

VALORACIÓN DE SILICIO EN ENMIENDAS



Universidad
del Cauca

ANGERY DANIELA CÓRDOBA CAJIGAS

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2019**

VALORACIÓN DE SILICIO EN ENMIENDAS

**Proyecto de Trabajo de Grado en Modalidad de Pasantía
Requisito Para Optar el Título de Químico**

ANGERY DANIELA CÓRDOBA CAJIGAS

DIRECTOR

FERNANDO JOSE HERNANDEZ BLANCO. Ph.D

ASESOR

CLAUDIA XIMENA MARTÍNEZ VALENCIA. M.Sc

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2019**

Nota de aceptación

DIRECTOR _____
FERNANDO JOSE HERNANDEZ BLANCO. Ph. D

JURADO _____
LEIDY ROCIO NIÑO CAMACHO. Ph. D

JURADO _____
RODRIGO ANDRES SARRIA. Ph.D

Popayán-Cauca, 25 de enero de 2019

VALORACIÓN DE SILICIO EN ENMIENDAS

CONTENIDO

RESUMEN	11
INTRODUCCIÓN	13
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	15
2. OBJETIVOS.....	16
3. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.....	17
3.1. ACIDEZ DEL SUELO	17
3.1.1. Causas de la acidez	17
3.1.2. Manejo de la acidez del suelo	18
3.2. SILICIO.....	18
3.3. REQUERIMIENTO DE SILICIO.....	19
3.3.1. Silicio en el suelo	19
3.3.2. Silicio en la planta	20
3.3.2.1. Funciones a nivel mecánico.....	20
3.3.2.2. Funciones a nivel fisiológico	21
3.3.2.3. Funciones a nivel químico.....	21
3.4. ENMIENDA.....	21
3.4.1. Enmiendas de Silicio	21
3.5. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LAS ENMIENDAS.....	22
3.5.1. Eficiencia Granulométrica (EG).....	22
3.5.2. Poder de Neutralización (PN).....	23
3.5.2.1. Poder relativo de neutralización total (PRNT)	23
3.6. MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE SILICIO.....	23
3.6.1. Extracción ácida.....	24
3.6.2. Tampón de acetato	24
3.6.3. Intercambio de cationes ácidos.....	24
3.6.4. Método de columna.....	24
3.6.5. Nitrato de sodio y carbonato de sodio	24

3.6.6.	Determinación de silicio total con ácido fluorhídrico	25
3.7.	ESTANDARIZACIÓN DE METODOLOGÍAS INSTRUMENTALES	26
3.7.1.	Exactitud	26
3.7.2.	Precisión	26
3.7.3.	Linealidad	27
3.7.4.	Sensibilidad	27
3.7.5.	Límite de Detección (LD)	27
3.7.6.	Límite de Cuantificación (LC)	28
3.7.7.	Porcentaje de recuperación	28
3.7.8.	Incertidumbre	28
3.8.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO	29
3.8.1.	Comparación de una medida experimental con un dato conocido	29
3.8.2.	Comparación de dos o más medidas experimentales mediante ANOVA... ..	30
3.8.3.	Variación dentro de muestras	30
3.8.4.	Variación entre muestras	30
3.8.5.	Prueba de homogeneidad de varianzas (estadístico de Levene)	31
3.8.6.	Distribución normal de las poblaciones (Prueba de Shapiro-Wilks)	31
3.8.7.	Prueba de comparación múltiple (Duncan)	32
3.9.	ESPECTROFOTOMETRÍA UV-Vis	33
3.10.	Método de cuantificación de la curva de calibración	33
4.	METODOLOGÍA	34
4.1.	MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS	34
4.2.	UBICACIÓN GEOGRÁFICA PARA LA TOMA DE MUESTRA DE ENMIENDAS	35
4.2.1.	Adecuación de muestras de enmiendas	36
4.2.2.	Características de las muestras analizadas	38
4.2.3.	Fase de laboratorio	39
4.3.	PARAMÉTROS A DETERMINAR	40
4.4.	DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LAS ENMIENDAS	41
4.4.1.	Eficiencia granulométrica (EG)	41

4.4.2.	Poder de neutralización (PN)	42
4.4.2.1.	Poder relativo de neutralización total (PRNT)	42
4.4.3.	Humedad.....	43
4.4.4.	Solubilidad.....	43
4.5.	METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE SILICIO EN ENMIENDAS 43	
4.5.1.	Metodología de base.....	43
4.5.2.	Estandarización de la metodología de cuantificación, Espectrofotómetro UV-Vis 44	
4.5.3.	Elaboración de las curvas de calibración	45
4.5.4.	Parámetros de calidad de la metodología	46
4.5.4.1.	Precisión	46
4.5.4.2.	Linealidad.....	46
4.5.4.3.	Sensibilidad.....	46
4.5.4.4.	Repetibilidad	47
4.5.4.5.	Límites de Detección y Cuantificación	47
4.5.4.6.	Porcentaje de recuperación	47
4.5.5.	ANÁLISIS DE MUESTRAS	47
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
5.1.	ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LAS ENMIENDAS	48
5.1.1.	Eficiencia granulométrica (EG).....	48
5.1.2.	Poder de neutralización (PN)	51
5.1.2.1.	Poder relativo de neutralización total (PRNT)	52
5.1.3.	Humedad.....	54
5.1.4.	Solubilidad.....	54
5.2.	ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN.....	55
5.2.1.	Curva de calibración.....	55
5.2.1.1.	Evaluación de la Sensibilidad y Linealidad	56
5.2.1.2.	Repetibilidad	58
5.2.1.3.	Exactitud y Precisión.....	59
5.2.1.4.	Límites de Detección y Cuantificación	60

5.2.2. Evaluación de silicio total	60
5.2.2.1. Exactitud y Precisión.....	63
5.2.2.2. Prueba de Homogeneidad de varianzas (Levene).....	64
5.2.3. Evaluación de silicio “soluble”	65
6. CONCLUSIONES	69
7. RECOMENDACIONES.....	69
BIBLIOGRAFÍA	70
ANEXOS	75

LISTA DE ACRONIMOS Y ABREVIATURAS

Si: Silicio
Al³⁺: Aluminio intercambiable
SFT: Según la ficha técnica
EG: Eficiencia granulométrica
PN: Poder de neutralización
PRNT: Poder relativo de neutralización total
H₄SiO₄: Ácido silícico, ácido monosilícico
UV-Vis: Espectrofotometría de ultravioleta visible
SiO₂nH₂O: Silicio amorfo
Ca: Calcio
Mg: Magnesio
K: Potasio
Na: Sodio
Al: Aluminio
H: Hidrogeno
C: Carbono
O: Oxigeno
N: Nitrógeno
P: Fósforo
S: Azufre
Fe: Hierro
Mn: Manganeseo
Zn: Zinc
Cu: Cobre
B: Boro
Cl: Cloro
Ni: Níquel
OH: Hidroxilo
Al(OH)₃: Hidróxido de aluminio
Mg₃Si₂O₅(OH)₄: Antigorita
Mg_{1.6}Fe(II)_{0.4}SiO₄: Olivino
CaCO₃: Carbonato de calcio
HCl: Ácido clorhídrico
Na₂CO₃: Carbonato de sodio
NH₄NO₃: Nitrato de amonio
AAPFCO: Association of American Plant Food Control Officials (Asociación americana oficial de control de alimentos y plantas)
IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)
NTC: Norma técnica colombiana
CaSiO₃: Silicato de calcio (Wollastonita)
H₀: Hipótesis nula
SiO₂: Dióxido de silicio
Mesh: Número de orificios por pulgada cuadrada
NaOH: Hidróxido de sodio

HF: Ácido fluorhídrico
H₂SO₄: Ácido sulfúrico
H₃BO₃: Ácido bórico
HClO₄: Ácido perclórico
CH₃COOH: Ácido acético
(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O: Molibdato de amonio
C₄H₆O₆: Ácido tartárico
C₆H₈O₆: Ácido ascórbico
CV: Coeficiente de varianza
S²: Varianza
s: Desviación estándar
SiF₄: tetrafluoruro de Si
LC: límite de Cuantificación
LD: límite de Detección

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Material utilizado en los procedimientos.....	34
Tabla 2. Equipos utilizados en los procedimientos.....	34
Tabla 3. Reactivos de grado analítico.....	35
Tabla 4. Composición de muestras en términos de % SiO ₂	37
Tabla 5. Eficiencia relativa granulométrica con base en el tipo de malla.....	41
Tabla 6. Uso de distintos extractantes para la determinación de Si "Soluble".....	44
Tabla 7. Parámetros de trabajo en espectrometría UV-Vis para análisis de silicio.....	45
Tabla 8. Concentraciones en mg/L y adición de la solución madre.....	46
Tabla 9. Determinación de la eficiencia granulométrica (EG).....	48
Tabla 10. Análisis de tamices automático.....	50
Tabla 11. Valores del poder de neutralización de las enmiendas.....	51
Tabla 12. % de PRNT obtenido de las muestras evaluadas.....	53
Tabla 13. Datos de humedad teóricos y experimentales de las enmiendas.....	54
Tabla 14. Datos de solubilidad de las enmiendas.....	55
Tabla 15. Curva de calibración.....	56
Tabla 16. Determinación de parámetros de sensibilidad y linealidad curva de calibración.....	57
Tabla 17. Correlación de Pearson.....	58
Tabla 18. Prueba de normalidad en función de la concentración, Shapiro-Wilk.....	58
Tabla 19. Prueba de ANOVA, concentración como variable independiente.....	59
Tabla 20. Prueba Duncan.....	59
Tabla 21. Calculo del límite de Detección y Cuantificación.....	60
Tabla 22. Porcentajes experimentales y reportados SFT de Si (SiO ₂).....	62
Tabla 23. Determinación de la exactitud y precisión.....	63
Tabla 24. Análisis de homogeneidad de varianza.....	64
Tabla 25. Análisis de ANOVA.....	64
Tabla 26. Datos determinación de Si "soluble en Na ₂ CO ₃ -NH ₄ NO ₃	65
Tabla 27. Análisis de homogeneidad de Varianza Si "Soluble" Na ₂ CO ₃ -NH ₄ NO ₃	66
Tabla 28. Análisis de Anova Si "Soluble" Na ₂ CO ₃ -NH ₄ NO ₃	66
Tabla 29. Si "Soluble" en distintos extractantes.....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Composición del producto comercial.....	22
Figura 2. Solubilidad porcentual de Si, considerando tiempo de reposo (Sebastian y col. (2013))	25
Figura 3. Variación de la pendiente (Sandoval, 2010).....	27
Figura 4. Ubicación geográfica, recolección de enmiendas	36
Figura 5. Ubicación geográfica, centro de Investigación CENICAFÉ	37
Figura 6. Disponibilidad de algunas muestras de enmiendas (Cenicafé)	38
Figura 7. Proceso de adecuación de muestras	39
Figura 8. Separación de la muestra en los diferentes tamices	41
Figura 9. Tratamiento de las muestras, determinación PN (Cenicafé)	42
Figura 10. Espectrofotómetro de UV-Vis, disponible en Cenicafé.....	45
Figura 11. Analizador automático de tamices, disponible en Cenicafé	50
Figura 12. Fijación de H_4SiO_4 por adsorción sobre la superficie de un óxido-hidróxido de hierro (Fe)	52
Figura 13. Promedio de la curva de calibración	56
Figura 14. a) Extracción con ácido fuerte, b) Extracción completa Si total.....	61
Figura 15. Preparación de muestras para la cuantificación.....	61

RESUMEN

La acidez de los suelos es una limitante común en la producción de café, ya que la mayoría de los suelos en Colombia y en los que hay cultivo de café son ácidos (Anexo A). Su manejo se realiza generalmente a través de la aplicación de enmiendas, principalmente materiales encalantes (óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos), con los que se busca elevar el pH, neutralizar el aluminio intercambiable (Al^{3+}) y aportar nutrientes al suelo.

Hoy en día, aún no se dispone de información suficiente acerca de las propiedades de las enmiendas que son comercializadas en el país, debido a que las especificaciones incluidas en las fichas técnicas son limitadas y por otra parte, lo descrito en ellas no corresponde con la realidad del producto en término de la cantidad de silicio (Si) afectando con ellos hasta la calidad del producto. Por lo anterior, es de gran importancia para CENICAFÉ realizar esta investigación que permitió estandarizar una metodología para verificar la composición de Si en los productos actualmente comercializados, adicionalmente se evaluó las propiedades de las enmiendas de uso común para la corrección de acidez en la zona cafetera de Colombia, tamaño de partícula y especialmente poder de neutralización del cual no se dispone como se mencionó anteriormente información clara y veraz en la ficha técnica del producto.

Debido al trabajo que realiza CENICAFÉ para los agricultores Colombianos es importante la regulación de dichos productos que brinden datos confiables; de ahí la importancia y la necesidad de contar con una metodología estandarizada para la determinación de Si, empleando herramientas estadísticas como medidor de la calidad del método, que sirvan como criterios de confianza y aceptación en la metodología implementada, cumpliendo de esta manera con lo requerido por CENICAFÉ. La metodología instrumental para realizar el estudio fue UV-Vis, una técnica instrumental de costo inferior a otras empleadas para la medición de silicio (AA) y que permitirá realizar un control de calidad más económico para fabricantes, proveedores y productores. Además, que las concentraciones de las enmiendas evaluadas presentaron valores bajos (menores a 10%) en términos de Si, pero que podrían ser cuantificados por UV-Vis por lo que no fue necesario utilizar Absorción Atómica (AA) ya que la sensibilidad de la metodología propuesta fue suficiente para cuantificar las concentraciones de trabajo. Al realizar el análisis de Si total empleando extracción ácida y para Si "Soluble" mediante extractantes ácidos y básicos a las 12 muestras se encontró discrepancias entre los valores reportados según la ficha técnica (SFT) y el valor real experimental, obteniéndose errores hasta el 20% en la determinación de Si total (SiO_2), estos métodos de cuantificación mostraron precisión analítica (Curva de calibración y %CV <3%, con n=10, Reproducibilidad para n=4 en Si total y n=3 para Si "soluble", ambos con %CV <3%), linealidad adecuada ($R^2 > 0,998$). La caracterización de las enmiendas dio resultados satisfactorios para algunas de ellas, siendo estas aprovechables para las plantas, sin embargo, se encontraron características que desfavorecen el

producto como lo es la eficiencia granulométrica (EG), con lo cual se establece una dependencia de la eficiencia del producto con la composición de los mismos.

INTRODUCCIÓN

La nutrición mineral de las plantas ha sido uno de los factores más estudiados por lo que el desarrollo de la agricultura en el mundo establece que para los distintos cultivos de América Latina, como las demás especies de plantas, requieren para su adecuado desarrollo y producción, un total de 17 elementos esenciales: Carbono, Hidrógeno, Oxígeno, Nitrógeno, Fósforo, Potasio, Calcio, Magnesio, Azufre, Hierro, Manganeso, Zinc, Cobre, Boro, Molibdeno, Cloro y Níquel. Adicionalmente deben considerarse los elementos denominados “Benéficos” para la elaboración de sus paredes celulares resistentes, lo cual favorece varios aspectos de las plantas; entre los cuales se encuentra el silicio (Marschener, 1995), (Datnofft y *Col*, 2007).

Por lo tanto, el Si es considerado como el elemento más importante del siglo XXI, ya que además de su importancia en la agricultura para mejorar la productividad y la salud en general de los cultivos, también es fundamental en varias industrias, como la electrónica, optoelectrónica, computacional, para la fabricación de lentes, esmaltes, cerámicas, resinas y microchips (Patwardhan, 2012); siendo éste uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre, su disponibilidad es muy pequeña para las plantas, por lo que es importante destacar que no todo el silicio que está presente en el suelo, está disponible; dado que la mayor parte esta como cuarzo (inerte) o como silicatos cristalinos (muy lentamente solubles). Las sustancias activas del silicio en el suelo, están representadas por el ácido monosilícico (ácido silícico), ácidos polisilícicos y los compuestos organosilicados. Este elemento se absorbe fácilmente como ácido silícico H_4SiO_4 , de modo que las plantas lo contienen en concentraciones que van de una fracción de 1% hasta un 10%; sin embargo, este ácido silícico puede ser removido por lixiviación de los suelos, de regiones lluviosas meteorizadas a altamente meteorizadas, por lo cual puede presentarse aún en concentraciones más bajas y a menudo es necesario suplirlo con el uso de enmiendas (Ma y *Col*, 2001).

La necesidad de obtener un mayor conocimiento acerca de la adecuada y eficiente fertilización y uso de enmiendas silicatadas, ha propiciado la investigación de metodologías para el análisis de este elemento en enmiendas o cales que sean capaces de satisfacer la demanda nacional; ya que del mismo modo como ocurre en la naturaleza, sucede con fuentes de enmiendas que contienen silicio, es decir no todo el silicio contenido en las mismas es aprovechado por las plantas, dado que en la mayoría de los casos la cantidad del elemento es superior a la capacidad de absorción por parte de las raíces o puede estar presente en una forma amorfa. Por lo tanto, el propósito en la extracción de silicio de una enmienda es obtener la fracción de Si soluble con la solución del suelo para simular la mayor disponibilidad de este nutriente, extraído de la fuente.

Teniendo en cuenta lo anterior y considerando que el Centro Nacional de Investigación de café (CENICAFÉ) no cuenta con una metodología estandarizada para la determinación de Si en enmiendas, al igual que con la promoción de requisitos para los organismos reguladores, con este trabajo se logró obtener una

metodología analítica de fácil acceso a todos los actores involucrados en el mundo de la producción de café que es económica, sencilla y que permite determinar el contenido de silicio en enmiendas inorgánicas mediante técnicas instrumentales sensibles de análisis químico que requieren métodos estandarizados, lo que constituye una base científica para reglamentar el contenido preciso de las fuentes de silicio que normalmente se comercializan, y garantizar su calidad en el contenido de Si. Además de obtener una metodología para los centros de estudio que dependen de fuentes de calidad para certificar su investigación.

En el presente trabajo de grado en modalidad pasantía se planteó estandarizar una metodología para la determinación de Si en enmiendas, empleando metodologías certificadas como NTC 6193 utilizando ácidos fuertes, NTC 5167 e igualmente en NTC 6193 donde se reporta la determinación con HF aportando ventajas en la disminución por volatilización y reducción en la contaminación. Se realizó la implementación del método para la determinación por UV-Vis según lo reportado en el Manual de Métodos Analíticos Oficiales para Fertilizantes y Correctivos (Wonghan y *Col*, 2013), entre otros (Korndorfer, 2010); como también teniendo en cuenta la experiencia del Laboratorio de Control y Calidad Mejisulfatos¹ quienes nos compartieron algo de su conocimiento en la realización de ensayos en enmiendas utilizando la técnica de UV-Vis; de esta manera poder desarrollar y estandarizar una metodología para CENICAFÉ requiriendo así de un menor tiempo de análisis, generando menos residuos que son más amigables con el medio ambiente en comparación en la utilización de ácidos aún más fuertes y aportando resultados confiables y precisos.

¹ <http://mejisulfatos.com/>

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Cada día toma más importancia el manejo técnico de la fertilización y corrección de los desequilibrios químicos en los diferentes suelos ácidos, aún más, cuando estos están ubicados en zonas con altas precipitaciones que facilitan la lixiviación de las bases e incremento de la acidez del mismo (Matichenkov, 2002). El manejo de la acidez del suelo por parte de la mayoría de agricultores en Colombia no es el más adecuado debido al desconocimiento de las diferentes fuentes encalantes y de la falta de asistencia técnica debida.

Actualmente en el mercado hay una serie de fuentes sólidas y líquidas, que son utilizadas como enmiendas del suelo o fertilizantes; presentando cada una diferentes características, siendo aplicadas dependiendo de las propiedades del suelo (pH, nutrientes, textura, clima, relieve) y del tipo de cultivo (exigencias nutricionales, tolerancia al aluminio). Sin embargo, existe poca información acerca del estudio de enmiendas de Si, su composición y su efecto en el cultivo de café. Algunos estudios indican que el incremento en rendimiento logrados con la aplicación de silicio, principalmente en arroz y caña de azúcar; es inducido a una mayor tolerancia a factores bióticos y abióticos y resistencia a plagas (González, 2015); que conlleva a una mayor demanda de enmiendas con contenido de silicio en el mercado.

Dado que CENICAFÉ es un centro de investigación que entre otros incluye las enmiendas como productos de interés a fin de brindar conocimientos científicos para compartir al caficultor, se estudió la necesidad de implementar una metodología estandarizada que permita establecer los contenidos verdaderos de Si, ya que no todo el silicio contenido en las enmiendas logra ser aprovechable para las plantas, de ahí la importancia de caracterizar las diferentes enmiendas, en términos de su contenido de silicio total y soluble para garantizar la calidad en el contenido nutricional del elemento; por lo que se realizó la búsqueda de una metodología que sea de más fácil acceso, económica y que aporte mayores beneficios al caficultor.

2. OBJETIVOS

Objetivo General

Estandarizar una metodología analítica por UV-Vis que permita la cuantificación del contenido de silicio en enmiendas inorgánicas de uso común en la zona cafetera de Colombia.

Objetivos Específicos

Obtener y caracterizar las propiedades físicas y químicas de muestras de enmiendas con silicio en su composición y que son de uso común en la zona cafetera.

Implementar y estandarizar una metodología analítica para la cuantificación de silicio en enmiendas empleando espectroscopia de UV-Vis.

3. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

La fertilidad del suelo y la nutrición adecuada de un sistema depende de un correcto manejo del mismo, ya que aproximadamente el 80% de los suelos en Colombia son ácidos, pertenecen a la zona húmeda y cálida, donde por ser mayoritariamente húmedo y por exceso de precipitación se lavan las bases que están en el suelo como calcio, magnesio, potasio y sodio, cuando estos elementos se lixivian los suelos pasan a tener condiciones ácidas, lo que hace necesario el uso de encalamiento al suelo (Malagón, 2003; Osorio, 2014).

3.1. ACIDEZ DEL SUELO

Los suelos ácidos se generan por una pérdida de cationes básicos (Calcio-Ca, Magnesio-Mg, Potasio-K y Sodio-Na) y una acumulación de cationes ácidos (Aluminio-Al e Hidrógeno-H) alcanzando niveles que resultan tóxicos para las plantas (Campillo, 2014); así mismo, se alteran las poblaciones y las actividades de los microorganismos que intervienen en la mineralización de la materia orgánica y de la transformación de nitrógeno y azufre (Sadeghian, 2016). La mayoría de los suelos de la zona cafetera son de carga variable o de carga dependiente del pH; esto quiere decir que el incremento de la acidez se traduce en una disminución de la Capacidad de Intercambio Catiónica Efectiva (CICE). Este fenómeno tiene implicaciones considerables en la fertilidad del suelo y la eficiencia de la fertilización, pues entre más ácido el suelo habrá menor capacidad de retención, más aluminios ocupando los sitios de intercambio, menos participación de las bases intercambiables y más susceptibilidad de éstos a perderse por lavado (Sadeghian, 2016).

3.1.1. Causas de la acidez

El factor limitante del crecimiento de las plantas en estos suelos ácidos, es la toxicidad del aluminio soluble e intercambiable. Existen diferentes factores, tanto naturales como antrópicos, que condicionan la magnitud e intensidad del proceso de acidificación de los suelos:

1. Grandes cantidades de lluvia o altos índices pluviométricos, produce lixiviación o arrastre de las bases de intercambio hacia perfiles más profundos del suelo.
2. Descomposición de la materia orgánica. El humus contiene grupos activos que se comportan como ácidos débiles liberando iones hidrógeno al suelo.
3. Las labores de preparación del suelo propia de una agricultura de carácter intensivo, desproveen temporalmente al suelo de una cubierta vegetal lo que consecuentemente ocasiona una pérdida de bases.

4. El uso inadecuado de fertilizantes de reacción ácida en el suelo; especialmente los nitrogenados, los cuales afectan tanto el pH del suelo como la posterior pérdida de cationes básicos.

La aplicación de fertilizantes nitrogenados (nitrato de amonio, fosfatos de amonio, urea, etc), induce una acidificación del suelo en el proceso de nitrificación del amonio, luego de la hidrólisis de la urea a amonio. La intensidad de la acidificación está regulada por la cantidad de fertilizante aplicado y por el manejo del suelo (Bernier, 2006).

3.1.2. Manejo de la acidez del suelo

Son diversas las estrategias para disminuir la acidez, entre ellas aumentar el contenido de materia orgánica del suelo, controlar la erosión, aplicar abonos orgánicos y el empleo de enmiendas inorgánicas y dentro de esta última clasificación las más utilizada y con mayor efectividad, es la aplicación de calces, principalmente carbonatos de calcio (CaCO_3) y/o magnesio (MgCO_3), esto sin descartar otros materiales encalantes como óxidos, hidróxidos y silicatos (Sadeghian, 2016).

Lo cual, provoca una serie de beneficios

- Elimina la toxicidad causada por el aluminio y el magnesio.
- Proporciona calcio y magnesio.
- Incrementa la actividad de los microorganismos encargados de la mineralización de la materia orgánica del suelo, aumentando la disponibilidad de nitrógeno, fósforo, azufre y boro, entre otros.
- Incrementa la actividad de las bacterias que fijan el nitrógeno atmosférico.
- Mejora la eficiencia de los abonos, en particular los nitrogenados, potásicos y fosfóricos.
- Contribuye al aumento de la productividad reduciendo los costos de producción.
- Debido al efecto prolongado (2 a 4 años), el encalamiento es una verdadera inversión (Sadeghian, 2016).

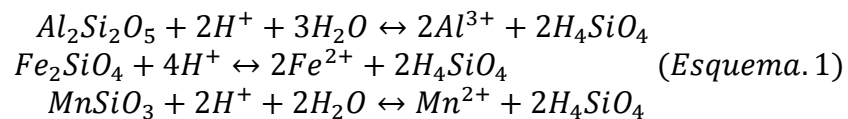
3.2. SILICIO

El silicio es un elemento químico omnipresente en la naturaleza, representando más de una cuarta parte de toda la masa de la tierra (Robert, 2011); después del oxígeno es el elemento más abundante en la corteza terrestre, formado por aproximadamente el 95% de sílice y rocas de silicato y minerales; encontrándose principalmente como dióxido de silicio (cuarzo, álcali, aluminio y arena) y en muchos silicatos; formando un esqueleto del suelo que es químicamente inerte (Restrepo, 2014), siendo el más importante el cuarzo que es un constituyente de

muchas rocas. La erosión de estas rocas libera partículas de cuarzo, un componente principal de la mayoría de los tipos de arena (Ebbing, 2010).

Presenta una estructura similar a la del diamante (en la cual los átomos de silicio se enlazan en forma tetraédrica a otros cuatro átomos del elemento). Es un sólido gris, duro, brillante y se usa para hacer aleaciones y dispositivos electrónicos de estado sólido (Ebbing, 2010).

También es definido como un elemento móvil entre sus formas se encuentra el ácido monosilícico, ácido polisilícicos y compuestos orgánicos del silicio. En gran parte se encuentra el ácido monosilícico que puede reaccionar con el aluminio, hierro y manganeso dando la formación de compuestos ligeramente solubles como se representa en el esquema 1:



El ácido polisilícico está muy saturado en agua; por lo cual, actúa como un absorbente y forma partículas coloidales, por lo tanto, se le atribuye un efecto en la capacidad de retención de agua en el suelo; siendo importante en la formación de la estructura del mismo. El silicio soluble reduce la toxicidad de aluminio, porque el ácido monosilícico reacciona con él aluminio móvil y produce aluminosilicatos poco solubles (Matichenkov y Col, 2008); esto significa que las enmiendas de silicio se pueden utilizar para mejorar las características químicas de suelos ácidos.

3.3. REQUERIMIENTO DE SILICIO

El aporte de fuentes silicatadas tiene un doble efecto sobre el sistema suelo-planta: en primer lugar, refuerzan los mecanismos de protección de las plantas contra enfermedades y contra condiciones climáticas desfavorables, y en segundo lugar, el tratamiento de los suelos con Silicio puede optimizar la fertilidad del suelo mejorando las propiedades hídricas, físicas y químicas del suelo, mejorando la asimilación de nutrientes (Zaragoza, 2009).

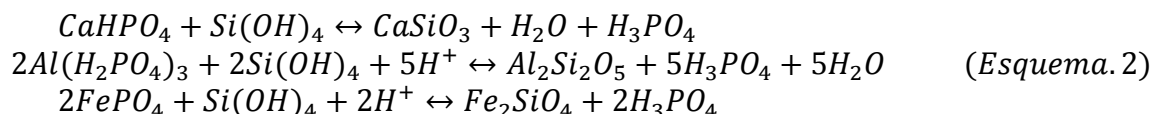
3.3.1. Silicio en el suelo

La solución del suelo tiene generalmente una concentración de silicio de 3 a 17 mg por litro (Hull, 2004). Esto se considera relativamente bajo; sin embargo, es más de 100 veces la concentración del fósforo en la solución del suelo.

La deficiencia de silicio ocurre más a menudo en suelos donde se presenta alta pluviosidad, con bajos contenido de bases y bajos pH, tales como Oxisoles y Ultisoles que se utilizan para cultivar el arroz en las altiplanicies de Asia, África y América Latina. La precipitación frecuente en las regiones donde ocurren estos dos

tipos de suelos puede causar altos grados de desgaste por acción atmosférica de lixiviación. Por lo que la utilización de fertilizantes o enmiendas con contenido de silicio ha sido empleada principalmente en la producción de arroz (Matichenkov y Col, 2008).

El fertilizante o enmienda de silicio aplicado al suelo inicia dos procesos, el primer proceso implica aumentos en la concentración de ácidos monosilícicos que dan como resultado la transformación de fosfatos levemente solubles en fosfatos asimilables (Lindsay, 1979). En el esquema 2 se representa las reacciones:



En segundo lugar, el silicio fija el P por adsorción, de tal modo disminuyendo su lixiviación en 40 - 90% (Matichenkov y Col, 2000); es importante anotar que el P fijado se conserva asimilable. En la solución de suelo también se encuentran los ácidos polisilícicos, principalmente afectan a las propiedades físicas del suelo, siendo capaces de ligar partículas de suelo; con el incremento de este ácido, el grado de agregación del suelo, la capacidad de retención hídrica, la capacidad de intercambio y la capacidad tampón de suelos ligeros se incrementa.

3.3.2. Silicio en la planta

La distribución de silicio entre los órganos de la planta no es igual y puede variar desde el 0,001% en la pulpa del fruto hasta el 10-15% en el tejido epidérmico. Las plantas absorben el silicio de la solución del suelo bajo la forma de ácido monosilícico (H_4SiO_4), que es llevado por la corriente de la transpiración y depositado en tejidos de las plantas como gel de silicio amorfo ($SiO_2 \cdot nH_2O$), también conocido como ópalo. Dependiendo de la especie, el contenido de silicio acumulado en la biomasa puede extenderse desde 0,1% al 10% por peso. El elemento controla el desarrollo del sistema de la raíz, aumenta resistencia de las plantas a las temperaturas bajas o altas, viento, sal, los metales pesados y el ataque de insectos, hongos y enfermedades (Caicedo y Chavarriaga, 2007).

3.3.2.1. Funciones a nivel mecánico

Las moléculas absorbidas de ácido monosilícico son acumuladas en los tejidos epidérmicos y forman la cubierta de sílice-celulosa donde el silicio está ligado con pectina y calcio. Como resultado, se forma la doble capa cuticular que protege y refuerza mecánicamente las plantas (Ma y Takahashi, 2002). La protección mecánica de las plantas contra tensiones bióticas (ataques de hongos e insectos) y abióticos (fijación de siembra), son probablemente los más investigados y populares para la explicación del efecto directo del fertilizante de Si en la resistencia vegetal.

3.3.2.2. Funciones a nivel fisiológico

El ácido monosilícico ayuda a la estabilidad de las moléculas de clorofila y otros orgánulos, los cuales refuerzan la estabilidad fisiológica de la planta (Allen, 2015). Las altas concentraciones de ácido polisilícico en el simplasto y el apoplasto de la planta pueden retener el agua y estas moléculas pueden ser usadas como un tanque de agua recargable (Biel, 2008). Desafortunadamente la influencia del Si activo en este tipo de mecanismo ha sido muy poco investigada.

3.3.2.3. Funciones a nivel químico

Existen hipótesis que pueden explicar el efecto del Si activo en la resistencia de la planta a la salinidad: (i) Mejoran la actividad fotosintética, (ii) aumentan el rango de selección K:Na, (iii) incrementan la actividad enzimática, e (iv) incrementan la concentración de sustancias solubles en el xilema, lo que provoca una reducción en la adsorción de sodio por los vegetales. La aplicación de fertilizante de Si también protege químicamente las plantas contra la toxicidad causada por metales pesados (Al, Mn, Fe), precipitándolos o mediante el intercambio de iones como el fósforo (Biel, 2008; Álvarez y Osorio, 2018).

3.4. ENMIENDA

Las enmiendas son productos comerciales caracterizados como fuentes minerales de origen natural o industrial que contienen en su composición carbonatos, óxidos, hidróxidos sulfatos y silicatos de calcio y/o magnesio y usualmente son usados como correctivo de acidez del suelo. Debido a su diferente naturaleza química, estos materiales difieren en su capacidad para neutralizar la acidez del suelo (Castro, 2010).

Por lo tanto, las enmiendas del suelo son sustancias cuya acción fundamental consiste en el mejoramiento de por lo menos una característica física, química o biológica del suelo; reaccionando en el suelo y desplazando los elementos que provocan toxicidad a las plantas o que generan deficiencia de otros nutrientes (Coral, 2011).

3.4.1. Enmiendas de Silicio

La mayoría de los productos encalantes provienen de minas o yacimientos geológicos como son las calizas, dolomita, rocas fosfóricas, yesos, silicatos de magnesio, magnesitas y de subproductos industriales como las Escorias Thomas (tienen la ventaja de contener al lado del ácido fosfórico que es su elemento principal, varios otros elementos secundarios indispensables, y entre otros la magnesia y el manganeso: también tienen trazas de varios metales, útiles como abonos católicos, por ejemplo el boro, el litio, el flúor, etc.). Los principales

productos para encalar también llamados cales o enmiendas, son los carbonatos, hidróxidos, óxidos y silicatos de Ca y/o Mg. La acción neutralizante de estos materiales no se debe en forma directa al Ca y Mg, sino a los aniones que están ligados a estos cationes: CO_3^{2-} , OH^- , SiO_3^{2-} (Espinosa, 2003). Los OH^- generados por carbonatos, hidróxidos y silicatos son los que neutralizan la acidez del suelo al propiciar la precipitación del Al^{3+} como $Al(OH)_3$ y la formación de agua.

Actualmente en el mercado es comercializada una gran variedad de productos que en su composición presentan Si, el cual no es la base principal de la mayoría de los productos como se puede notar en la figura 1; sin embargo, le es atribuido a este elemento muchos de los beneficios para las plantas en cuanto a su resistencia, por lo que es considerado un elemento benéfico.

ENMIENDA DE SUELOS Y FUENTE DE NUTRIENTES PARA LOS CULTIVOS
 GRANULADO
 USO AGRÍCOLA
 REGISTRO DE VENTA ICA No. 9830
 A NOMBRE DE MEJISULFATOS S.A.S

COMPOSICIÓN GARANTIZADA

FÓSFORO ASIMILABLE (P ₂ O ₅)	3.0%
CALCIO SOLUBLE EN HCl (CaO)	20.0%
MAGNESIO SOLUBLE EN HCl (MgO)	12.0%
AZUFRE TOTAL (S)	3.0%
BORO (B)	1.0%
COBALTO (Co)	0.002%
COBRE (Cu)	0.30%
MANGANESO (Mn)	0.10%
MOLIBDENO (Mo)	0.01%
SILICIO TOTAL (SiO ₂)	14.0%
ZINC (Zn)	2.50%

Figura 1. Composición del producto comercial

3.5. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LAS ENMIENDAS

La aplicación de enmiendas o cales al suelo es la practica más comúnmente utilizada, apropiada y económica para corregir los problemas de acidez, como también, son productos fáciles de conseguir. Para lograr un adecuado manejo de los cultivos, se debe conocer la nutrición mineral de las plantas, fertilidad del suelo, características y propiedades de las enmiendas; de igual manera, se debe tener presente que para conseguir una aplicación exitosa de las enmiendas al suelo es importante considerar las características físicas, químicas de las enmiendas, que son determinantes en el desempeño cualitativo y cuantitativo de su aplicación (Espinosa y Molina, 1999).

3.5.1. Eficiencia Granulométrica (EG)

Uno de los factores más importantes en el uso de las enmiendas en suelo, es el grado de fineza o el tamaño de partículas; es decir, la eficiencia granulométrica. Esto se debe a que la velocidad de la reacción de las cales o enmiendas dependen de la superficie del material en contacto con el suelo, mientras más fino es el

material más superficie de contacto y de esta manera reacciona con mayor rapidez (Espinosa y Molina, 1999). Incluyendo así a la reactividad como una propiedad importante, pues es la que determina la velocidad de reacción de un material en la corrección de la acidez del suelo; dependiendo esta de la granulometría, por lo que se valora e interpreta de una manera complementaria.

3.5.2. Poder de Neutralización (PN)

El poder de neutralización se define como la capacidad del material para neutralizar la acidez comparada con el poder de neutralización del CaCO_3 químicamente puro, al cual se le asigna un valor del 100% (Espinosa y Molina, 1999); sin embargo, la capacidad que presentan las enmiendas para neutralizar la acidez del suelo depende en gran parte de la pureza del material y su composición.

Los productos considerados técnicamente correctivos de la acidez presente en el suelo, son aquellos que contienen como constituyente carbonatos, óxidos, hidróxidos o silicatos; sin embargo, el PN no indica la naturaleza de la base química presente. En razón de su diferente naturaleza química y composición, esos constituyentes presentan consecuentemente una capacidad de neutralización variable (Alcarde, 2005).

3.5.2.1. Poder relativo de neutralización total (PRNT)

El índice de PRNT es la mejor manera de estimar integralmente la eficiencia del material correctivo, pues combina la EG y PN. Conociendo este índice es posible ajustar la dosis de la enmienda a emplear de acuerdo con su grado de calidad. Un material con el 50% de PRNT será la mitad de eficiente que otro con 100%, por lo que el primero deberá aplicarse en una dosis mayor.

3.6. MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE SILICIO

Se han desarrollado numerosos procedimientos para la determinación del contenido de silicio en una amplia variedad de materiales, incluidos suelos, plantas y fertilizantes (Snyder, 2001; Sauer y Col, 2006). Los métodos clásicos para determinar el contenido total de silicio de diversos materiales implica la conversión de silicatos insolubles en silicato de sodio a través de la fusión a alta temperatura con carbonato de sodio o hidróxido u otras bases sódicas (Snyder, 2001) seguido de la determinación de silicio por una variedad de métodos que incluye gravimetría, colorimetría y espectroscopia de absorción / emisión; es decir, los métodos analíticos implican dos pasos principales, el primero es disolver el silicio contenido en los silicatos insolubles y extraer o aislar silicio de los materiales y el segundo el medir silicio en métodos gravimétricos, métodos espectrométricos u observación microscópica (Liang y Col., 2015).

3.6.1. Extracción ácida

Este método implica la extracción de silicio contenido en enmiendas y fertilizantes con ácido clorhídrico (HCl 0,5M) a 30°C durante 1 hora, propuesto como un método oficial en Japón (Ma y Takahashi, 2002). Sin embargo, extracción con HCl 0,5M no es un procedimiento apropiado para predecir la captación de silicio por el arroz ya que la cantidad de silicio extraída del fertilizante no estaba relacionada con la absorción de silicio por la planta (Takahashi, 1981). Otro ácido fuerte ampliamente utilizado es el ácido fluorhídrico, con un gran poder de disociación, solubilizando el silicio contenido en la fuente formando tetrafluoruro de silicio que reacciona con el agua para la formación de ácido silícico, soluble y aprovechable para las plantas.

3.6.2. Tampón de acetato

El tampón de acetato 1,0 M a pH 4 también se ha utilizado para evaluar la disponibilidad de Si en escorias. Sin embargo, se ha encontrado que este método no es adecuado para medir el Si disponible en la planta en suelos fertilizados con silicato de calcio a base de escoria (Takahashi 1981).

3.6.3. Intercambio de cationes ácidos

Se desarrolló usando una resina de intercambio catiónico débilmente ácido. Pereira (2003) probó este método de resina y descubrió que proporcionaba la mayor correlación entre el silicio extraído de 12 fuentes diferentes de materiales que contienen silicio y la absorción del mismo por el cultivo de arroz.

3.6.4. Método de columna

Snyder y Col (2001), desarrollaron un método de "columna" para establecer la presencia de silicio en las fuentes minerales, manteniendo el pH de la solución neutra, baja concentración de Ca y concentración de Si disuelta suficientemente baja para minimizar la polimerización. Sin embargo, este método no permitió cuantificar el valor real del elemento, siendo un análisis costoso, que requiere mayor tiempo y relativamente complejo.

3.6.5. Nitrato de sodio y carbonato de sodio

Más reciente, Sebastian y col. (2013) desarrollaron un método para determinar las concentraciones de Silicio soluble en productos fertilizantes no líquidos utilizando como extractante $Na_2CO_3 + NH_4NO_3$ y analizado por espectroscopia visible con análisis a 660 nm. Este método de extracción de silicio soluble ha sido aprobado por la Asociación Americana de Control de Alimentos Vegetales (AAPFCO), contribuyendo normalmente a la formación de H_4SiO_4 en medio alcalino, potencializado por el carbonato de sodio. En el análisis se evaluó parámetros como

tiempo y concentración de $Na_2CO_3 + NH_4NO_3$, correlacionando con el silicio acumulado en el cultivo de arroz.

En el estudio se analizaron fuentes de silicio como Wollastonita ($CaSiO_3$), teniendo en cuenta el tiempo de reposo (1, 3, 6 y 12 horas) con la solución extractora, dando como resultado en promedio una mayor extracción en 3 horas; sin embargo, se presentó una liberación gradual de silicio en Wollastonita, lo que indica, que es necesario un mayor tiempo de reposo para estar en contacto con la solución y obtener una extracción eficiente. Seguidamente estas mismas fuentes fueron analizadas con concentraciones diferentes de $Na_2CO_3 + NH_4NO_3$ (10+16g/L, 30+38g/L, 50+80g/L, 100+160g/L, respectivamente), en este ensayo se logró determinar que a una mayor concentración de la solución extractora se reduce la cantidad de silicio recuperado, obteniendo un mejor resultado a una concentración de 10+16g/L de $Na_2CO_3 + NH_4NO_3$ respectivamente. Al encontrar una concentración adecuada de la solución extractora se lleva a cabo la extracción de silicio en otras fuentes silicatadas prolongando el tiempo de reposo para realizar la lectura (1hora, 1, 3, 5, 9, 14 y 21 días), a lo largo del tiempo se evidencia un aumento en la liberación de silicio en casi todas las fuentes presentes, demostrado de mejor manera mediante una gráfica % silicio vs tiempo de reposo (Figura 2), sin embargo después de los 14 días la extracción llega a ser lenta y reducida en algunos casos, obteniendo mejor resultado con un tiempo de reposo de 5 días.

