

ARTÍCULO ORIGINAL

El sistema de usos de los suelos Ferralíticos modifica la estructura y las propiedades de sus ácidos húmicos

The system of uses of the Rhodic Ferrasol soils modifies the structure and the properties their humic acid

Darlin Quintero González¹, Rafael Huelva López¹, Orlando L. Hernández¹, Fernando Guridi Izquierdo¹, Ricardo Louro Berbara²

RESUMEN. Para el estudio se colectaron muestras de suelos Ferralíticos con diferentes usos, baja actividad antrópica (Artemisa), cultivo papa-boniato (Batabanó), caña de azúcar (Güira de Melena) y barbecho pasto (Unidad Docente Nazareno). Se tomó para el análisis el horizonte A con una profundidad de 0-20 cm. Las muestras se secaron al aire y se tamizaron utilizándose un tamiz de 2 mm, para someterlas posteriormente a la extracción de los ácidos húmicos. Se caracterizaron por espectroscopía UV-Vis y FT-IR, así como las propiedades ácido-base de los AH: contenido de grupos funcionales ácidos, y constante de acidez aparente (pKa). Las evidencias espectroscópicas encontradas, que los sistemas de uso del suelo provocaron modificaciones en la estructura de los AH que poseen, que se reflejan en lo referente a los grupos funcionales y el nivel de condensación. Las propiedades ácido-base evaluadas en los ácidos húmicos (AH) resultaron afectadas por el tipo de uso aplicado, como consecuencia de los cambios estructurales detectados. La capacidad buffer, la cantidad de grupos funcionales ácidos y la fortaleza relativa de éstos presentaron valores diferentes. Los ácidos húmicos provenientes del sistema de caña de azúcar fueron los que presentaron las variaciones más desfavorables que pueden influir sobre las funciones que debe desempeñar la materia orgánica humificada en suelo.

Palabras clave: ácido-base, acidez aparente, cambios estructurales.

ABSTRACT. For the study samples of *Rhodic Ferrasol* soils was collected with different uses, low activity anthropic (Artemisa), I cultivate potato-sweet potato (Batabano), cane of sugar (Guira de Melena) and I fallow grass (Nazareno Educational Unit). She took for the analysis the horizon A with a depth 0-20 cm. The samples dried off to the air and they were sifted being used a sieve 2 mm, to subject them later on to the extraction of the humic acid. They were characterized by spectroscopic UV-sense and to FT-GO, as well as the properties acid-base of the humic acid (AH): content of group's functional acids, and constant of apparent acidity (pKa). The evidences opposing spectroscopic that the systems of use of the floor caused modifications in the structure of the AH that you/they possess that you/they are reflected regarding the functional groups and the condensation level. The properties acid-base evaluated in the AH were affected by the type of applied use, as consequence of the detected structural changes. The capacity buffer, the quantity of group's functional acids and the relative strength of these presented different values. The humicacid coming from the system of cane of sugar was those that presented the most unfavorable variations that can influence on the functions of it should carry out the matter organic humicacid in the soils.

Keywords: acid-base, apparent acidity, structural changes.

INTRODUCCIÓN

El nivel de la producción agropecuaria, está determinado principalmente por la calidad de los suelos y por el manejo y la conservación que con ellos se realiza. La materia orgánica modifica no solamente las características físicas del suelo sino también las químicas y biológicas, dando como resultado una

mejora general de la estructura y un aumento de su porosidad, determinando una mayor fertilidad.

El análisis de los grupos funcionales de los ácidos húmicos contenidos en la materia orgánica y su capacidad buffer, permite analizar la reactividad de las SH sobre propiedades físicas: textura, densidad y porosidad entre otras; así como las

Recibido 22/06/11, aprobado 20/07/12, trabajo 56/12, artículo original.

¹ Profesor, Universidad Agraria de La Habana (UNAH), Facultad de Agronomía, Departamento de Química, Autopista Nacional km 23 ½ y Carretera a Tapaste, San José de las Lajas, Mayabeque, Cuba, E-✉: darlingq@isch.edu.cu

² Profesor, Universidad Federal Rural de Rio de Janeiro (UFRRJ), Facultad de Agronomía, Laboratorio de Suelo, Seropedica, Rio de Janeiro, Brasil.

químicas: reacción del suelo, potencial redox, capacidad de intercambio catiónico del complejo absorbente del suelo etc. La naturaleza compleja de dichas sustancias, es debido al gran número de grupos funcionales de diferente naturaleza, presentes en su estructura (Nardi. & Pizzeghello, 2007).

En Cuba los suelos Ferralíticos ocupan el 9,5% de la superficie cultivable. El estudio de los cambios que pueda experimentar la materia orgánica (MO), debido a cambios en la estructura de sus AH como consecuencia del uso de la tierra por parte del hombre, dada la actual escasez de alimentos y la necesidad imperante de proteger y conservar el suelo es de vital importancia para la pequeña y gran empresa agrícola. El objetivo de este trabajo está encaminado a estudiar la influencia de diferentes sistemas de usos de suelos ferralíticos sobre indicadores estructurales y propiedades ácido-base en ácidos húmicos.

