1</sup></b>				<b>mg kg suelo<sup>-1</sup></b>
0.00	0.05	0.00	-3.04	---	0.17	1.19
5.00	2.53	49.85	0.93	3.91	3.86	47.45
10.00	5.16	75.30	1.64	4.32	4.52	92.06
15.00	6.34	107.61	1.85	4.68	4.71	111.49
20.00	9.17	178.06	2.22	5.18	5.06	157.0
50.00	24.63	494.54	3.20	6.20	5.97	392.81
70.00	37.21	589.90	3.62	6.38	6.36	576.03
90.00	49.75	622.34	3.91	6.43	6.63	754.36

**Tabla 13: Datos del suelo de San Isidro para la determinación de la sorción de silicio estimado (q) por el modelo de Freundlich**

<b>Dosis de Si inicial</b>	<b>[Si] en equilibrio Ce</b>	<b>[Si] sorbido observado q<sub>o</sub></b>	<b>ln Ce</b>	<b>ln q<sub>o</sub></b>	<b>ln q<sub>o</sub> estimado</b>	<b>Sorción de Si estimado q</b>
<b>mg L<sup>-1</sup></b>	<b>mg L<sup>-1</sup></b>	<b>mg kg suelo<sup>-1</sup></b>				<b>mg kg suelo<sup>-1</sup></b>
0.00	0.40	0.00	-0.91		2.70	14.92
5.00	2.24	55.54	0.81	4.02	3.96	52.50
10.00	4.68	84.88	1.54	4.44	4.50	89.88
15.00	6.48	104.91	1.87	4.65	4.74	113.94
20.00	10.07	160.10	2.31	5.08	5.06	157.26
50.00	29.30	401.14	3.38	5.99	5.84	343.15
70.00	43.31	467.76	3.77	6.15	6.12	456.53
90.00	56.25	492.42	4.03	6.20	6.31	552.54