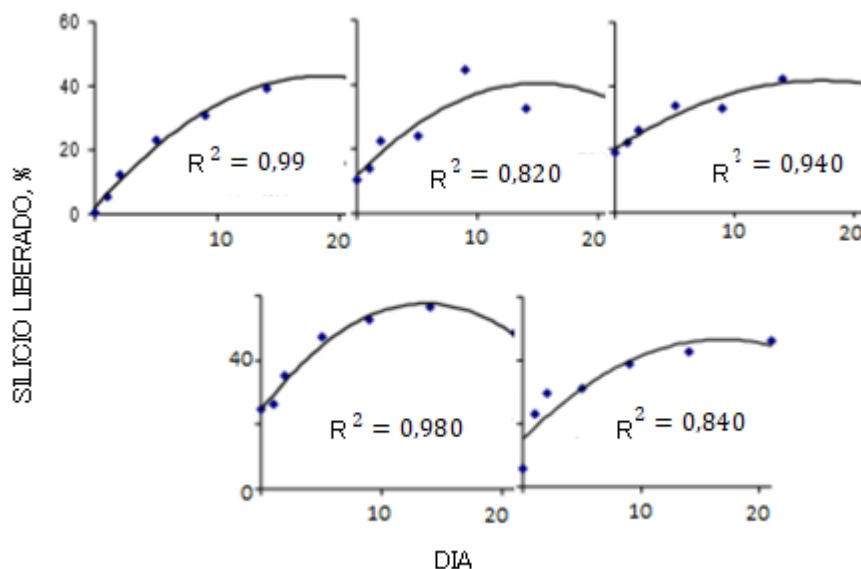


Figura 2. Solubilidad porcentual de Si, considerando tiempo de reposo (Sebastian y col. (2013))

3.6.6. Determinación de silicio total con ácido fluorhídrico

Se lleva a cabo por descomposición de los silicatos y óxidos de silicio presentes en la muestra por acción del ácido fluorhídrico, quedando el Si libre; siendo reportado

este método en la NTC 6193 y 5167. Como también se encuentra en el manual de Métodos Analíticos Oficiales para fertilizantes y correctivos (Métodos Analíticos Oficiales para Fertilizantes e Correctivos, (Wonghan, 2013).

De acuerdo con los métodos anteriormente mencionados, el más relevante lo constituye el análisis de silicio con carbonato de sodio y nitrato de amonio, siendo un método ya aprobado.

3.7. ESTANDARIZACIÓN DE METODOLOGÍAS INSTRUMENTALES

La estandarización de un método analítico es un proceso riguroso que dependiendo de la técnica analítica a la que pertenezca el método, la matriz, el analito, la cantidad de parámetros de estandarización, y de logística empleada para su desarrollo, puede requerir de un tiempo más o menos considerable. Mediante la aplicación del protocolo de estandarización se desea obtener en forma experimental y para las condiciones particulares del Laboratorio, los valores de los parámetros que servirán como criterios de confianza del método analítico, estos parámetros son: exactitud, precisión, linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, sensibilidad y porcentaje de recobro.

3.7.1. Exactitud

Es la cercanía de la medida de los resultados obtenidos respecto al dato considerado como el valor real, bajo cierto grado de incertidumbre. Se determina la exactitud expresada como porcentaje de error, como se indica en la ecuación 1. Identificando la proximidad entre el valor medio obtenido de un conjunto de resultados y el valor de referencia aceptado.

$$\% \text{ Error} = \frac{V_{exp} - V_{real}}{V_{real}} \times 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

3.7.2. Precisión

La precisión de un procedimiento analítico indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos entre las distintas medidas, para las réplicas de una misma muestra (3 repeticiones). La precisión usualmente es expresada en términos de coeficiente de varianza (CV), ecuación 2, considerando que entre más pequeño sea el coeficiente de variación de la pendiente mayor será la linealidad, como también expresada en términos de desviación estándar (s) o varianza (s^2). Por último puede ser expresada como reproducibilidad que indica la precisión obtenida bajo intervalos largos de tiempo o en algunos casos, alternando variables del análisis como el laboratorio, el equipo o el analista (expresado como la robustez del método).

$$cv = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \quad (Ec. 2)$$

3.7.3. Linealidad

Capacidad dentro de un intervalo definido de concentraciones para obtener respuestas directamente proporcionales a la concentración del analito. Para determinar hasta qué punto un método analítico sigue siendo lineal.

3.7.4. Sensibilidad

Es la capacidad del instrumento para detectar pequeñas variaciones en la concentración de un analito, según la IUPAC, la sensibilidad se define como la pendiente de la curva de calibrado, a mayor pendiente mayor sensibilidad (Skoog, 2001).

En la figura 3 se puede observar que mientras más próxima al eje de las Y esté la recta, significa que a ligeros cambios en las concentraciones esperadas habrá grandes variaciones en los resultados de las lecturas observadas (m_3). En el caso de (m_1) grandes cambios en la concentración no son significativos para la lectura.

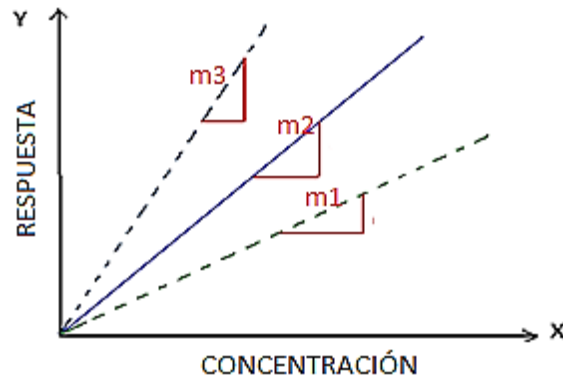


Figura 3. Variación de la pendiente (Sandoval, 2010)

3.7.5. Límite de Detección (LD)

Es la cantidad más baja de analito que puede ser identificada pero no necesariamente cuantificada con un valor exacto. La forma más común de establecer el LD es el método IUPAC que indica que un valor de señal/ruido (S/N) igual a 3, indica el valor de concentración correspondiente al LD (Currie, 1968). Otros métodos para su determinación incluyen la definición visual del límite y la utilización de la ecuación 3, definiendo el LD como la concentración del analito que proporciona una señal igual a la del blanco, y_b , más tres veces la desviación estándar del blanco s_b (Miller y Miller, 2002).

$$LD = y_b + 3s_b \quad (Ec. 3)$$

La señal del blanco puede ser aproximada al valor del intercepto obtenida en la curva de calibración. El valor de la desviación estándar del blanco puede ser aproximada al estadístico $s_{y/x}$ que estima los errores aleatorios en la dirección y (dirección del área) y está dado por la ecuación 4.

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \quad (Ec. 4)$$

Donde y_i indica el valor del área obtenida en cada uno de los puntos de la recta de calibración y \hat{y}_i indica el valor del área obtenido de acuerdo a la recta de tendencia que se obtiene en la curva de calibración.

3.7.6. Límite de Cuantificación (LC)

Es la cantidad más baja del analito que puede ser determinada cuantitativamente con precisión y exactitud aceptable, normalmente %CV menor al 20% y %Error menor al 20% respectivamente. En el método IUPAC para determinar este parámetro indica que un valor S/N=10 es el indicado para reportar el LC, el método estadístico propone que el LC debe proporcionar una señal igual a la del blanco más 10 veces la desviación estándar del blanco (en algunas determinaciones, una señal 5 veces más grande que la del blanco también es aceptada) (Miller y Miller, 2001).

3.7.7. Porcentaje de recuperación

El porcentaje de recuperación (Ecuación 5) o de error, es una manera de medir la exactitud y precisión. Se puede medir a partir de la comparación de los valores obtenidos por medio de la metodología implementada (Miller y Miller, 2001), respecto a lo emitido por la empresa o según lo reportado en la ficha técnica del producto (SFT) proveedores de las enmiendas analizadas. Midiendo la capacidad que tiene un procedimiento analítico para determinar cuantitativamente la especie química que ha sido adicionada a la muestra, expresándose como porcentaje (IDEAM, 2006).

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{Resultado obtenido experimentalmente}}{\text{Resultado real esperado}} * 100 \quad (Ec. 5)$$

3.7.8. Incertidumbre

La incertidumbre de una medición es el parámetro asociado al resultado, es decir, caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente pueden ser atribuidos al mesurado. Se calcula con base en los resultados de evaluaciones de

repetibilidad, reproducibilidad y exactitud, determinando la desviación estándar, % de recuperación (Miller y Miller, 2001).

3.8. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico es el análisis que emplea técnicas estadísticas para interpretar datos, ya sea para ayudar en la toma de decisiones o para explicar los condicionantes que determinan la ocurrencia de algún fenómeno. Las pruebas de significación estadística sirven para comparar variables entre distintas muestras. Si la distribución de la muestra es normal se aplican los llamados tests paramétricos. Si la distribución no puede asumirse normal se aplican las pruebas no paramétricas. Hay que tener siempre en cuenta que los tests paramétricos son más potentes y dan más información que los no paramétricos, por lo que, si pueden usarse, se prefieren. El uso indiscriminado de muestras de distribución fuera de la normalidad conlleva el peligro de obtener conclusiones erróneas. A continuación, se describen las pruebas de significancia más relevantes.

3.8.1. Comparación de una medida experimental con un dato conocido

La prueba t que permite concluir si la medida experimental (\bar{x}) es significativamente diferente del dato conocido (μ), calcular el porcentaje de error relativo (% error) indicando cuan desviada está dicha medida del valor real. El error relativo es definido de acuerdo a la ecuación 6.

$$\% \text{ Error} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} * 100 \quad (\text{Ec. 6})$$

La prueba de significancia mediante la aplicación del estadístico t student, plantea la hipótesis nula (H_0); aquella medida la cual un método analítico no está sujeto a errores sistemáticos. Suponiendo que esta hipótesis nula es verdadera, la teoría estadística se puede emplear para calcular la probabilidad de que la diferencia observada (o una superior a ella) entre \bar{x} y μ se debe solamente a errores aleatorios. Cuanto más pequeña sea la probabilidad de que la diferencia observada ocurra por azar, menos probable será que la hipótesis nula sea verdadera. Normalmente la hipótesis nula se rechaza cuando la probabilidad de que dicha diferencia observada ocurra por azar, es menor a 1 en 20 veces (es decir, 0,05 ó 5%). Para decidir si la diferencia entre \bar{x} y μ es significativa, es decir para contrastar H_0 : la medida de la probabilidad es igual al valor conocido, se calcula el estadístico t de acuerdo a la ecuación 7; H_0 se rechaza cuando el valor t calculado es menor al t tabulado.

$$t = |\bar{x} - \mu| * \frac{\sqrt{n}}{s} \quad (\text{Ec. 7})$$

Dónde:

s : Corresponde a la desviación estándar de los datos experimentales y está dada por la ecuación 8.

n : Representa el tamaño muestral

x_i : Cada uno de los datos experimentales

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})}{n - 1}} \quad (\text{Ec. 8})$$

3.8.2. Comparación de dos o más medidas experimentales mediante ANOVA

El análisis de varianza (ANOVA) es una técnica estadística muy potente que se utiliza para separar y estimar las diferentes causas de variación. De modo que se puede contrastar si una alteración para atribuirse a errores aleatorios.

Considérese h muestras, cada una con n elementos, donde x_{ij} es la j -ésima medida de la i -ésima muestra. Las medidas de las muestras son $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_h$ y la medida de todos los valores agrupados juntos es \bar{x} . La hipótesis nula adoptada es que todas las muestras se extraen de una población con media μ y varianza σ_0^2 . Bajo esta hipótesis, σ_0^2 puede estimar de dos formas, una estudia la variación dentro de muestras y la otra la variación entre muestras.

3.8.3. Variación dentro de muestras

Para cada muestra se puede calcular una varianza utilizando la ecuación 9.

$$\sigma^2 = \frac{\sum(x_i - \bar{x})}{n - 1} \quad (\text{Ec. 9})$$

La fórmula general para la estimación de σ_0^2 dentro de muestras se presenta en la ecuación 10.

$$\sigma_0^2 = \frac{\sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{h(n - 1)} \quad (\text{Ec. 10})$$

El sumatorio sobre j y la división por $(n-1)$ proporciona varianza de cada muestra; el sumatorio i y la división por h promedian estas varianzas muestrales. La expresión de la ecuación 10 se denomina media cuadrática puesto que conlleva una suma de términos cuadráticos dividida por los grados de libertad.

3.8.4. Variación entre muestras

Si todas las muestras se extraen de una población cuya varianza es σ_0^2 , entonces sus medias proceden de una población con varianza σ_0^2/n . Así pues, si la hipótesis nula es verdadera, la varianza de las medias de las muestras proporciona una estimación de σ_0^2/n , sin embargo, si la media de una muestra cambiará, entonces

la estimación de σ_0^2 también cambiaría. En general la variación entre muestras está dada por la ecuación 11.

$$\sigma_0^2 = \frac{\sum_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{(h - 1)} \quad (\text{Ec. 11})$$

Que al ser una medida cuadrática supone dividir una suma de términos cuadráticos entre el número de grados de libertad.

Si la hipótesis nula es correcta, estas dos estimaciones de σ_0^2 no deberían diferir significativamente. Si es incorrecta, la estimación entre muestras σ_0^2 será mayor que la estimación dentro de las muestras debido a la variación entre muestras. Para contrastar si la estimación entre muestras es significativamente más grande se utiliza un contraste F de una cola. El contraste F es un contraste de significación que utiliza el estadístico F tabulado para determinar si hay diferencia significativa entre dos varianzas s_1^2 y s_2^2 con grados de libertad 1 y 2 respectivamente, se define por la razón entre dos varianzas (s_1^2/s_2^2) donde 1 y 2 se disponen de modo que F sea siempre mayor o igual a 1; el número de grados de libertad del numerador y denominador son $n_1 - 1$ y $n_2 - 1$ respectivamente.

Cuando el estadístico F calculado de la razón σ_0^2 entre grupos y σ_0^2 dentro de grupos es menor que el F tabulado para sus respectivos grados de libertad, se acepta la hipótesis nula y se concluye que las medias muestrales no difieren significativamente entre sí, o expresado de otra forma, el valor-p es mayor 0,05. El valor-p se define como la probabilidad correspondiente al estadístico de ser posible bajo la hipótesis nula. Si el valor-p cumple con la condición de ser menor al nivel de significancia impuesto arbitrariamente (normalmente 0,05), entonces la hipótesis nula será, eventualmente rechazada.

3.8.5. Prueba de homogeneidad de varianzas (estadístico de Levene)

Se utiliza para probar la hipótesis acerca de la igualdad de varianza de una variable. La hipótesis nula para la prueba de homogeneidad de varianzas es que la variable exhibe igual varianza dada frente a la alternativa de que la variable no exhibe igual varianza.

3.8.6. Distribución normal de las poblaciones (Prueba de Shapiro-Wilks)

Muchos contrastes estadísticos suponen que los datos utilizados provienen de una población normal, para verificarlo se suele utilizar el contraste chi-cuadrado, sin embargo, este último es aplicable cuando se cuenta con un conjunto mayor a 50 datos, que normalmente no es así. La alternativa al contraste de chi-cuadrado cuando se tiene un conjunto menor a 50 datos es la prueba de Shapiro- Wilks (Gutiérrez, 2012).

Considérese una muestra aleatoria de datos x_1, x_2, \dots, x_n que proceden de cierta distribución desconocida denotada por $F(x)$. Se quiere verificar si dichos datos fueron generados por un proceso normal, mediante las hipótesis estadísticas:

H_0 : Los datos proceden de una distribución normal ($F(x)$ es normal)

H_A : Los datos no proceden de una distribución normal ($F(x)$ no es normal)

$$W = \frac{1}{(n-1)S^2} \left[\sum_{i=1}^k a_i (X_{(n-i+1)} - X_{(i)}) \right]^2 \quad (Ec. 12)$$

De la misma forma que con otros estadísticos, si el W calculado es menor al tabulado, se acepta la hipótesis nula y se concluye que los datos proceden de una situación normal.

3.8.7. Prueba de comparación múltiple (Duncan)

Sirve para probar todas las diferencias posibles entre medias de tratamiento de una experiencia. Su aplicación es secuencial, en el sentido de no utilizar un único valor crítico para todas las diferencias de medidas, sino un valor crítico que depende del número de medias comprendido entre las dos medias que se comparan, habiendo ordenado previamente las medias en orden creciente.

Se acepta que no hay diferencia significativa entre la media mayor y la media menor de p medias, \bar{y}_i e \bar{y}_j , si se verifica en la ecuación 13.

$$|\bar{y}_i - \bar{y}_j| \leq R_p \quad (Ec. 13)$$

Y serán consideradas iguales también todas las medias comprendidas entre ellas. En la ecuación 14, el valor R_p es

$$R_p = q\alpha_p; p, N - I \sqrt{\frac{\widehat{S}_R^2}{n}} \quad p = 2, 3, \dots, I \quad (Ec. 14)$$

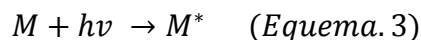
Dónde:

- $q\alpha_p; p, N - I$ es el punto crítico del rango estandarizado basado en la comparación de la media mayor y la menor de p medias.
- \widehat{S}_R^2 es la varianza residual con $N-I$ grados de libertad.
- α_p es el nivel de significación conjunto relativo a p medias consecutivas; es decir, es la probabilidad de rechazar erróneamente al menos una de las $p-1$ comparaciones independientes asociadas a las medias consideradas. Dicho nivel de significación α , de una comparación individual, a través de la ecuación 15.

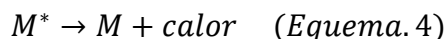
$$\alpha_p = 1 - (1 - \alpha)^{p-1} \quad (Ec. 15)$$

3.9. ESPECTROFOTOMETRÍA UV-Vis

Las medidas de absorción de radiación de ultravioleta y visible tienen una gran aplicación en la identificación y determinación de una enorme cantidad de especies inorgánicas y orgánicas. La espectrofotometría UV-Vis consiste, en la absorción de una especie atómica o molecular M se puede considerar como un proceso de dos etapas, la primera de ellas consiste en una transición electrónica como se muestra en esquema 3.



El producto de la reacción entre M y el fotón hv es una especie excitada electrónicamente simbolizada por M^* , su existencia es determinada por alguno de los distintos procesos de relajación. La forma de relajación más común supone la conversión de la energía de excitación en calor; es decir,



La relajación puede ocurrir también por la descomposición de M^* para dar lugar a nuevas especies (Skoog, 2001).

Los espectrómetros UV-Vis permiten obtener el espectro de compuestos a modo de curva que representa la transmitancia o la absorbancia en función de las longitudes de onda, expresadas en nanómetros (nm), para la cuantificación de muestras, requiriendo de dos medidas, una antes de que el haz pase a través del medio que contiene el analito (P_0) y otra después (P); la relación entre P_0 y P , son la transmitancia y la absorbancia. La transmitancia es expresada como porcentaje (Ecuación 16); el cual varía entre 100% (la sustancia no absorbe) y 0% significa una absorción completa.

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100\% \quad (\text{Ec. 16})$$

La *absorbancia* (A) de un medio se define mediante la ecuación 17, la absorbancia de un medio aumenta cuando se incrementa la atenuación de un haz.

$$A = -\log_{10} T \quad (\text{Ec. 17})$$

3.10. Método de cuantificación de la curva de calibración

Con el objetivo de minimizar los efectos de la matriz, se utilizó el método de adición de estándar el cual consiste en la adición de un volumen fijo de la muestra, a las soluciones estándares diluyendo a un volumen final constante. Posteriormente, se procede a determinar la señal de los estándares, en cada solución, las señales son afectadas de manera similar por los interferentes de la matriz.

En general, con este método se obtienen intervalos lineales de concentración de trabajo muy estrechos (menos de un orden de magnitud) originados por los complicados efectos químicos de los componentes de la matriz. El procedimiento que se lleva a cabo para la aplicación de este método, consiste en la selección de alícuotas de un volumen fijo de muestra a las cuales se les añaden volúmenes variables de un estándar de concentración conocida diluyendo a un volumen final fijo.

4. METODOLOGÍA

4.1. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

Las tablas 1, 2 y 3 muestran el listado de los materiales, equipos y reactivos utilizados con algunas de sus especificaciones.

Tabla 1. Material utilizado en los procedimientos

Material	Cantidad	Marca
Balón aforado 10mL	5	BRAND
Balón aforado 25mL	5	BRAND
Balón aforado 50mL	5	BRAND
Balón aforado 100mL	10	BRAND
Balón aforado 1000mL	2	SCHOTT DURAN
Balón aforado 2000mL	2	SCHOTT DURAN
Beaker 50mL	10	SCHOTT DURAN
Beaker 100mL	10	SCHOTT DURAN
Frasco plástico (tubos centrifuga) 50mL	50	FALCON
Frasco plástico 250mL	50	TORNING
Frasco plástico 2000mL	50	N.A
Frasco plástico 2000mL	5	N.A
Erlenmeyer 250mL	20	SCHOTT DURAN
Tamices (8, 20, 35, y 60 mesh)	4	A.S.T.M.E-11
Embudos plásticos	10	N. A

N.A. No aplica

Tabla 2. Equipos utilizados en los procedimientos

Equipos y accesorios	Especificaciones
Micropipeta	BRAND
Micropipeta	BRAND
Micropipeta	BRAND
Balanza analítica	METTLER TOLEDO
pH-Metro	METTLER TOLEDO
Espectrofotómetro UV-Vis	VARIAN CARY 50
Bureta digital	BRAND

Agitador horizontal	BROBLOCK SCIENTIFIC
Plancha	SCIOLOGEX
Tamizador automático (RP 200 N)	CISA (Cedacería Industrial)
Producción de agua	MILLIPORE ELIX 15

Tabla 3. Reactivos de grado analítico

Reactivos
Silicon Standard Solution (Solución estándar silicio)
Ammonium heptamolybdate tetrahydrate (Heptamolibdato de amonio tetrahidratado)
L (+)- Tartaric Acid (Ácido tartárico)
Ácido sulfúrico
Ácido ascórbico
Ácido bórico
Ácido clorhídrico
Ácido fluorhídrico
Ácido acético
Nitrato de amonio
Carbonato de sodio
Agua

El material volumétrico con anterioridad estaba calibrado por parte de los técnicos encargados de las casas comerciales y CENICAFÉ.

4.2. UBICACIÓN GEOGRÁFICA PARA LA TOMA DE MUESTRA DE ENMIENDAS

La adquisición de muestras para la realización de este trabajo fue determinada por el Centro Nacional de Investigación de Café CENICAFÉ. Parte de las muestras analizadas fueron recolectadas en Antioquia y otras fueron entregadas por las mismas casas comerciales a CENICAFÉ, teniendo presente que son de uso común de la zona cafetera de Colombia; sin embargo, es de confidencialidad para CENICAFÉ reservarse la marca de los productos aquí analizados. En la figura 4, se indica la ubicación geográfica de donde se obtuvieron las muestras antes mencionadas.

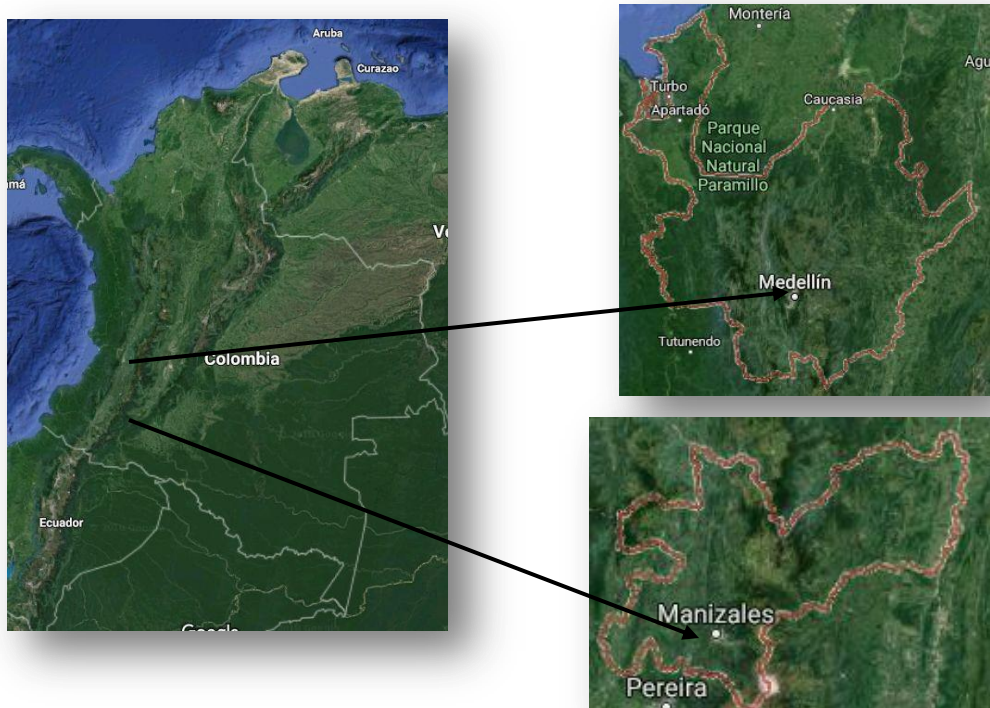


Figura 4. Ubicación geográfica, recolección de enmiendas

4.2.1. Adecuación de muestras de enmiendas

Las muestras representativas de uso común de la zona cafetera de Colombia fueron obtenidas con anterioridad y almacenadas en el laboratorio de suelos del Centro de Investigación Nacional de café CENICAFÉ, sede Plan Alto, ubicado en el departamento de Caldas, municipio de Chinchiná en la disciplina de suelos (Figura 5).

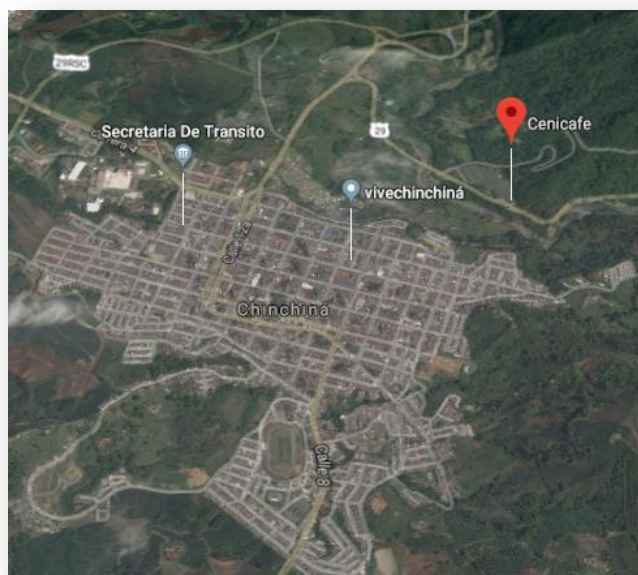


Figura 5. Ubicación geográfica, centro de Investigación CENICAFÉ

Se encontraron disponibles doce enmiendas con el contenido de dióxido de silicio (SiO_2) descrito en la Tabla 4 reportado según la ficha técnica del producto, seleccionadas de acuerdo al uso en la zona cafetera y su disponibilidad en el mercado (Figura 6).

Tabla 4. Composición de muestras en términos de % SiO_2

Código de muestra	% SiO_2
1	12
2	15
3	31
4	22,43
5	39,5
6	2,5
7	14
8	12
9	11
10	7
11	37
12	52,9



Figura 6. Disponibilidad de algunas muestras de enmiendas (Cenicafé)

4.2.2. Características de las muestras analizadas

Entre las enmiendas que presentan contenido de silicio se encuentran:

- **Muestra 1:** es una enmienda integral que mezcla diferentes fuentes de nutrientes de la mejor calidad, logrando un producto que aporta fósforo, calcio, magnesio, azufre y silicio para nutrir la planta y corregir la acidez activa y de reserva en todo el perfil del suelo.
- **Muestra 2:** es un termofosfato (resultante del tratamiento térmico de rocas fosfatadas) enriquecido con nutrientes y silicio en forma de óxidos, lo que lo hace fácilmente asimilable.
- **Muestra 3:** producto natural obtenido de la trituración, molienda y tamizado de rocas ultrabásicas denominadas serpentina. Las serpentinas están compuestas principalmente por minerales denominados Antigorita ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) y Fosterita (Olivino) ($Mg_{1.6}Fe(II)_{0.4}SiO_4$) que a su vez son silicatos de magnesio pentahidratados que en condiciones de suelos ácidos (pH menor 5.5) se disuelven gradualmente, incrementando los valores del pH y aportando magnesio y silicio en la solución del suelo en niveles adecuados para los cultivos.
- **Muestra 4:** se obtiene de la acidulación del silicato de magnesio, logrando un fertilizante con dos nutrientes (magnesio, azufre) y silicio muy soluble que son rápidamente tomados por las plantas, asegurando un adecuado abastecimiento en suelos deficientes de estos tres elementos.
- **Muestra 5:** proviene de un grupo de minerales denominados aluminosilicatos.
- **Muestra 6:** es un mineral que presenta liberación de magnesio y calcio superior a la obtenida en la Dolomita tradicional.
- **Muestra 7:** producto granulado con una combinación de calcio y magnesio.
- **Muestra 8:** elaborado con roca fosfórica molida.

- **Muestra 9:** enmienda en polvo, mejora el pH del suelo y en profundidad puede construir nutrientes como Ca, Mg, S, P, Si.
- **Muestra 10:** acondicionador inorgánico del suelo en polvo, para uso agrícola.
- **Muestra 11:** producto fosforado que se obtiene como subproducto en la fabricas de acero, aprovechando el fósforo que se obtiene del mineral de hierro.
- **Muestra 12:** constituido por mineral de magnesio, que contiene silicatos, óxidos e hidróxidos de magnesio.

La información anteriormente mencionada procede de las fichas técnicas de cada uno de los productos (12 enmiendas); reservando su marca y nombre de las mismas.

4.2.3. Fase de laboratorio

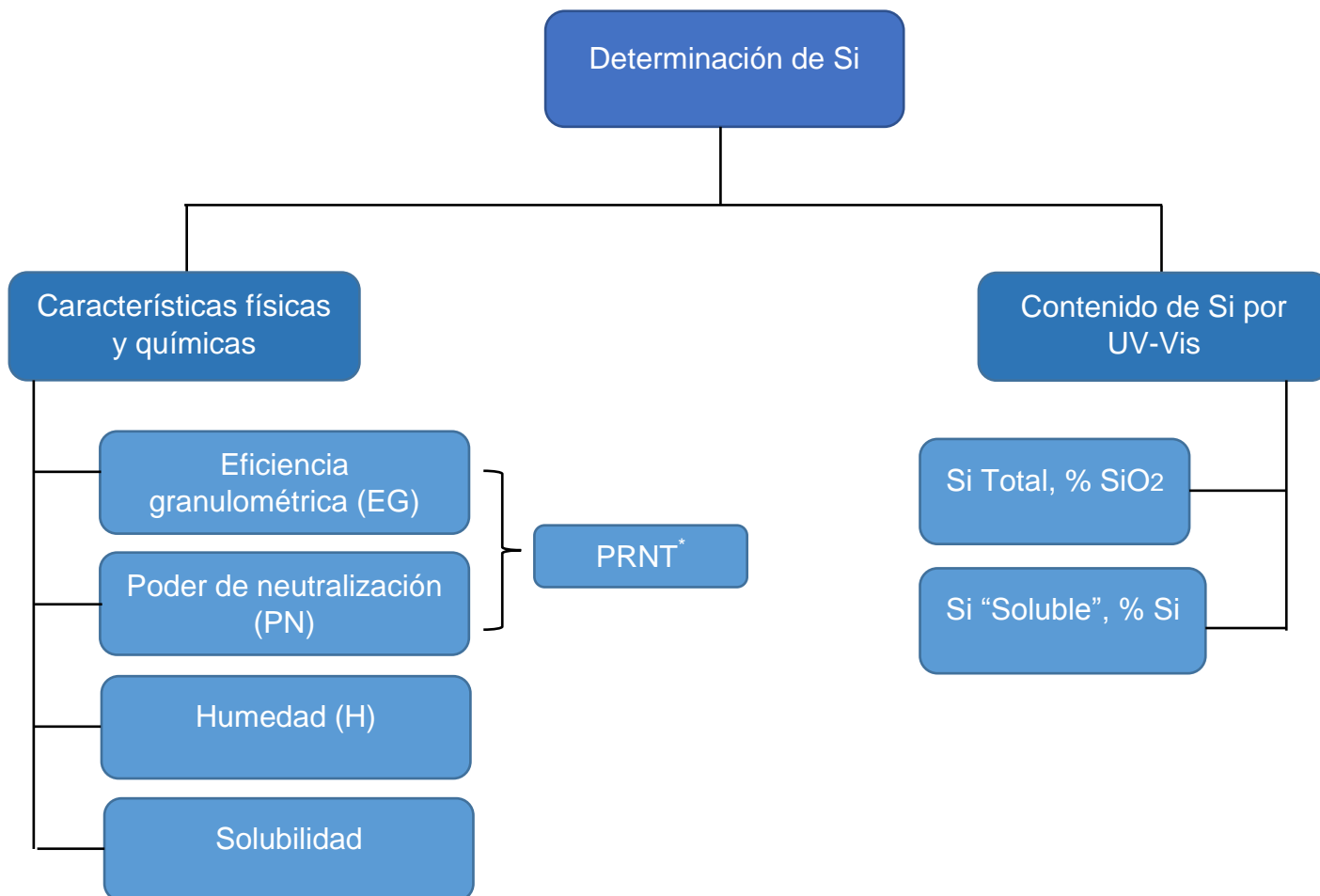
El trabajo experimental de la caracterización de enmiendas se desarrolló en el laboratorio de suelos de CENICAFÉ, en donde se homogenizaron y se adecuaron para realizar el método de cuarteo, sugerido por este centro de Investigación. Esta primera fase consiste en poner la muestra en forma de círculo, hacer una cruz sobre dicho círculo con una espátula, dividiendo de esta manera la muestra en cuatro partes, seguidamente se desecha las dos partes trasversales, formando con las dos partes restantes un nuevo círculo; procediendo de esta manera hasta obtener la porción de muestra representativa que se desee para cada análisis (Figura 7).



Figura 7. Proceso de adecuación de muestras

4.3. PARÁMETROS A DETERMINAR

Para cumplir con los objetivos planeados se llevó a cabo la siguiente determinación como se ejemplifican en el siguiente esquema 1, teniendo en cuenta la metodología implementada que se menciona seguidamente.



*Poder de neutralización total

Esquema 1. Parámetros a determinar

4.4. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LAS ENMIENDAS

4.4.1. Eficiencia granulométrica (EG)

La granulometría es la distribución de los tamaños de las partículas de un agregado y se determina por análisis de tamices. Para este análisis inicialmente se tomó 250g de la muestra previamente obtenida mediante cuarteo y se procedió a colocar los tamices uno sobre el otro en orden creciente de abertura. La cantidad de muestra se cierra por los tamices de diferente número de malla siguiendo una secuencia de 8, 20, 35 y 60 mesh. Esto permite retener en cada tamiz una cantidad de material, separando de esta forma las partículas de diferentes tamaños presentes en las enmiendas. En la figura 8 se observa las partículas de una enmienda en los tamices utilizados; para todas las muestras se pesó lo retenido en cada uno y cada tamaño en partículas tiene una específica eficiencia granulométrica como lo indica en la Tabla 5 (Espinosa y molina, 1999).



Figura 8. Separación de la muestra en los diferentes tamices

Tabla 5. Eficiencia relativa granulométrica con base en el tipo de malla

Número de malla (mesh*)	Tamaño de los orificios (mm)	Eficiencia relativa (ER)
< 8	>2,36	0
8 – 20	2,36 – 0,85	20
20 – 40	0,85 – 0,42	40
20 – 60	0,5 – 0,25	60
>60	< 0,25	100

*Número de orificios por pulgada cuadrada

Finalmente, mediante la siguiente ecuación se determina el % de Eficiencia Granulométrica (EG) de cada muestra:

$$EG = (\% F * 0,0) + (\% F * 0,20) + (\% F * 0,40) + (\% F * 0,60) + (\% F * 1,0)$$

Donde, $\%F$ = peso retenido en cada tamiz

4.4.2. Poder de neutralización (PN)

Para esta determinación se realizó teniendo en cuenta lo sugerido por Cenicafé; iniciando con el cuarteo hasta obtener una muestra representativa de 1g, la cual se disolvió en una cantidad conocida de ácido clorhídrico (25mL HCl 1N), calentando hasta ebullición (digestión), haciendo que la enmienda neutralice parte del ácido, posteriormente se adiciono 100 mL H₂O, siendo necesaria filtrar la muestra y finalmente el exceso de ácido es titulado con una base hidróxido de sodio (NaOH 1N) (Figura 9). Esta metodología implementada fue realizada de acuerdo a lo sugerido por Cenicafé.

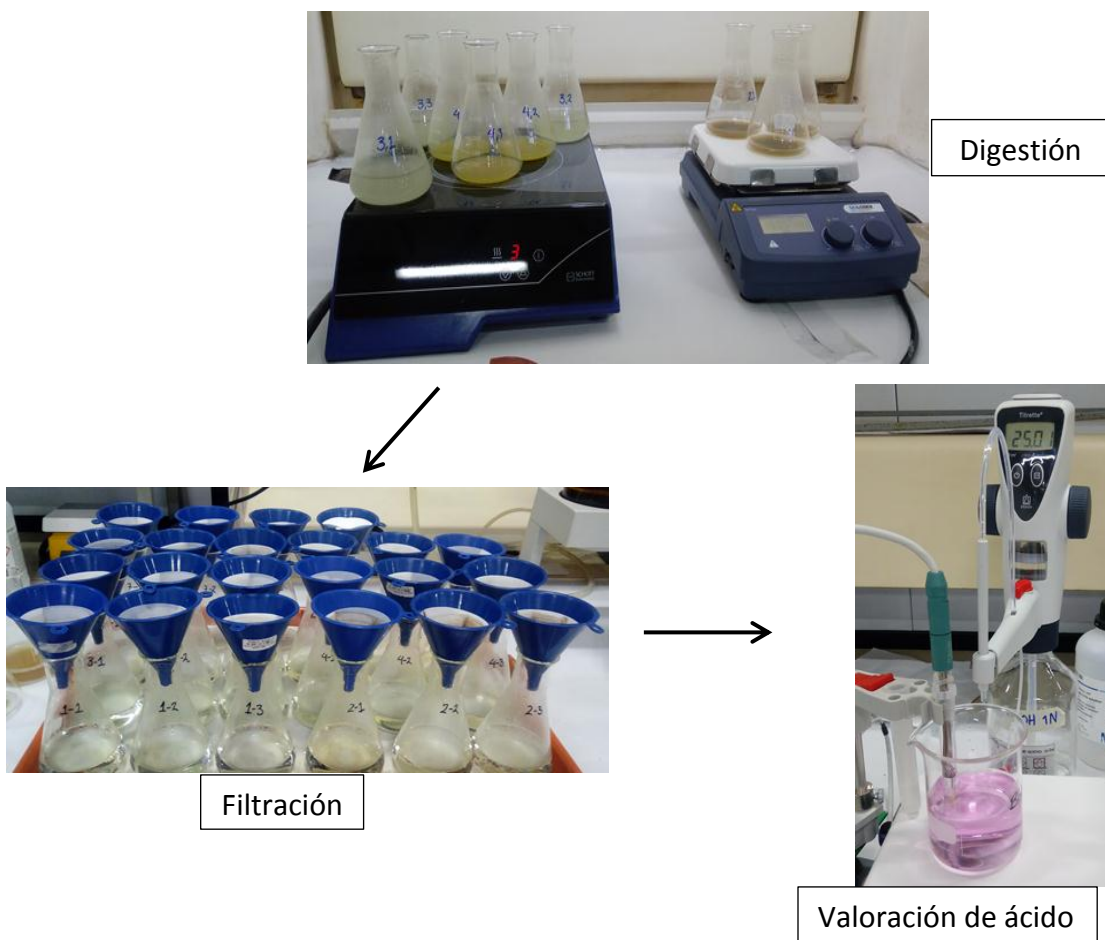


Figura 9. Tratamiento de las muestras, determinación PN (Cenicafé)

4.4.2.1. Poder relativo de neutralización total (PRNT)

Para valorar en forma conjunta la pureza química y la fineza de las enmiendas se determina el PRNT, que se determinó mediante la siguiente ecuación 18:

$$\% PRNT = \frac{EG (\%) \times PN (\%)}{100} \quad (Ec. 18)$$

4.4.3. Humedad

El contenido de humedad es importante porque el agua reemplaza un equivalente en peso de cal agrícola. A mayor cantidad de agua en la cal, menor contenido de material reactivo en el producto de encalado, se cuantificó mediante la siguiente ecuación 19:

$$\% Humedad = \frac{\text{Peso muestra (g)} - \text{Peso muestra seca (g)}}{\text{Peso muestra (g)}} \times 100 \quad (Ec. 19)$$

4.4.4. Solubilidad

La determinación de esta propiedad se realizó por colorimetría, basándose en el procedimiento descrito por Korndorfer (2004), implementándolo para la solubilidad de las enmiendas. Para su determinación se colocó en contacto 2,5g de muestra en 100 mL de H₂O con agitación homogénea a 140 rpm durante 8 horas, al terminar este tiempo se filtró y se dejó en reposo durante la noche, seguidamente se tomó una alícuota siguiendo el procedimiento de coloración con ácido sulfúrico, molibdato de amonio, ácido tartárico y ácido ascórbico leyendo a 660 nm en el espectrofotómetro UV-Vis, siendo igualmente este un procedimiento de extracción de Si.

4.5. METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE SILICIO EN ENMIENDAS

En la determinación tanto de silicio total como “soluble” se requiere de material de plástico, para trasvasar las soluciones requeridas en el procedimiento de extracción y posteriormente en la cuantificación.

4.5.1. Metodología de base

De acuerdo a la revisión bibliográfica se logró definir la metodología de base para el análisis de Si total y Si soluble con extracción de ácido fluorhídrico y carbonato de sodio -nitrato de amonio, respectivamente; esta determinación se hizo teniendo en cuenta distintas metodologías que permiten establecer que la espectroscopia UV-Vis es la más adecuada, rápida y de fácil acceso para la determinación de Si a pesar que existe un empleo de mayor cantidad de reactivos.

Extracción de Si total: En este análisis se tuvieron presentes 12 muestras de enmiendas. Estas muestras fueron sometidas a una maceración y posteriormente pasadas por una malla de $250\mu\text{m}$ (60 Mesh), en tamiz ASTM E-11, para lograr su homogenización; seguidamente las muestras fueron pesadas $0,2 \pm 0,0004\text{g}$, siendo depositadas en un frasco plástico hermético de 250mL. Siguiendo el procedimiento mencionado por el Ministerio de Agricultura se realizó modificaciones teniendo en cuenta otras metodologías, se realizó una digestión ácida, en presencia de ácido clorhídrico (HCl) y ácido fluorhídrico (HF) concentrado en cantidades de 1 y 4mL respectivamente, en presencia de 5mL de agua (H_2O); esta solución se agito durante los primeros 15 minutos y se dejó reaccionar durante un periodo de 12 horas, en reposo. Al finalizar este tiempo de reacción, se adicionó 50mL de solución de ácido bórico (H_3BO_3 , 7%), dejando reaccionar por 15 minutos y por último una adición de 40mL H_2O completando un volumen final de 100mL.

Extracción de Si “soluble”: Para esta determinación se tuvo en cuenta el procedimiento descrito anteriormente del método de nitrato de amonio y carbonato de sodio, realizando modificaciones como lo fue no hacer diluciones de las muestras; sin embargo, se propuso realizar otros ensayos con distintos extractantes (Tabla 6) para lograr una determinación más confiable del Si “soluble”.

Tabla 6. Uso de distintos extractantes para la determinación de Si "Soluble"

Si “Soluble”	
Método	Extractante
1	Agua (H_2O)
2	Ácido acético (CH_3COOH) 0,5M
3	Ácido Clorhídrico (HCl) 0,5M
4	Ácido Clorhídrico (HCl) 1M
5	Reacción Ácido Clorhídrico (HCl) 1M

Para el **método 1** se tuvo en cuenta el ensayo realizado de solubilidad anteriormente mencionando; para los **métodos 2-4** se pesó 5g de muestra en 50mL de cada solución extractadora, se agito a 50rpm por 1 hora dejando en reposo por una noche (>12h); seguidamente se filtró la solución y se tomó una alícuota de 20mL para posterior cuantificación. En el **método 5**, se realizó un ensayo de extracción con 1g de muestra en un erlenmeyer de 250mL, adicionándole 25mL de solución extractadora (HCl 1M); dejando calentar hasta ebullición y se adicionó 100mL de H_2O , enfriando a temperatura ambiente; finalmente se filtró la solución y se tomó una alícuota de 20mL para la cuantificación, siguiendo el procedimiento seguidamente descrito.

4.5.2. Estandarización de la metodología de cuantificación, Espectrofotómetro UV-Vis

La determinación de silicio se realizó en un equipo espectrofotómetro UV-Vis de marca VARIAN CARY 50, perteneciente a Cenicafé (Figura 10). Teniendo como

referencia los trabajos realizados con anterioridad en este equipo como lo fueron: análisis foliar de Boro y Fósforo, análisis de suelo de Boro, análisis de Fósforo para isotermas de absorción, se adecuó los parámetros para la determinación de silicio total y soluble registradas en los manuales consultados con anterioridad para el análisis de las enmiendas.

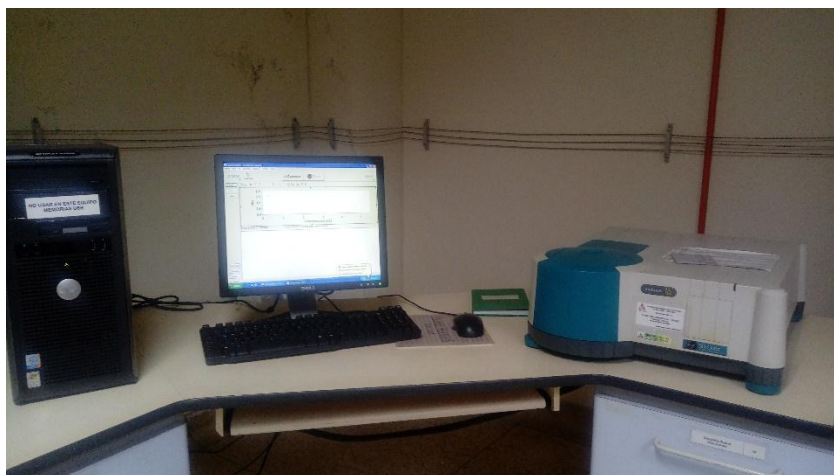


Figura 10. Espectrofotómetro de UV-Vis, disponible en Cenicafé

4.5.3. Elaboración de las curvas de calibración

Se prepararon las soluciones de trabajo de concentraciones de 0 - 0,25 - 0,50 - 1 y 2 mg/L de Si a partir de la solución patrón (titrisol) de 1000 mg/L de Silicio, para obtener las curvas de calibración en un rango lineal que permitiera la determinación de silicio total y soluble. Se graficó % de silicio Vs concentración, determinando el coeficiente de correlación; se consideró algunos parámetros técnicos específicos de los fabricantes del equipo para un óptimo desempeño (Tabla 7).

Tabla 7. Parámetros de trabajo en espectrometría UV-Vis para análisis de silicio

Parámetro	Valor
Longitud de onda (nm)	660
Replicas	3
Tipo de ajuste	Lineal directo

Posteriormente se realizó ensayos de la curva de calibración, siendo aceptada una con un ajuste lineal que no sea inferior a 0,995; garantizando una adecuada correlación entre los patrones que componen la curva y asegurando la correcta cuantificación al momento de leer la muestra.

4.5.4. Parámetros de calidad de la metodología

Se incluyen los parámetros fundamentales para que un método analítico una vez montado pueda empezar a reportar datos con adecuado y comprobable grado de confianza, en el análisis de la determinación de Si total y “soluble”, los cuales son: exactitud, precisión, linealidad, sensibilidad y porcentaje de recuperación. Para esto, se ha de partir desde el desarrollo de la curva de calibración.

4.5.4.1. Precisión

Con la solución madre de Si (20ppm), se prepararon las curvas de calibración de 5 puntos con una solución blanco, las concentraciones de cada punto de la curva se presentan en la Tabla 8, aforado a 100mL cada uno.

Tabla 8. Concentraciones en mg/L y adición de la solución madre

Si, mg/L	Solución Madre 20mg/L, Si
0,00	0,00 mL
0,25	1,25 mL
0,50	2,50 mL
1,00	5,00 mL
2,00	10,00 mL

4.5.4.2. Linealidad

La linealidad del método se comprobó mediante la elaboración gráfica de las curvas de calibración, teniendo en cuenta la pendiente de la curva como se puede evidenciar en la parte de Anexos (Anexo C, tabla 2).

4.5.4.3. Sensibilidad

Se realizó el promedio de las pendientes obtenidas de las rectas de ensayo de estandarización, indicando su desviación estándar (S); se considera que, a mayor pendiente, mayor sensibilidad.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})}{n - 1}} \quad (\text{Ec. 20})$$

Donde, X_i : Valor individual para cada una de las determinaciones

\bar{X} : Valor promedio de los datos

n: Número de determinaciones

4.5.4.4. Repetibilidad

Se realizaron 10 curvas de calibración, cada una con 5 puntos, determinando el coeficiente de variación entre las pendientes obtenidas (Anexo C, tabla 2); realizando por triplicado el análisis de las 12 muestras.

Siguiendo el análisis estadístico de las variables, se utilizó el software estadístico IBM SPSS STATISTICS 23, teniendo en cuenta lo establecido por Miller y Miller (2002), realizando las pruebas de normalidad (Shapiro-Wilk) y de homogeneidad de varianza (Levene). El análisis comparativo se hizo a través de la prueba de comparación de medias Anova, complementada con la prueba de comparación múltiple (Duncan).

4.5.4.5. Límites de Detección y Cuantificación

Los límites de detección y cuantificación de Si se determinaron teóricamente aplicando el método sugerido por la IUPAC, método de mínimos cuadrados, ecuación 21 (Miller y Miller, 2001).

$$LD = \frac{3 S_b}{m_{promedio}} \quad LC = \frac{10 S_b}{m_{promedio}} \quad (Ec. 21)$$

4.5.4.6. Porcentaje de recuperación

Se determinó de acuerdo a las ecuaciones anteriormente mencionadas, teniendo en cuenta los datos reportados según la ficha técnica de cada una de las enmiendas.

4.5.5. ANÁLISIS DE MUESTRAS

Tanto para la determinación de Si Total y “Soluble” se utilizó espectrofotometría de UV-Vis, siguiendo la cuantificación pertinente para las muestras y coloración como se menciona a continuación, siguiendo las referencias anteriormente nombradas.

Determinación y cuantificación de Si por UV-Vis: Para la cuantificación de Si total, se planteó un análisis colorimétrico para el cual se realizó dos diluciones: I) una dilución de 10mL II) una dilución de 20mL, consiste en tomar 1mL de la dilución de 10mL; utilizando finalmente esta dilución para la coloración y posterior cuantificación de Si.

Coloración de las muestras: Consiste en la adición a la muestra de Si de 1mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4), más 5mL de molibdato de amonio [$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O, 50g/L$], se agitó manualmente y permaneció en reposo durante 10 minutos; seguido se agregó 5mL de ácido tartárico (L+) ($C_4H_6O_6$,

200g/L) en reposo durante 5 minutos, finalmente se adicionó 10mL de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$, 3g/L), se agitó y permaneció en reposo durante 1 hora. Se leyó la absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 660nm.

Curva de calibración: se preparó tomando alícuotas de 0 – 1,25 - 2,5 - 5,0 - 10,0mL de la solución final de 20mg/L de Si, preparada a partir de una solución estándar de 1000mg/L Si (Merck, Certipur®), en un volumen de 100mL. De cada uno de estos patrones se tomó una alícuota de 20mL y se siguió el procedimiento de coloración ya mencionado para las muestras y su cuantificación; las concentraciones finales de los patrones corresponden a 0.25, 0.50, 1.0, 2.0mg/L de Si.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LAS ENMIENDAS

5.1.1. Eficiencia granulométrica (EG)

Se realizó el análisis granulométrico (EG) de 12 enmiendas mediante el procedimiento descrito anteriormente por análisis de tamices; los resultados experimentales se describen en la Tabla 9 y su descripción en el Anexo B, tabla 1. Estos resultados describen considerables variaciones entre las muestras, de esta manera el efecto correctivo alcanzado será diferente. En este parámetro no se tiene en cuenta la muestra 6 por ser un producto granulado.

Tabla 9. Determinación de la eficiencia granulométrica (EG)

Muestra	Peso retenido tamiz x ER [*] , %				EG, %
	20	35	60	> 60	
1	0,12	7,50	11,49	61,38	80,49
2	2,22	8,30	14,42	43,80	68,74
3	0,08	13,17	18,23	36,77	68,25
4	0,05	13,93	12,35	44,22	70,54
5	4,18	8,31	12,11	38,07	62,67
7	0,49	8,05	25,34	35,09	68,97
8	0,21	1,97	9,96	76,74	88,89
9	3,95	7,61	15,22	26,31	53,09
10	0,98	30,85	7,96	4,56	44,34
11	0,18	4,45	26,18	44,04	74,85
12	13,85	10,37	1,58	0,70	26,50

*ER: valor de la eficiencia relativa de acuerdo a la malla por 100

Las muestras 1 y 8 presentan un % de EG considerablemente alta o mayor a las demás muestras presentando valores de 80,49 y 88,89 % respectivamente, lo cual indica que el producto reaccionará con mayor rapidez en el suelo, presentando efecto en un corto y mediano plazo; sin embargo, el % restante permanecerá por mayor tiempo en el suelo sin reaccionar, por ser fracciones de mayor tamaño. Estos dos productos se diferencian de los demás dado que la mayor parte de la muestra pasa por el tamiz mayor a 60 mesh, como también su diferencia entre el valor final del % EG se ve más influenciado por el peso retenido en el tamiz de 35 mesh que es mayor para la muestra 1 en comparación con la muestra 8, lo que hace la diferencia en el tamiz mayor a 60 mesh y por ende en el % EG. Fracciones de mayor tamaño que fueron retenidos en el tamiz de 35 mesh como sucedió con la muestra 10 afecta el resultado final del % EG del producto, siendo este valor bajo de 44,34 %, lo que representa una baja reactividad y consecuentemente poco efecto en la modificación de la acidez, demandando un mayor tiempo de reacción.

Por lo tanto, teniendo en cuenta los resultados, la variación de fracción en peso retenido en cada tamiz afecta el % EG de cada uno de los productos evaluados, esto se puede evidenciar de igual manera en la muestra 5 y 9 que presentan diferencias desde el tamiz de 20 mesh, pero su diferencia aún más evidente está en el mayor a 60 mesh, lo que hace igualmente la diferencia en el % EG y en el % restante del producto que permanecerá por mayor tiempo sin reaccionar. En las muestras 2, 3 y 7 el porcentaje final de la EG es casi similar entre ellas; sin embargo, el efecto correctivo alcanzado y su velocidad de reacción será diferente ya que la distribución en porcentaje de las fracciones de la muestra es distinta pero presentan un valor más alto en el tamiz mayor a 60 mesh en todos los casos; considerable semejanza sucede con la muestra 4 y 11, sin embargo se diferencia significativamente el valor debido a la fracción retenida en el tamiz de 35 mesh que es mayor para la muestra 4, obteniendo finalmente valor de %EG más altos que las enmiendas anteriormente mencionadas por lo que tendrá mayor velocidad de reacción y menor cantidad de producto que permanecerá por mayor tiempo sin reaccionar.

De igual forma, el análisis por tamices permitió determinar que fracciones excesivamente finas, casi con textura de "talco" presentan características que para este procedimiento pueden ser perjudiciales, como sucedió con la muestra 12, dando como resultado un valor de 26,50 % EG ya que la mayor parte del producto fue retenido en el tamiz de 20 mesh, esto a causa de ser un producto muy fino hizo que se formarán agregados del mismo e impidiera el paso a través de los demás tamices; es decir, que el análisis de tamices utilizado manualmente no fue un procedimiento adecuado cuando se trata de productos extremadamente finos, como también es importante tener en cuenta que la probabilidad de pérdida a causa del viento en el momento de la aplicación al suelo puede ser elevados (Marco y Chaves, 1993). Una alternativa de contrarrestar el error para esta muestra fue mejorar análisis de tamices, esto mediante la utilización de un agitador automático (Figura 11), permitiendo una agitación aún más homogénea y controlada, sin embargo, requiriendo de un mayor tiempo de agitación (15 min). Los resultados obtenidos con la aplicación de este procedimiento se indican en la tabla

10, dando un valor que en comparación con el valor anteriormente mencionando es alto y considerablemente bueno como producto de enmienda.

Estas enmiendas analizadas no son comparables entre datos teóricos reportados por la ficha técnica ya que no se tiene conocimiento de ello. Por lo que sus valores experimentales son analizados en base a la experiencia adquirida por Cenicafé en su largo trabajo de investigación para los pequeños caficultores. Como también se hace necesario el uso de estas enmiendas en el suelo para verificar su reactividad y velocidad de reacción de las mismas.



Figura 11. Analizador automático de tamices, disponible en Cenicafé

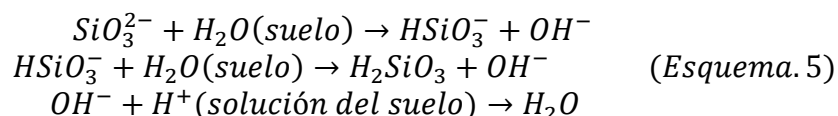
Tabla 10. Análisis de tamices automático

Muestra	Peso retenido tamiz x ER, %				EG, %
	20	35	60	> 60	
12	0,23	1,09	34,50	38,57	74,38

A manera de ejemplo, se encontró que en Brasil se exige que un correctivo de acidez del suelo debe pasar como mínimo un 95% en el tamiz de 10 mesh, el 70% por el tamiz de 20 mesh y el 50% por el tamiz de 50 mesh; con ello se acepta y tolera la presencia de un 5% de material no reactivo en el suelo (Alcarde, 2005); con esto las muestras de los productos 1 y 8 serían consideradas como correctivos de la acidez del suelo.

5.1.2. Poder de neutralización (PN)

En este trabajo es de conocimiento que las enmiendas utilizadas como correctivos de acidez, presentan como constituyentes bases de silicio; las cuales neutralizan la acidez a través de su base química SiO_3^{2-} , que es considerada una base químicamente débil (Alcarde, 1983); en el esquema 5 se indica la acción neutralizante del anión de silicio (Alcarde, 1992).



En la tabla 11 se reportan los valores PN de las enmiendas analizadas en condiciones ideales de laboratorio, dando como resultados valores diferentes en cada uno de los productos analizados. El PN es comparado con los equivalentes de carbonato de calcio ($CaCO_3$), forma química tomada como un patrón y al que se le otorga un valor de 1 o 100% en la capacidad de neutralización por tratarse de un producto químicamente puro (Marco, 1993); de esta manera, algunas de las enmiendas utilizadas no contribuyen al aumento del pH en el suelo, como sucede con las muestras con un PN menor al 50% (Muestras 1, 2, 4, 7, 9 y 11), es decir, que los productos como enmiendas no son buenos correctivos de acidez.

Tabla 11. Valores del poder de neutralización de las enmiendas

Muestra	PN, %	S	CV, %
1	48,88	1,04	2,12
2	28,57	0,28	0,96
3	51,42	0,59	1,15
4	9,70	0,26	2,73
5	60,42	0,96	1,59
6	96,40	0,26	0,27
7	21,35	0,30	1,42
8	61,07	0,13	0,21
9	34,12	0,10	0,31
10	72,90	0,13	0,18
11	34,22	0,12	0,34
12	78,35	0,78	1,00

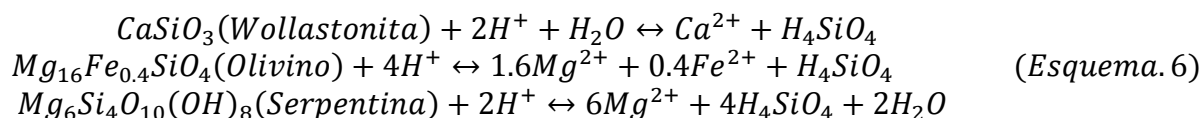
Dónde, PN: poder de neutralización
s: desviación estándar
CV: coeficiente de variación

Este valor de PN se determinó mediante la ecuación 22, teniendo en cuenta los valores gastos de NaOH en el blanco y el de la muestra, multiplicado por cinco de acuerdo a la deducción del $CaCO_3$:

$$PN = (V_{Blanco} - V_{Muestra})mL * 5 * 100 \quad (Ec. 22)$$

La muestra 6 es un producto granulado que puede ser utilizado como fertilizante o como enmienda, este producto según su ficha técnica (SFT) presenta 2,5 % SiO₂ y 55 % CaO, presentando un valor de PN 96,40 %; es decir, de los productos evaluados es el que mejor contribuye como corrector de acidez, sin embargo, teniendo en cuenta la cantidad de SiO₂ presente en el producto se evidencia que el Si no presenta gran aporte en el valor de PN sino más bien le es atribuido a la composición restante del mismo; esto comparado con la muestra 12 que su composición mayor es Si correspondiéndole un valor de 52,9 % SiO₂ dando un valor de PN de 78,35%, se puede concluir que el Si en parte si contribuye en la corrección de la acidez pero también presenta gran influencia la composición restante del producto comercial.

Para contribuir en el aumento del pH en el suelo, las reacciones de disolución ácida de los minerales silicatados que están presentes en las enmiendas consumen protones que se encuentra en la solución del suelo, disminuyendo así la acidez del mismo. Algunas de las reacciones (Esquema 6) de los minerales presentes en las enmiendas son presentadas por Lyndsay (2001):



Esta capacidad de neutralizar la acidez ha permitido que los minerales silicatados actualmente se usen como enmiendas para tratar suelos ácidos (Bernier, 2006). Adicionalmente la adsorción de Si (como H₄SiO₄) viene acompañada con la liberación de un grupo H₃O⁺ (Figura 12), lo cual está reflejado en una ligera disminución de pH del suelo (Datnoff y Col, 2007).

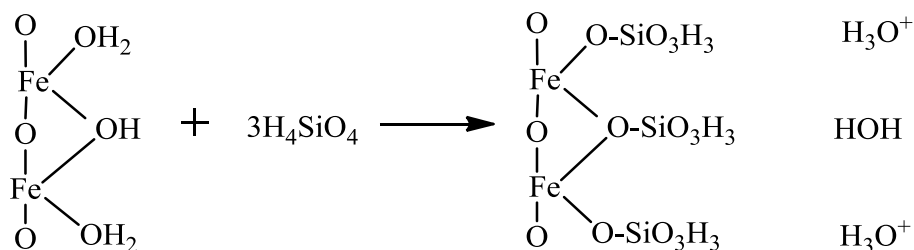


Figura 12. Fijación de H₄SiO₄ por adsorción sobre la superficie de un óxido-hidróxido de hierro (Fe)

Sin embargo, estas enmiendas puedan aportar otros nutrientes al suelo que llegan a ser benéficos para la planta.

5.1.2.1. Poder relativo de neutralización total (PRNT)

La acción de un correctivo depende fundamentalmente de las características: poder de neutralización (PN) y eficiencia granulométrica (EG). Aisladas, estas dos

características no posibilitan una adecuada evaluación de la acción del correctivo; por lo que fueron asociadas, dando origen al índice denominado Poder Relativo de Neutralización Total (PRNT). Los valores reportados en la Tabla 12 para la mayoría de las muestras es bajo, dado que está influenciado tanto por el PN como el % EG; por lo tanto, las muestras 1 y 8 son la que presentaron un mayor valor de % PRNT de **39,34** y **54,28** respectivamente, influenciados principalmente por el valor del % EG.

Tabla 12. % de PRNT obtenido de las muestras evaluadas

Muestra	EG, %	PN, %	PRNT, %
1	80,49	48,88	39,34
2	68,74	28,57	19,64
3	68,25	51,42	35,09
4	70,54	9,70	6,84
5	62,67	60,42	37,86
7	68,97	21,35	14,72
8	88,89	61,07	54,28
9	53,09	34,12	18,11
10	44,34	72,90	32,33
11	74,85	34,22	25,61
12	74,38	78,35	58,28

Nota: la muestra 6 no se reportan datos porque es un producto granulado

Donde, EG: eficiencia granulométrica

PN: Poder de neutralización

PRNT: Poder relativo de neutralización total

Para la aplicación de estos productos al suelo, se hace necesario de una menor cantidad en comparación con los demás productos, logrando así una eficiencia en el aumento del pH. Caso contrario sucede con la muestra 4 que a pesar de tener un valor de % EG relativamente alto 70,54 su valor final en el % PRNT es bajo porque el PN es igualmente bajo 9,7%. Asociando de esta manera el concepto de eficiencia a la rentabilidad, es necesario tener en cuenta aspectos técnicos y económicos; en cuanto a los aspectos técnicos se debe considerar que hay situaciones que necesitan correctivos con mayor reactividad como es el caso de suelos ácidos, como también situaciones que requieran de un efecto residual que prolongue la disminución del pH por mayor tiempo.

Sin embargo, el aumento del PRNT de los correctivos puede ser logrado por la molienda más fina o por la calcinación (transformación del carbonato en óxido o hidróxido), en el primer caso ocurre solamente aumento de reactividad y en el segundo ocurre aumento de PN y reactividad asociada a la EG. Por eso, se puede concluir que, en general, el PRNT depende tanto del PN como del % EG.

5.1.3. Humedad

Dentro de las características físicas de las enmiendas, se encuentra la humedad de las mismas, el cual es uno de los factores que dificulta la aplicación de las enmiendas, ya que al estar el producto húmedo se forman agregados y obstaculiza la dispersión del producto al suelo. La ficha técnica sugerida por estos productos comerciales posee poca información sobre la humedad y de acuerdo a los resultados obtenidos en el laboratorio de suelo (CENICAFÉ) (Tabla 13) existe variabilidad entre los datos.

Tabla 13. Datos de humedad teóricos y experimentales de las enmiendas

Muestra	Humedad SFT, %	Humedad, %	S
1	5	1,215	0,15
2	5	1,010	0,20
3	3,5	0,402	0,11
4	2	3,734	0,28
5	-	1,010	0,12
6	-	0,402	0,27
7	3	0,806	0,35
8	-	2,669	0,13
9	-	5,708	0,21
10	-	1,420	0,10
11	-	3,306	0,12
12	-	3,032	0,10

Los datos de humedad obtenidos en el laboratorio difieren del dato reportado según la ficha técnica (SFT), en gran parte el valor es inferior al reportado, siendo un valor adecuado para el caficultor ya que lo que se está comprando no es un producto comercial con gran cantidad de agua, es decir, que se está comercializando productos con cantidad de masa y no de volumen, favoreciendo así la economía del caficultor y su economía. Un estudio con cales comerciales en Brasil demostró que la humedad varía entre un 2 y 15% (Lindsay, 2001).

5.1.4. Solubilidad

Normalmente los correctivos de acidez presentan baja solubilidad como se evidenció en los resultados de la Tabla 14, su acción de neutralización está asociada a la humedad del suelo y al contacto del correctivo con el suelo. En esta propiedad se ve la importancia de conocer la EG de los productos; ya que estos productos comerciales no son solubles en agua su factor determinante para ser un correctivo está ligado al grado de molienda del mismo, cuanto más molido este mayor será el contacto y más rápida será su acción; es de decir, de los productos evaluados en un posterior análisis de suelos con la muestra 12 se obtendrían mejores resultados de corrección en comparación con las demás productos; sin

embargo al ser aplicada de manera superficial esta enmienda al suelo, en contacto con el agua lluvia no se moverá en el perfil del suelo ya que al ser un producto tan fino se dará la formación de costras sellando los poros del suelo y no permitirá el ingreso del agua; por lo tanto la muestra 8 presentara mejores resultados al suelo. Para el resto de muestras que presentan una baja solubilidad, se ve la necesidad de implementar gran cantidad de enmienda al suelo para alcanzar beneficios como correctivo de acidez, mejorando la reacción, para esto es necesario de una buena mezcla del correctivo con el suelo y que sea distribuido uniformemente y bien incorporado.

Tabla 14. Datos de solubilidad de las enmiendas

Muestra	Si "Soluble", %	S	CV, %
1	0,007	0,0007	10,88
2	0,008	0,0004	5,51
3	0,003	0,0001	5,09
4	0,007	0,0000	0,00
5	0,001	0,0001	8,49
6	0,004	0,0000	0,69
7	0,001	0,0000	1,06
8	0,053	0,0071	13,34
9	0,004	0,0000	0,34
10	0,000	0,0000	0,00
11	0,037	0,0007	1,94
12	0,136	0,0007	0,52

5.2. ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO DE CUANTIFICACIÓN

De acuerdo a la metodología establecida, se procedió a realizar las pruebas necesarias con sus respectivos análisis estadísticos, para de esta manera mostrar resultados confiables, reproducibles en la curva de calibración, cuantificación de Si total y "soluble" utilizando la técnica de UV-Vis en el laboratorio de suelos de CENICAFÉ.

5.2.1. Curva de calibración

La curva de calibración para la determinación de Si presente en las enmiendas analizadas se preparó siguiendo las especificaciones anteriormente mencionadas, determinando de esta sus parámetros de calidad con el fin de garantizar la cuantificación de Si.

5.2.1.1. Evaluación de la Sensibilidad y Linealidad

Para la evaluación de la sensibilidad y la linealidad se utilizó los datos del Anexo C (Tabla 2), elaborando de esta manera el promedio de la curva de calibración de las lecturas realizadas representada en la figura 13 especificando.

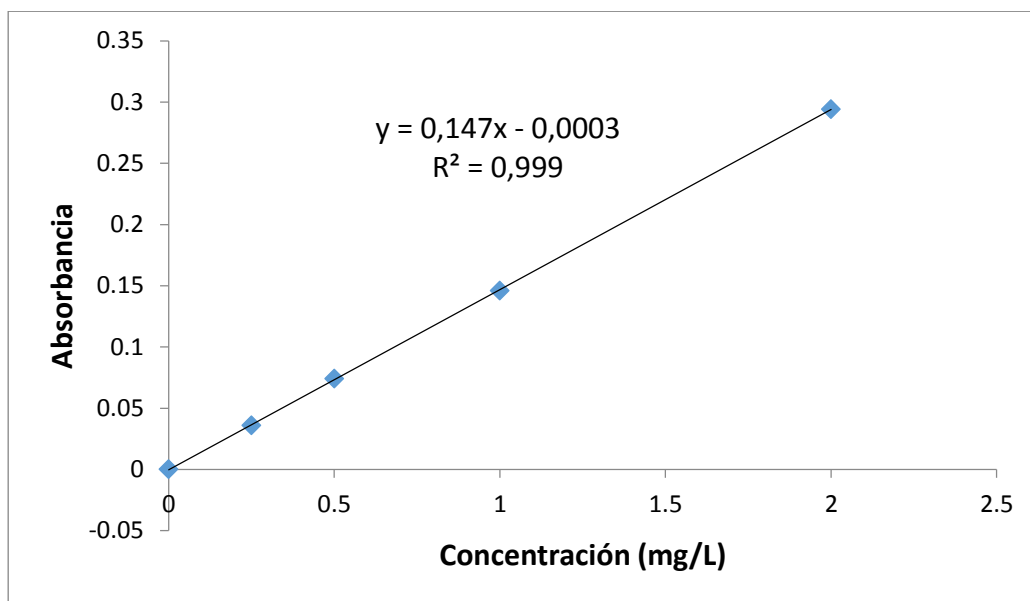


Figura 13. Promedio de la curva de calibración

Se determinó los valores para las pendientes, el intercepto, el coeficiente de correlación y sus respectivas desviaciones estándar, registrando sus resultados en la tabla 15.

Tabla 15. Curva de calibración

Concentración Patrón		Absorbancia *
(mg/L)	(%)	
0,00	0,00	0,000 ± 0,000
0,25	2,50	0,036 ± 0,003
0,50	5,00	0,074 ± 0,005
1,00	10,00	0,146 ± 0,007
2,00	2,00	0,294 ± 0,011
Pendiente (b)		0,147 ± 0,006
Intercepto (m)		0,000 ± 0,002
Coeficiente de Correlación (R ²)		0,999 ± 0,000

(*) Los valores corresponden al promedio de las mediciones

Los coeficientes de determinación lineal (R²) obtenidos de las curvas de calibración elaboradas de acuerdo al Anexo C (Tabla 2), fueron en todas las

lecturas mayores a 0,998, mostrando coeficientes de regresión aceptables; dado que el rango en el que se puede trabajar con una linealidad aceptable se conoce como rango dinámico, y de acuerdo a lo obtenido para la metodología planteada el rango dinámico es más de 2 órdenes de magnitud, obteniendo valor promedio de R^2 0,999, lo cual corrobora que la linealidad se mantiene por más de dos órdenes de magnitud y la precisión reflejada en la reproducibilidad de los datos presenta valores similares entre si.

De igual manera teniendo en cuenta la sensibilidad del equipo para la lectura de Si por espectrofotometría de UV-Vis (Tabla 16) muestra que el coeficiente de correlación (R^2) nunca es inferior a 0,995 por lo cual se puede afirmar que hay una correcta correlación entre los datos y la linealidad de la curva; de esta manera la cuantificación de la misma es correcta, así mismo se puede apreciar que los coeficientes de variación de las curvas son bajos, ya que son inferiores al 5% , demostrando que no hay variabilidad en los resultados de las lecturas, indicando que la preparación diaria de la curva de calibración no presenta alteraciones en la medida; confirmando la precisión y reproducibilidad del método implementado (IDEAM, 2006).

Tabla 16. Determinación de parámetros de sensibilidad y linealidad curva de calibración

Lectura	Pendiente	R^2
1	0,1388	0,9997
2	0,1413	0,9996
3	0,1543	0,9998
4	0,1487	0,9993
5	0,1472	0,9989
6	0,1519	0,9990
7	0,1513	0,9997
8	0,1389	0,9997
9	0,1468	0,9997
10	0,1512	0,9994
Promedio	0,1470	0,9995
Desviación Estándar, S	0,0056	0,0003
Coefficiente de Variación, %CV	3,8050	0,0326

Teniendo en cuenta los datos reportados en el Anexo C (Tabla 2), se evaluó el coeficiente de correlación estadísticamente mediante correlación de Pearson (Tabla 17) teniendo como H0: “No existe correlación significativa entre las variables x e y”.

Tabla 17. Correlación de Pearson

Correlaciones	Coefficiente de correlación
Correlación de Pearson	1
Sig bilateral	0,000
N	10

Por lo tanto, se puede observar en la tabla 17, que la prueba de significancia presenta un valor de 0,000, por lo que se rechaza la hipótesis nula y se concluye que existe una correlación altamente significativa con una correlación de Pearson 1.

5.2.1.2. Repetibilidad

Con el fin de determinar la distribución que siguen los datos, se realizó la prueba de Shapiro-Wilk, ya que el tamaño de muestras es menor de 50. Evaluando la normalidad de los datos en función de la concentración, las hipótesis planeadas fueron:

H_0 : Los datos proceden de una distribución normal

H_A : Los datos no proceden de una distribución normal

El criterio de rechazo se da para valores de significancia menor a 0,05, los resultados se reportan en la tabla 18, encontrando que los resultados en función de concentración presentan una significancia estadística superior a 0,05, por lo tanto, la hipótesis nula H_0 es aceptada y por lo tanto los datos en función de la concentración para la curva de calibración siguen una distribución normal.

Tabla 18. Prueba de normalidad en función de la concentración, Shapiro-Wilk

Concentración		Shapiro – Wilk		
		Estadístico	gl	Sig
Absorbancia	0,00	0,873	10	0,108
	0,25	0,900	10	0,219
	0,50	0,931	10	0,455
	1,00	0,947	10	0,631
	2,00	0,889	10	0,167

Sin embargo, para conocer posibles diferencias significativas de los valores de concentración en la absorbancia de las curvas en función de la concentración, se realizó la prueba ANOVA, los resultados de la prueba se registran en la tabla 19.

Tabla 19. Prueba de ANOVA, concentración como variable independiente

Absorbancia	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	0,541	4	0,135	3560,07	0,000
Dentro de grupos	0,002	45	0,000	6	
Total	0,542	49			

La prueba ANOVA para los valores de absorbancia en los diferentes niveles de concentración en función de las distintas lecturas no presenta diferencia significativa, lo cual indica que las medias muestrales no difieren entre sí, a un nivel de confianza del 95%; es decir que el método cuenta con una adecuada repetibilidad ya que la absorbancia de cada punto de concentración en la curva no presenta variación con el tiempo; por lo tanto, la metodología implementada es reproducible. De igual manera, como se puede detallar en la tabla 16 evaluadas las curvas en función del %CV, se puede detallar que hay una adecuada repetibilidad del método, pues los valores de CV de las pendientes fueron menores al 5%.

Para determinar de manera más amplia en cuál de los niveles hay diferencias significativas entre las medidas de absorbancia, se aplica la prueba de comparación múltiple (Duncan), que se reporta en la tabla 20.

Tabla 20. Prueba Duncan

Concentración	N	Subconjunto para alfa = 0,05				
		1	2	3	4	5
Duncan ^a 0,00	10	0,0000				
0,25	10		0,0359			
0,50	10			0,0742		
1,00	10				0,1459	
2,00	10					0,2941
Sig		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

En estos resultados se aprecia que cada nivel de concentración es diferente y el método empleado presenta alta sensibilidad; lo cual permite establecer que cumplen con los parámetros estadísticos y se considera que el equipo al igual que el método presento óptimas condiciones para la cuantificación del elemento.

5.2.1.3. Exactitud y Precisión

La precisión está reflejada en la reproducibilidad de las lecturas realizadas, destellando el grado de concordancia que las mismas presentaron bajo las mismas condiciones del equipo y siguiendo el procedimiento para su determinación, encontrando el coeficiente de variación dando como resultado %CV menores del 5% y los r^2 adecuados.

5.2.1.4. Límites de Detección y Cuantificación

Se realizó la determinación teórica de los límites de detección y cuantificación (ppm), aplicando el método sugerido por la IUPAC, método estadístico de mínimos cuadrados; teniendo en cuenta los datos reportados en el Anexo C (Tabla 2). De esta manera se obtuvo los interceptos y las pendientes de la curva, determinando la desviación estándar de los interceptos (S_b) y el promedio de las pendientes ($m_{promedio}$), finalmente se aplicó las ecuaciones 20 y 21 para la determinación teórica del límite de detección y cuantificación y los resultados se muestran en la tabla 21.

$$LD = \frac{3 S_b}{m_{promedio}} \quad (Ec. 20)$$

$$LC = \frac{10 S_b}{m_{promedio}} \quad (Ec. 21)$$

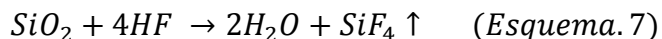
Tabla 21. Calculo del límite de Detección y Cuantificación

Parámetro	Promedio	Desv	LD	LC
Pendiente	0,14704	0,00559	0,002	0,008
Intercepto	-0,00025	0,00245	ppm	ppm

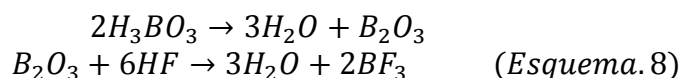
Por lo tanto, los límites de detección y cuantificación son adecuados, de esta manera el sistema instrumental brinda una exactitud y precisión aceptables.

5.2.2. Evaluación de silicio total

La determinación de Si total en las 12 enmiendas analizadas se realizó por colorimetría, con el extracto obtenido por el tratamiento con HF y HCl de acuerdo con las metodologías mencionadas anteriormente (Wonghan, 2013). Esta extracción resultó efectiva para la cuantificación de Si (Figura 14, a), ya que los ácidos fuertes presentan un gran poder de disociación. El HF hace parte de todo el material disuelto, formando tetrafluoruro de Silicio (SiF_4), que al reaccionar con el Si presente en la enmienda se puede volatilizar (Esquema 7); como también al reaccionar con el H_2O dando la formación de ácido silícico, mediante la hidrólisis del SiF_4 .



La adición de ácido bórico (H_3BO_3) evita la volatilización del SiF_4 (Esquema 8), (Figura 14, b) (Snyder, 2001).



a)



b)

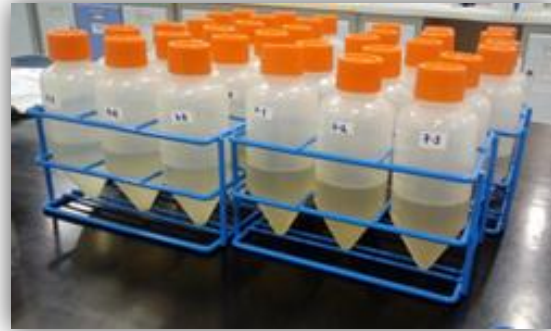


Figura 14. a) Extracción con ácido fuerte, **b)** Extracción completa Si total

Llevando a cabo la formación del complejo β -molibdosilicato, que da una coloración de color amarillo debido a la reacción de Si y a su vez de P con ácido sulfúrico y molibdato de amonio, tal como lo menciona Korndorfer y Col (2004). La adición de ácido tartárico se realizó para eliminar las interferencias del P en la lectura final ya que en medio ácido este puede reaccionar y formar un compuesto de fosfomolibdato; seguidamente el ácido ascórbico un agente reductor, reduce el compuesto β -molibdosilicato produciendo un color azul intenso, la intensidad del color depende de la cantidad de Si presente en las muestras (Figura 16).

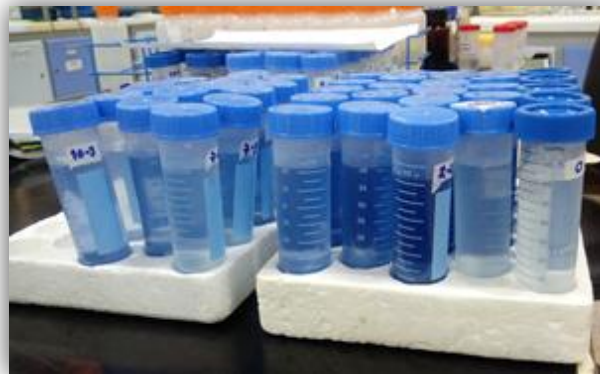


Figura 15. Preparación de muestras para la cuantificación

Los resultados obtenidos mediante la utilización de la metodología estandarizada difieren de los tabulados en la ficha técnica, sin embargo, se acepta como valor real el dato obtenido experimentalmente en el laboratorio de suelos CENICAFÉ; pese a su diferencia se atribuyen variaciones a las distintas metodologías implementadas, reactivos utilizados, errores experimentales ajenos a este estudio que se deben tener en cuenta. Como podemos establecer las desviaciones estándar de la medida experimental de los datos pueden permitirme encontrar el intervalo de confianza en el cual se están estableciendo las muestras, para con ello establecer por ejemplo que en el caso de la muestra 1, 2, 6, 8, 9, 11, 12 el valor sugerido según la ficha técnica está por debajo del obtenido experimentalmente; al existir

discrepancias en los contenidos de Si en la mayoría de las enmiendas se presume que los productos que se están comercializando para la corrección de acidez y mejoramiento en la calidad de los productos como el café no presenta la cantidad que indica la ficha técnica, sobreestimando y subestimando la eficiencia del producto, así mismo como sucede con las muestras 3, 5, 10 . De igual manera, se puede observar que en la enmienda 7 los valores encontrados experimentalmente coinciden con lo reportado SFT (Tabla 22), lo que demuestra que el proceso de extracción utilizado es eficiente para la cuantificación de Si. Además, se logró comprobar la reproducibilidad y repetitividad de los datos mediante la utilización del software SPSS (Anexo D), lo que garantiza la viabilidad del método utilizado, dando un error menor al 1%.

Tabla 22. Porcentajes experimentales y reportados SFT de Si (SiO₂)

Muestra	SiO ₂ total, SFT	SiO ₂ total, Exp	S	Intervalo de confianza	Lim inf	Lim sup
1	12,00	14,70	0,57	1,42	13,28	16,12
2	15,00	27,48	0,56	1,39	26,09	28,87
3	31,00	24,59	0,40	0,99	23,60	25,58
4	22,43	15,61	0,27	0,67	14,94	16,28
5	39,50	18,65	0,59	1,47	17,18	20,12
6	2,50	3,54	0,30	0,75	2,79	4,29
7	14,00	13,88	0,13	0,32	13,56	14,20
8	12,00	14,58	0,93	2,31	12,27	16,89
9	11,00	17,70	0,62	1,54	16,16	19,24
10	7,00	5,54	0,10	0,25	5,29	5,79
11	37,00	42,16	0,62	1,54	40,62	43,70
12	52,94	55,27	0,21	0,52	54,75	55,79

Determinación del intervalo de confianza:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t(s)}{\sqrt{n}}$$

Donde t: intervalo de confianza al 95, s: desviación estándar, n: número de repeticiones n-1 grados de libertad.

Con t = 4,303, en un 95% de confianza.

El elevado grado de “intemperización” de nuestros suelos (tropicales) reduce el tenor de Si disponible para las plantas, así como la disponibilidad P en el suelo, la

diferencia es que la reducción de la disponibilidad del Si ocurre debido a las pérdidas por lixiviación, en tanto que la disponibilidad del P disminuye por la fijación. La gran mayoría de nuestros suelos tienen gran poder de fijación del fósforo; lo que los hace grandes competidores con las plantas por el P suministrado por el fertilizante; cada vez que se aplican fertilizantes fosfatados en el suelo, se tienen pérdidas por fijación. Entre otros factores, esta pérdida será mayor cuando mayor haya sido la “intemperización” sufrida por el suelo, y cuando más arcillosa sea su textura, algunos autores citan pérdidas de hasta un 70% del fósforo aplicado en suelos del Brasil. Por esta razón se han aumentado las prácticas del uso de enmiendas, para mejorar el aprovechamiento del P, debido a una notable correlación siliciofósforo (Si-P); el aporte al suelo de silicio soluble incrementa la asimilación del P en la planta, posiblemente debido a un intercambio de los fosfatos absorbidos a los hidróxidos por silicatos. En suelos ácidos pobres en sílice resulta muy apropiado adicionar escorias básicas de defosforilación, las cuales, junto al aporte de cantidades variables de Ca, Mg, Mn y Si sirven para una mejora del pH del suelo y para favorecer la asimilación del P (Navarro y Navarro, 2000). Esto se evidencio en el estudio realizado por Caicedo y Chavarriaga (2007) en la utilización de Si, mostró evidente desarrollo y crecimiento de las plantas, al igual que un mayor número de hojas; de acuerdo con Korndorfer y Datnoff (2004), el Si es un elemento que estimula el crecimiento de algunas plantas, por lo que es considerado altamente benéfico; Matichenkov (2004) considera que el Si mejora el desarrollo de raíces de las plantas y puede aumentar su masa radicular en un 50 y un 200%, por lo que es de mayor importancia realizar un estudio de estas enmiendas en la aplicación al suelo y por ende en el desarrollo de la planta.

5.2.2.1. Exactitud y Precisión

Determinando la exactitud y precisión de los datos de acuerdo a la tabla 23, el % CV obtenido en algunos casos es superior al 5% y los %R son superiores al 100%; estos resultados se deben a la variación de los datos reportados SFT y el valor real experimental. Igualmente, en la tabla 23 se muestra los valores de significancia obtenidos al realizar la prueba t para comparar las medias experimentales obtenidas en la determinación de Si, en la cual se puede notar que hay diferencia significativa entre la medida experimental y la reportada SFT por lo que se acepta un error del 20%, dado que puede existir variación con otros procedimientos implementados; sin embargo se acepta el valor experimental como valor real ya que el método utilizado para la determinación presenta aceptables parámetros de estandarización.

Tabla 23. Determinación de la exactitud y precisión

Muestra	S	Promedio	% CV	% R	% Error
1	0,57	13,35	4,27	122,50	22,50

2	0,56	21,24	2,64	183,20	83,20
3	0,4	27,80	1,44	79,32	20,68
4	0,27	19,02	1,42	69,59	30,41
5	0,59	29,08	2,03	47,22	52,78
6	0,3	3,02	9,93	141,60	41,60
7	0,13	13,94	0,93	99,14	0,86
8	0,93	13,29	7,00	121,50	21,50
9	0,62	14,35	4,32	160,91	60,91
10	0,1	6,27	1,59	79,14	20,86
11	0,62	39,58	1,57	113,95	13,95
12	0,21	54,11	0,39	104,40	4,40

Donde, %R: % Recuperación, determinado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{Resultado obtenido experimentalmente}}{\text{Resultado real esperado}} * 100 \quad (\text{Ec. 22})$$

5.2.2.2. Prueba de Homogeneidad de varianzas (Levene)

Igualmente, para su determinación se aplicó la prueba estadística de homogeneidad de varianza (Estadístico de Levene). Los resultados de la prueba se presentan en la tabla 24.

Tabla 24. Análisis de homogeneidad de varianza

Estadístico de Levene	gl 1	gl 2	Sig
2,460	11	36	0,021

Como se puede observar la significancia estadística de Levene es menor de 0,05, por lo que la prueba estadística es significativa y por lo tanto se rechaza la hipótesis nula (H_0 , el nivel de concentración no afecta la variabilidad de los porcentajes de recuperación), por lo tanto, el valor de %SiO₂ reportado afecta la variabilidad del %R obtenidos. Realizando el análisis de ANOVA (Tabla 25) para los datos obtenido experimentalmente del % SiO₂, se demuestras que estos datos no presentan diferencia significativa y de esta manera se acepta la metodología implementada para su determinación.

Tabla 25. Análisis de ANOVA

	Suma de	gl	Media	F	Sig
--	---------	----	-------	---	-----

	cuadrados		cuadrática		
Entre grupos	9575,551	11	870,505	3151,520	0,000
Dentro de grupos	9,944	36	0,276		
Total	9585,495	47			

5.2.3. Evaluación de silicio “soluble”

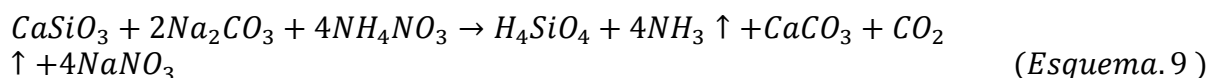
La determinación de Si “soluble” en un principio se probó utilizando como extractante carbonato de sodio y nitrato de amonio ($Na_2CO_3 + NH_4NO_3$), de acuerdo a la metodología anteriormente mencionada y teniendo en cuenta los ensayos realizados por Raúl Zapata (Osorio, 2014). Los resultados obtenidos se indican en la tabla 26, encontrando % Si “soluble” en cantidades bajas; es decir, que será poco aprovechable para las plantas. Como también se puede observar que el % CV es mayor al 10% ya que presenta diferencias entre las medidas realizadas por triplicado.

Tabla 26. Datos determinación de Si “soluble en $Na_2CO_3-NH_4NO_3$

$Na_2CO_3-NH_4NO_3$			
Muestra	Si, %	S	CV, %
1	0,035	0,004	11,43
2	0,027	0,004	14,81
3	0,039	0,002	5,13
4	0,843	0,006	0,71
5	0,653	0,006	0,92
6	0,025	0,003	12,00
7	0,020	0,003	15,00
8	0,322	0,022	6,83
9	0,026	0,005	19,23
10	0,697	0,025	3,59
11	0,056	0,005	8,93
12	0,133	0,015	11,28

Donde, S: Desviación estándar y CV: Coeficiente de variación

El $Na_2CO_3-NH_4NO_3$ gracias a su pH alcalino solubiliza la sílice de las arcillas presente en las enmiendas resultante del ataque de ácido sulfúrico (Vettori, 1964); sin embargo, se dice que este no presentara buenos resultados de correlación entre el Si “disponible” en el suelo y el absorbido por las plantas; por lo tanto, en medio alcalino estos materiales presentan menor solubilidad, a menos que se proporcione al medio una fuente de protones como NH_4^+ , presentando el esquema 9:



Por lo que es recomendable realizar un ensayo al suelo y al cultivo de café en la determinación de Si para comprobar la eficiencia de los productos y sus beneficios a las plantas. Para verificar la precisión del método utilizado con este extractante se realizó pruebas estadísticas utilizando el software SPSS, como lo es el estadístico de Levene y ANOVA (Tabla 27 y 28, respectivamente).

Tabla 27. Análisis de homogeneidad de Varianza Si “Soluble” $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$

Estadístico de Levene	gl 1	gl 2	Sig
3,702	11	24	0,004

Tabla 28. Análisis de Anova Si “Soluble” $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig
Entre grupos	3,234	11	0,294	3848,918	0,000
Dentro de grupos	0,002	24	0,000		
Total	3,236	35			

Observando que los datos reportados no presentan diferencia significativa con $p < 0,05$ en la medida por triplicado, confirmando la reproducibilidad del método y su cuantificación.

Se logró realizar ensayos con extractantes ácidos y básicos, como también ácidos a diferente concentración. Los valores encontrados se reportan en la tabla 29, resumiendo los resultados anteriormente mencionados, de los cuales se observó una variación significativa en el contenido de Si, en relación a los diferentes extractantes.

Tabla 29. Si “Soluble” en distintos extractantes

Si "Soluble", %						
Muestra	HCl 0,5M	HCl 1M	AA 0,5M	$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$	Agua	Rx HCl 1M
1	0,033	0,136	0,017	0,035	0,007	1,600
2	0,056	0,320	0,016	0,027	0,008	1,338
3	0,041	0,174	0,027	0,039	0,003	1,988
4	0,009	0,052	0,005	0,843	0,007	0,900
5	0,054	0,258	0,193	0,653	0,001	1,925
6	0,004	0,014	0,000	0,025	0,004	0,525
7	0,000	0,033	0,002	0,020	0,001	1,000
8	0,021	0,128	0,013	0,322	0,053	0,850
9	0,011	0,093	0,000	0,026	0,004	0,725
10	0,061	0,436	0,121	0,697	0,000	2,750

11	0,015	0,083	0,016	0,056	0,037	0,863
12	0,067	0,330	0,196	0,133	0,136	0,844

La implementación de utilizar distintos extractantes se realizó con el fin de simular la solubilidad del silicio disponible en el momento de ser aplicadas las enmiendas al suelo, teniendo en cuenta las propiedades y características que dichos suelos presentan. Observando gráficamente estos resultados (Figura 16), podemos tener en cuenta las siguientes consideraciones.

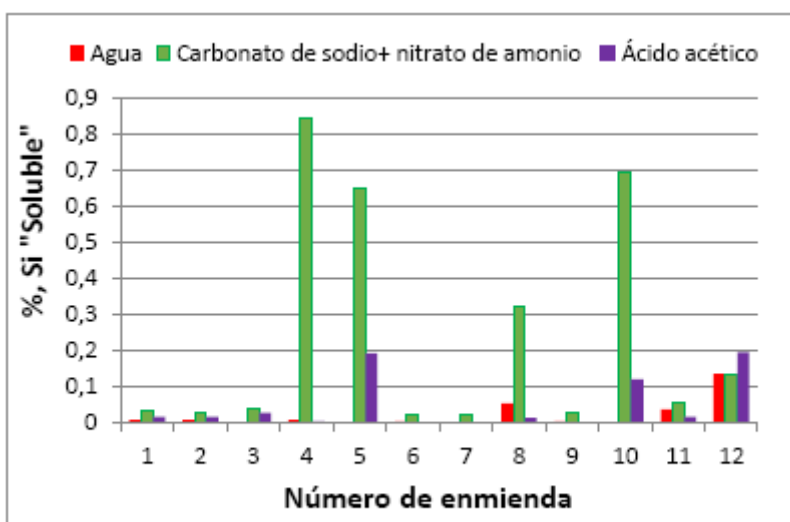


Figura 16. Comparación con distintos extractantes

Para un suelo ácido será más recomendable utilizar la enmienda 5, 10 y 12 porque nos permitirá solubilizar mayor cantidad de Si, que estará disponible para la planta. Pero para un suelo que presentara condiciones básicas, encontrados acorde a estos resultados que solubilizara mayor cantidad de Si con las enmiendas 4, 5, 8 y 10 en el momento de ser aplicadas al suelo; y un suelo que se acercara un poco a la neutralidad se podría utilizar la enmienda 8 y 12 que es la más recomendable, sin embargo, la enmienda que presenta mejores características de solubilidad - disponible de Si para la planta será la enmienda 12, la cual se podría emplear en la mayoría de las condiciones que presente el suelo.

La determinación con HCl, en distintas condiciones (Tabla 29, Figura 17) reportó valores mayores de Si a concentración mayor del mismo y está en comparación con los extractantes anteriormente comparados es también mayor; es decir, que el ácido fuerte extrae mayor cantidad de Si "Soluble"; como también una reacción más fuerte como lo fue la Reacción de HCl 1M que se realizó con calentamiento dio una extracción considerablemente alta en comparación con los demás valores reportados, lo cual también depende de la composición total de la enmienda y su posible acidificación. Estos silicatos alcalinos presentes en las enmiendas al ser tratados con HCl reaccionan dando lugar a la formación de cloruros para quedar

ácido silicio libre (H_2SiO_3), que al ser calentado se deshidrata y pasa a la forma de anhídrido silícico (SiO_2) el cual es determinado en su cuantificación; sin embargo no se puede realizar una recomendación de estas enmiendas dado que estos ensayos se alejan de las condiciones habituales que los suelos presentan, en términos de pH.

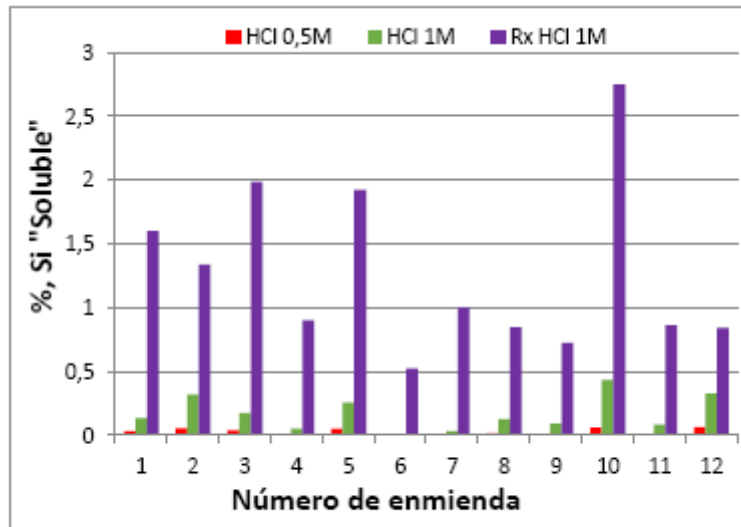


Figura 17. Comparación entre extractantes

De esta manera el Si "soluble" que será aprovechado por la planta depende del extractante que se esté usando; por lo tanto, no es posible afirmar que método o extractante es el adecuado para su determinación, como también dependerá de la enmienda utilizada y su composición.

De los extractantes utilizados el que mejor se asemeja a las condiciones del suelo sería el agua ya que extrae solo la fracción fácilmente soluble, es decir que la cantidad de Si aprovechada para el cultivo de café es mínimo y su beneficio no será tan laborioso por la planta. Pero en medio ácidos se favoreció la extracción del Si, lo que quiere decir que al aplicar una enmienda en un suelo ácido hay probabilidad de mayor solubilización del Si por lo que sería importante realizar un estudio donde se usen estas enmiendas y se pueda correlacionar la cantidad de Si extraído con la cantidad de Si absorbido por la planta.

Los análisis realizados para verificar la eficiencia de los métodos utilizados y a su vez la confiabilidad de los mismos datos reportados se muestran en el Anexo E, comprobando así que los resultados encontrados presentan un error mínimo, que puede ser atribuido a la labor experimental; sin embargo, tienen buena reproducibilidad y por lo tanto, confiabilidad, dado que las concentraciones en términos de Si "soluble", no presentan variación significativa ($P < 0,05$) entre las réplicas de las mismas muestras.

En el anexo F se muestra las desviaciones estándar de las medidas realizadas en cuanto a los extractantes empleados para la determinación de Si “Soluble”, observando así, que no presentan diferencia significativa entre las medidas realizadas.

6. CONCLUSIONES

- ❖ Se implementó y estandarizó una metodología analítica para la determinación de Si, empleando espectrofotómetro de UV-Vis como una alternativa más económica, rápida y de más fácil acceso, lo que beneficia al caficultor.
- ❖ El coeficiente de determinación lineal en el rango de concentraciones trabajado, muestra valores mayores a 0,998 siendo analíticamente aceptables, permaneciendo lineal en un rango de hasta dos órdenes de magnitud, igualmente se obtuvo buena precisión de la metodología, mostrando CV menores al 10% en cada nivel de concentración para la determinación de la repetibilidad del método, justificado por los resultados estadísticos del software SPSS.
- ❖ La diferencia entre los datos reportados en la ficha técnica de los productos y obtenido experimentalmente es diferente, esto asociado a diferentes métodos para su determinación, cambio de reactivos, técnica instrumental; presentando alta sensibilidad el método de cuantificación estandarizado.
- ❖ Considerando el efecto de la granulometría de los productos en el suelo, esta no debería ser ni muy gruesa como la enmienda 10 y tan fina como la enmienda 12, sino más bien con una proporción adecuada entre ambas fracciones, tal como sucede con la enmienda 8, obteniendo mayores beneficios en el suelo y por lo tanto reactividad a corto y mediano plazo.
- ❖ De acuerdo a los estudios realizados, los correctivos de acidez en el mercado son de calidad muy variable; en algunos casos no alcanzan la calidad mínima reportada en sus productos como sucede con la enmienda 10, lo que cuestiona su verdadero valor comercial y uso.
- ❖ Se puede definir el mejor correctivo sólo por sus características, sin embargo, no se puede recomendar una de las enmiendas dado que hay diferentes situaciones agrícolas; es decir, que depende de la necesidad.

7. RECOMENDACIONES

- ❖ De este estudio se llegó a determinar que la composición en las enmiendas actualmente comercializadas tiene valores diferentes entre los parámetros evaluados en este trabajo, lo que establece la necesidad de un control de

calidad más estricto para este tipo de productos, por lo tanto, corresponde al técnico indicar el correctivo más adecuado a cada situación; y corresponde a los productores poner en el mercado productos con características especificadas y garantizadas.

- ❖ Para verificar la eficiencia de los productos evaluados se recomienda el estudio de cultivos de café donde se apliquen estas enmiendas para correlacionar el Si disponible y el Si absorbido por la planta.

BIBLIOGRAFÍA

Alcarde, J. C. (1983). Características de qualidade dos corretivos da acidez do solo. Simpósio sobre “Acidez e Calagem”, XV Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo. São Paulo. 11-22.

Alcarde, J. C. (1992). Corretivos da acidez dos solos: Características e interpretações técnicas. 2 ed. São Paulo. 14-26.

Alcarde, J. C. (2005). Corretivos da acidez dos solos: Corretivos da acidez dos solos: características e interpretações técnicas. ANDA. São Paulo. Brasil. Boletim técnico N° 6. 24. Disponible en: http://www.anda.org.br/multimidia/boletim_06.pdf

Allen, V., Barker, D., Pilbeam. (2015). Silicon Handbook of Plant Nutrition. Segunda edición. 681. ISBN: 9781439881989

Álvarez, C., Osorio, W. (2018). Silicio agronomicamente esencial. Universidad Nacional de Colombia, Medellín. Mejisulfatos S.A.S. Disponible en: <https://s3-sa-east-1.amazonaws.com/agrosilicium/Silicio+compendio+-+agron%C3%B3micamente+esencial.pdf>

Biel, K., Matichenkov, V., Fomina, I. (2008). Protective role of silicon in living system, Functional foods for chronic diseases, Ed. D. 208-231

Bernier, V. R., Alfaro, V. M. (2006). Acidez de los suelos y efecto del encalado. Instituto de Investigaciones Agropecuarias. Boletín INIA N°151. Gobierno de Chile. Disponible en: <http://biblioteca.inia.cl/medios/biblioteca/boletines/NR33824.pdf>

Caicedo, M., Chavarriaga, W. (2007). Efecto de la aplicación de dosis de silicio sobre el desarrollo en almácigo de plántulas de café variedad Colombia. Universidad de Caldas, 11. ISSN 0568-3076

Castro, H., Gómez, M. (2010). Fertilidad de suelos y fertilizantes. Sociedad Colombiana de la Ciencia del suelo. Ciencia del suelo, principios básicos. 77-137.

Campillo, R. (2014). Corrección de suelos acidificados mediante enmiendas calcáreas en la región de la araucanía. Instituto de investigación agropecuaria, Ministerio de agricultura. Temuco-Chile. N°68. Disponible en: <http://www.inia.cl/wp-content/uploads/2016/03/INFORMATIVO-TRIGO-68.pdf>

Coral, M.D., Lozano, M., Moreno, C. D. (2011). Prácticas culturales y de manejo de suelos. Ante los efectos de la variabilidad climática desde la finca del productor. Sociedad de agricultores de Colombia. Disponible en: <https://www.sac.org.co/images/contenidos/Cartillas/Cartilla%20Suelos.pdf>

Currie, L. (1968). Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Journal of Analytical chemistry*, 40(3), 586-593. Disponible en: <http://www.doi.org/10.1021/ac60259a007>

Datnoff, L., Elmer, W., Huber, D. (2007). *Mineral Nutrition and Plant Disease*. The American Phytopathological Society. St. Paul, Minnesota. USA. ISBN: 9780890543467

Ebbing, S. D., Darrell, D. (2010). *Química general*. Novena edición. ISBN: 9786074813067

Espinosa, J. (2003). Encalados de suelos tropicales. En: *manejo integral de la fertilidad del suelo*. Sociedad Colombiana de la Ciencias del suelo. Bogotá. 112-125.

Espinosa, J., Molina, E. (1999). *Acidez y encalado de los suelos*. Instituto de la potasa y el fosforo-INPOFOS. Primera edición. 39p. Disponible en: <http://www.cia.ucr.ac.cr/pdf/libros/Acidez%20y%20encalado%20de%20suelos,%20libro%20por%20%20J%20Espinosa%20y%20E%20Molina.pdf>

González, C. L., Mello, P. R., Silva, C. N. (2015). Silicio en la resistencia de los cultivos. Centro de Estudios para la Transformación Agraria Sostenible (CETAS). Universidad de Cienfuegos. Brasil. *Cultivos tropicales*. 36, (1). ISBN: 1819-4087

Gutiérrez, H., De la Vara, R. (2012). *Análisis y diseño de experimentos*, Segunda edición. Mexico, D. F.: Editorial McGraw Hill Iberoamericana Editores. Disponible en: http://gc.initelabs.com/recursos/files/r161r/w19537w/analisis_y_diseno_experimentos.pdf

Hull, R. J. (2004). Scientists start to recognize silicon's beneficial effects. *Turfgrass Trends*. 69-73. Disponible en: <https://pdfs.semanticscholar.org/9352/16c9aadb000c085fae545c63793064bdd443.pdf>

Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC). (2011). Norma Técnica Colombiana (NTC) 5167-Productos para la industria agrícola. Productos orgánicos usados como abonos o fertilizantes y enmiendas o acondicionadores de suelo, segunda actualización, 1-7.

Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC). (2016). Norma Técnica Colombiana (NTC) 6193-Abonos o fertilizantes. Determinación del contenido de silicio total, 1-11.

Instituto de Hidrología, M. y E. A. (2006). *Estandarización De Métodos Analíticos*. IDEAM. Disponible en:

http://www.ideam.gov.co/documents/14691/38152/Estandarizacion_metodos_analitos.pdf/934bd941-dd47-4501-8507-d2721ef4f316

Korndorfer, G. H. (2004). Correção da acidez do solo com a silicatagem. Universidade Federal de Uberlândia. Instituto de Ciências Agrárias. Boletim técnico N° 02. Disponible en: http://www.nutricaoodeplantas.agr.br/site/downloads/bt2_gps.pdf

Korndorfer, G. H. (2010). Método para Determinação de Silício Solúvel Em Fertilizantes. Universidade federal de Uberlândia, Instituto de Ciências Agrárias, Programa de Pós-graduação em Agronomia. Brasil. Disponible en: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/12052/1/Tese%20Guilherme.pdf>

Liang, Y., Nikolic, M., Bélanger, R., Gong, H., Song, A. (2015). Silicon in Agriculture: Theory to practice, Springer, 19-36. ISBN 978-94-017-9978-2.

Lindsay, W. L. (1979) Chemical Equilibrium in Soil. New York, NY. ISBN-10: 1930665113.

Lindsay, W. L. (2001). Chemical Equilibria in Soils. Caldwell, New Jersey: The Blackburn Press. 449. ISBN-10: 1930665113

Ma, J. F., Miyake, Y., Takahashi, E. (2001). Silicon as a beneficial element for crop plants. Silicon in Agriculture. 17-40p. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928342001800069>

Ma, J., Takahashi, E. (2002). Soil, Fertilizer, and Plant Silicon Research in Japan. Elsevier, The Netherlands, 281. Libro e book ISBN: 9780080525761

Malagón. D., (2003). Ensayo sobre tipología de suelos colombianos -Énfasis en génesis y aspectos ambientales- Rev. Academia. Colombiana de Ciencias. Disponible en: <https://www.thefreelibrary.com/Ensayo+sobre+tipologia+de+suelos+colombianos--enfasis+en+genesis+y...-a0498583725>

Marco A, Chaves S. 1993. Importancia de las características de calidad de los correctivos de acidez del suelo: desarrollo de un ejemplo práctico para su cálculo. DIECA. San José, Costa Rica. 10. 38.

Marschener, H. (1995). Beneficial Mineral Elements. Mineral Nutrition of Higher Plants. San Diego, CA: Academic Press. 405p. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2009-0-02402-7>

Matichenkov, V., Calvert, D., Snyder, G. (2000). Effect of silicon fertilization on growth and P nutrition of bahiagrass. Proc. Soil Crop Sci. Soc. Florida. 30-36.

Matichenkov, V., Calvert, D. (2002). Silicon as a Beneficial Element for Sugarcane. Journal American Society of Sugarcane Technologists. 21-29. Disponible en: <http://www.assct.org/journal/JASSCT%20PDF%20Files/volume%2022/matichenkov.pdf>

Matichenkov, V., Bocharnikova, E. A., Kosobrukhov, A. A., Biel, K. Y. (2008). About mobile forms of silicon in plants, Russian Academy of Science Reports. 279-281. DOI: 12496608010134

Miller, J. N., Miller, J. M. (2002). Estadística y quimiometría para química analítica. Cuarta edición Madrid, España: Pearson educación S.A. ISBN: 9788420535142

Navarro, S., Navarro, G. (2000). Química Agrícola. Barcelona: Mundiprensa. 424-427.

Osorio, N. W. (2014). Silicio, elemento benéfico para las plantas cultivadas. In: Manejo de nutrientes en suelos del trópico. Segunda Edición. Medellín, Colombia. ISBN: 978-958-44-9746-8.

Patwardhan, S. V., Clarson, S. J. (2012). Biological and Bioactive Silicon Systems. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12633-011-9103-x>

Pereira, H. S., Korndörfer, G. H., Moura, W. F., & Correa, G. F. (2003). Extratores de silício disponível em escórias e fertilizantes. Revista Brasileira Ciencia do Solo. 27:265–274. Disponible en: <http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v27n2/16228.pdf>

Restrepo, F.E., Cristancho, J.A. (2014). Importancia agronómica del silicio en el cultivo de café. En: Congreso Latinoamericano de la ciencia del suelo. Perú. 123-226

Robert, S. (2011). El Silicio orgánico, vector de vitalidad. ISBN: 9788478087952

Sadeghian, K. S. (2016). La acidez del suelo, una limitante común para la producción de café. Programa de Investigación Científica. Fondo Nacional del Café. CENICAFÉ. Disponible en: <https://www.cenicafe.org/es/publications/AVT0466.pdf>

Snyder, G. H. (2001). Methods for silicon analysis in plants, soils, and fertilizers. Elsevier Silicon in agriculture. 185. DOI [https://doi.org/10.1016/S0928-3420\(01\)80015-X](https://doi.org/10.1016/S0928-3420(01)80015-X)

Sauer, D., Saccone, L., Conley, D. J., Herrmann, L., & Sommer M. (2006). Review of methodologies for extracting plant-available and amorphous Si from soils and aquatic sediments. Biogeochemistry, 80, (1). 89-108. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10533-005-5879-3>

Sandoval, S. (2010). "Guía Técnica: Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición. Aspectos generales sobre la validación de métodos," *Dep. salud Ambient. Santiago Chile*, 66.

Sebastian, D., Rodrigues, H., Kinsey, C., Korndörfer, G., Pereira, H., Buck, G., Datnoff, L., & Miranda, S. (2013). A 5-day method for determination of soluble silicon concentrations in nonliquid fertilizer materials using a sodium carbonate-ammonium nitrate extractant followed by visible spectroscopy with heteropoly blue analysis: single-laboratory validation. J Assoc Off Anal Chem Int (AOAC Int). 96:251–9. DOI: <https://doi.org/10.5740/jaoacint.12-243>

Skoog, D. (2001). Principios de análisis instrumental. Quinta edición. Editorial McGraw Hill. España. ISBN-10: 8448127757

Takahashi, K. (1981). Effects of slags on the growth and the silicon uptake by rice plants and the available silicates in paddy soils. Bull Shikoku Agric Exp Stn. 75–114. ISSN : 0037-3702

Vettori, L. (1964). Métodos de análise de solos. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1964. 21-24.

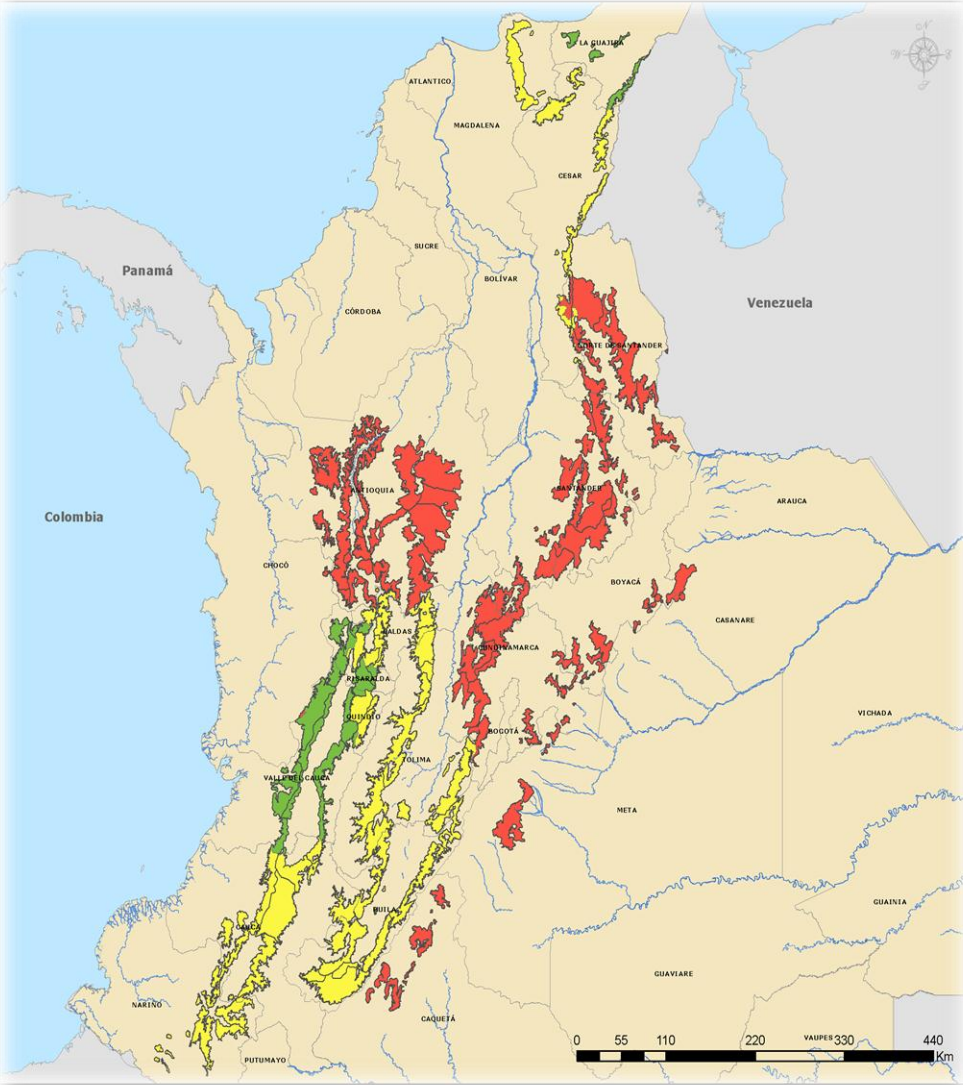
Wonghan, C, M., Consolini, F., Viana, A, S., Coelho, H., Lopes, P, A. (2013). Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes E Corretivos. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial. Brasília. Disponible en: http://www.agricultura.gov.br/assuntos/laboratorios/arquivos-publicacoes-laboratorio/manual-_in-5_-analiticos-oficiais-para-fertilizantes-e-corretivos_com_capa_final_03.pdf

Zaragoza. (2009). El silicio (Si) como elemento fertilizante y protector de enfermedades y plagas. Sociedad española de productos húmicos, S. A. Disponible en:

https://www.interempresas.net/FeriaVirtual/Catalogos_y_documentos/81972/028---15.05.09---El-Silicio-como-fertilizante-y-fungicida.pdf

OS

ANEXO A



Mapa de acidez por departamentos dependiendo del porcentaje de pH

	ELABORÓ: Tecnología de Información y Comunicaciones	
	FUENTE: Cenicafé	ESCALA: 1:5,750,000
MAPA: 1/1		
PROFESIONAL SIG: Juan Camilo Espinosa Osorio		
REVISÓ: Vanessa Catalina Díaz Poveda		
FECHA: Febrero de 2017	FUENTE DATOS: Sigot	
ORÍGEN: WGS 84		

Convenciones

- Ríos Principales
- Departamentos

Departamentos	pH Acumulado
	> 60%
	40% - 60%
	< 40%

ANEXO B

Tabla 1. Datos eficiencia granulométrica (EG)

Muestra	%				
	ER* (0,2)	ER* (0,4)	ER* (0,6)	ER* (1,0)	EG
1	0,123 ± 0,002	7,497 ± 0,279	11,488 ± 0,286	61,378 ± 0,231	80,486
2	2,216 ± 0,059	8,303 ± 0,297	14,419 ± 0,156	43,799 ± 0,152	68,737
3	0,079 ± 0,013	13,171 ± 0,308	18,229 ± 0,437	36,771 ± 0,788	68,249
4	0,051 ± 0,013	13,930 ± 0,162	12,346 ± 0,047	44,217 ± 0,363	70,544
5	4,175 ± 0,145	8,314 ± 0,148	12,109 ± 0,122	38,069 ± 0,74	62,666
7	0,489 ± 0,049	8,047 ± 0,397	25,342 ± 1,611	35,091 ± 2,432	68,969
8	0,212 ± 0,015	1,973 ± 0,185	9,963 ± 0,097	76,737 ± 2,640	88,886
9	3,951 ± 0,024	7,611 ± 0,490	15,225 ± 0,556	26,305 ± 0,249	53,093
10	0,977 ± 0,036	30,851 ± 0,936	7,958 ± 0,438	4,559 ± 1,233	44,344
11	0,182 ± 0,011	4,451 ± 0,482	26,176 ± 0,860	44,044 ± 2,104	74,853

Anexo C

Tabla 2. Valores de las curvas de calibración para la determinación de Si

Concentración (mg/L)	Lectura									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,00	0,0001	0,0002	0,0000	0,0000	0,0001	-0,0001	-0,0002	0,0001	0,0001	0,0001
0,25	0,0349	0,0352	0,0371	0,0346	0,0376	0,029	0,0347	0,0345	0,0408	0,0408
0,50	0,0727	0,0749	0,0779	0,0657	0,0739	0,0669	0,0777	0,0727	0,0781	0,0811
1,00	0,1372	0,1451	0,1573	0,1453	0,1394	0,1474	0,1521	0,1372	0,1484	0,1493
2,00	0,2787	0,2828	0,3076	0,2953	0,2963	0,2993	0,3015	0,2787	0,296	0,3052
Pendiente (m)	0,1388	0,1413	0,1543	0,1487	0,1472	0,1519	0,1513	0,1389	0,1468	0,1512
Intercepto (b)	0,0006	0,0016	0,0002	-0,0033	-0,0009	-0,0054	-0,0003	0,0005	0,0026	0,0019
Coefficiente de Correlación (R ²)	0,9997	0,9996	0,9998	0,9993	0,9989	0,999	0,9997	0,9997	0,9997	0,9994

Tabla 3. Análisis de homogeneidad de Varianzas para las curvas de calibración de Si

Estadístico de Levene	gl 1	gl 2	Sig
8,047	4	45	0,000

ANEXO D

Tabla 6. Datos descriptivos determinación de Si Total

Enmiendas	N	Media	Desviación estándar	Error estándar	95% del intervalo de confianza		Mínimo	Máximo
					Límite inferior	Límite superior		
Enmienda 1	4	14,7025	0,56518	0,28259	13,8032	15,6018	14,27	15,53
Enmienda 2	4	27,4800	0,55660	0,27830	26,5943	28,3657	26,76	28,07
Enmienda 3	4	24,5875	0,40103	0,20051	23,9494	25,2256	24,09	24,99
Enmienda 4	4	15,6075	0,27220	0,13610	15,1744	16,0406	15,36	15,96
Enmienda 5	4	18,6500	0,59380	0,29690	17,7051	19,5949	17,76	18,98
Enmienda 6	4	3,5375	0,30015	0,15008	3,0599	4,0151	3,25	3,96
Enmienda 7	4	13,8750	0,13379	0,06690	13,6621	14,0879	13,76	14,01
Enmienda 8	4	14,5800	0,93285	0,46642	13,0956	16,0644	13,73	15,47
Enmienda 9	4	17,6975	0,61878	0,30939	16,7129	18,6821	16,89	18,27
Enmienda 10	4	5,5425	0,10046	0,05023	5,3827	5,7023	5,41	5,63
Enmienda 11	4	42,0825	0,52810	0,26405	41,2422	42,9228	41,74	42,87
Enmienda 12	4	55,2600	0,66918	0,33459	54,1952	56,3248	54,55	56,16
Total	48	21,1335	14,28099	2,06128	16,9868	25,2803	3,25	56,16

ANEXO E

Tabla 9. Datos descriptivos Si “Soluble” Na₂CO₃-NH₄NO₃

Enmiendas	N	Media	Desviación estándar	Error estándar	95% del intervalo de confianza para la media		Mínimo	Máximo
					Límite inferior	Límite superior		
Enmienda 1	3	0,0353	0,00416	0,00240	0,0250	0,0457	0,03	0,04
Enmienda 2	3	0,0267	0,00404	0,00233	0,0166	0,0367	0,02	0,03
Enmienda 3	3	0,0390	0,00200	0,00115	0,0340	0,0440	0,04	0,04
Enmienda 4	3	0,8433	0,00577	0,00333	0,8290	0,8577	0,84	0,85
Enmienda 5	3	0,6533	0,00577	0,00333	0,6390	0,6677	0,65	0,66
Enmienda 6	3	0,0250	0,00265	0,00153	0,0184	0,0316	0,02	0,03
Enmienda 7	3	0,0200	0,00265	0,00153	0,0134	0,0266	0,02	0,02
Enmienda 8	3	0,0793	0,00153	0,00088	0,0755	0,0831	0,08	0,08
Enmienda 9	3	0,0257	0,00493	0,00285	0,0134	0,0379	0,02	0,03
Enmienda 10	3	0,6967	0,02517	0,01453	0,6342	0,7592	0,67	0,72
Enmienda 11	3	0,0563	0,00462	0,00267	0,0449	0,0678	0,05	0,06
Enmienda 12	3	0,1310	0,01082	0,00624	0,1041	0,1579	0,12	0,14
Total	36	0,2193	0,30407	0,05068	0,1164	0,3222	0,02	0,85

Tabla 10. Análisis de homogeneidad de Varianza Si “Soluble” Na₂CO₃-NH₄NO₃

Estadístico de Levene	gl 1	gl 2	Sig
3,702	11	24	,004

Tabla 11. Análisis de Anova Si “Soluble” Na₂CO₃-NH₄NO₃

	Suma de cuadrados	GI	Media cuadrática	F	Sig
Entre grupos	3,234	11	0,294	3848,918	0,000
Dentro de grupos	0,002	24	0,000		
Total	3,236	35			

Tabla 12. Datos descriptivos Si “Soluble” ácido acético 0,5M

Enmiendas	N	Media	Desviación estándar	Error estándar	95% del intervalo de confianza para la media		Mínimo	Máximo
					Límite inferior	Límite superior		
Enmienda 1	3	0,0167	0,00208	0,00120	0,0115	0,0218	0,02	0,02
Enmienda 2	3	0,0163	0,00153	0,00088	0,0125	0,0201	0,02	0,02
Enmienda 3	3	0,0270	0,00173	0,00100	0,0227	0,0313	0,03	0,03
Enmienda 4	3	0,0050	0,00173	0,00100	0,0007	0,0093	0,00	0,01
Enmienda 5	3	0,1927	0,01222	0,00706	0,1623	0,2230	0,18	0,21
Enmienda 6	3	0,0000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000	0,00	0,00
Enmienda 7	3	0,0020	0,00000	0,00000	0,0020	0,0020	0,00	0,00
Enmienda 8	3	0,0133	0,00153	0,00088	0,0095	0,0171	0,01	0,02
Enmienda 9	3	0,0000	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000	0,00	0,00
Enmienda 10	3	0,1210	0,00265	0,00153	0,1144	0,1276	0,12	0,12
Enmienda 11	3	0,0157	0,00208	0,00120	0,0105	0,0208	0,01	0,02
Enmienda 12	3	0,1940	0,00200	0,00115	0,1890	0,1990	0,19	0,20
Total	36	0,0503	0,07223	0,01204	0,0259	0,0747	0,00	0,21

Tabla 13. Análisis de homogeneidad de Varianza Si “Soluble” ácido acético 0,5M

Estadístico de Levene	gl 1	gl 2	Sig
5,569	11	24	0,000

Tabla 14. Análisis de Anova Si “Soluble” ácido acético 0,5M

	Suma de cuadrados	Gl	Media cuadrática	F	Sig
Entre grupos	0,182	11	0,017	1106,694	0,000
Dentro de grupos	0,000	24	0,000		
Total	0,183	35			

ANEXO F

Tabla15. Desviación estándar y coeficiente de variación

H ₂ O			
Muestra	Si, %	S	CV, %
1	0,007	0,0007	10,88
2	0,008	0,0004	5,51
3	0,003	0,0001	5,09
4	0,007	0,0000	0,00
5	0,001	0,0001	8,49
6	0,004	0,0000	0,69
7	0,001	0,0000	1,06
8	0,053	0,0071	13,34
9	0,004	0,0000	0,34
10	0,000	0,0000	0,00
11	0,037	0,0007	1,94
12	0,136	0,0007	0,52

Tabla 16. Desviación estándar y coeficiente de variación

CH ₃ COOH 0,5M			
Muestra	Si, %	S	CV, %
1	0,017	0,002	10,93
2	0,016	0,001	9,37
3	0,027	0,002	7,10
4	0,005	0,002	43,30
5	0,193	0,012	6,34
6	0,000	0,000	16,67
7	0,002	0,000	0,63
8	0,013	0,002	11,90
9	0,000	0,000	44,19
10	0,121	0,003	2,35
11	0,016	0,002	14,06
12	0,196	0,002	1,02

Tabla 17. Desviación estándar y coeficiente de variación

Na₂CO₃-NH₄NO₃			
Muestra	Si, %	S	CV, %
1	0,035	0,004	11,78
2	0,027	0,004	15,16
3	0,039	0,002	5,13
4	0,843	0,006	0,68
5	0,653	0,006	0,88
6	0,025	0,003	10,58
7	0,020	0,003	13,23
8	0,322	0,422	13,02
9	0,026	0,005	19,22
10	0,697	0,025	3,61
11	0,056	0,005	8,20
12	0,133	0,015	11,21