MÉTODOS

Condiciones experimentales

Para el estudio se tomaron muestras de suelos Ferralíticos Rojos con diferentes usos, un primer suelo con baja actividad antrópica en el municipio de Artemisa, la vegetación imperante está conformada por árboles maderables, arbustos y vegetación ruderal típica de la zona; un segundo suelo en Batabanó, el mismo está dedicado a la siembra de papa estableciéndose rotaciones con boniato, maíz y frijol; el tercer suelo en Güira de Melena, siendo utilizado en el cultivo intensivo de la caña de azúcar y un último suelo colectado en Nazareno municipio de San José de las Lajas, el cuál se encuentra en barbecho y es usado como pasto por más de quince años.

Se tomó para el análisis de cada suelo su horizonte A con una profundidad de 0-20 cm. Las muestras se secaron al aire, se tamizaron y fueron sometidas posteriormente a la extracción sus ácidos húmicos. Empleándose para el análisis cinco replicas por cada suelo estudiado.

Obtención de los ácidos húmicos presentes en las muestras de suelos

La obtención y purificación de los ácidos húmicos (AH) presentes en los suelos se realizó siguiendo las metodologías descritas por la International Humic Substances Society (2009).

Caracterización espectroscópica UV-Vis de AH.

Una masa de AH igual a 2 mg se disolvió en 10 mL de NaHCO_3 ($0,05\text{mol} \times \text{L}^{-1}$) (Canellas y Santos, 2005). Los valores de absorbancias a 465 nm y 665 nm fueron utilizados para obtener la relación E_{465}/E_{665} en un espectrofotómetro UV-Vis Rayleigh 1601.

Caracterización espectroscópica FT-IR de AH

Las muestras para los espectros FT-IR fueron preparadas con una mezcla de AH (3,00 mg):KBr (250 mg) calidad (PA) según Canellas y Santos (2005) y comprimidos hasta formar pastillas. Los espectros se obtuvieron con un intervalo de frecuencia de $700\text{-}4.000\text{ cm}^{-1}$ en un equipo Nicolet 550 Magna IR.

Valoración potenciométrica de AH

Para la valoración potenciométrica fue utilizada la técnica propuesta por Khil'ko *et al.* (2011). A partir de estas valoraciones potenciométricas se calcularon la capacidad buffer, la cantidad de grupos funcionales ácidos y la fortaleza relativa de estos.

Análisis estadístico

Para tabular y graficar los datos de los experimentos, se utilizó la hoja de cálculo de Microsoft Office Excel que brinda Windows XP 2007. Utilizando para el análisis estadístico el paquete SAS 9, para realizar el análisis de varianza (ANOVA) en su clasificación simple. Se realizó la prueba de comparación múltiple de Duncan 95%.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos en cada uno de los aspectos evaluados en los ácidos húmicos extraídos de suelo Ferralíticos sometidos a cuatro diferentes tipos de uso.

Coefficiente óptico E_4/E_6

En la Tabla 1 se muestran los valores del coeficiente óptico E_4/E_6 de los AH obtenidos de suelos Ferralíticos con diferentes usos.

Se encontraron diferencias entre los valores E_4/E_6 de los AH para cada tipo de uso en estudio. El menor valor del coeficiente óptico (4,32) se obtuvo para el suelo con baja actividad antrópica, con mayores valores para los AH provenientes de los restantes usos.

El valor de este coeficiente guarda relación en general con el contenido de grupos funcionales ácidos (carboxílicos y fenólicos), ya que el proceso de condensación de las estructuras aromáticas durante la evolución de la humificación va provocando disminución en la cantidad de átomos de carbono que se pueden enlazar a dichos grupos funcionales. Estos resultados muestran que los AH existentes, presentan niveles de condensación y complejidad estructural diferentes, debido al uso a que son sometidos.

Tabla 1. Coeficiente óptico E_4/E_6 de AH provenientes de suelo Ferralítico con diferentes usos

Uso del suelo	Baja actividad antrópica	Barbecho pasto.	Papa-boniato	Caña de azúcar
Coefficiente E_4/E_6	4,32*c	4,84*b	4,86*b	5,17*a
CV %	9,6	9,9	8,9	9,1

*medias de cinco repeticiones

a-d...Letras desiguales difieren significativamente (Duncan $p < 0.05$).

En la Figura 1B, se muestra el espectro FT-IR de AH perteneciente al suelo en barbecho. El espectro FT-IR de AH obtenidos de suelo en barbecho, muestra bandas en $3\,593,38\text{ cm}^{-1}$, $3\,431,36\text{ cm}^{-1}$ y $3\,226,91\text{ cm}^{-1}$ que se corresponden a asociaciones poliméricas de OH carboxílico y fenólicos que se corrobora por la presencia en $2\,050,33\text{ cm}^{-1}$ y $1\,834,3\text{ cm}^{-1}$ asignadas a grupos C=O de ácidos carboxílicos. En $2\,962,66\text{ cm}^{-1}$ y $2\,937,59\text{ cm}^{-1}$ se asignan a vibraciones de estiramiento de C-H, siendo para $2\,962,00\text{ cm}^{-1}$ asimétrica.

La banda de $1\,631,78\text{ cm}^{-1}$ denota la presencia de grupos C=C de amidas generalmente N-N sustituidas; deformaciones angulares simétricas de grupos NH_2 en $1\,527,27\text{ cm}^{-1}$; en $1\,483,26\text{ cm}^{-1}$ se presentan deformaciones angulares de grupos $-\text{CH}_2$ de cadenas alifáticas; para $1\,305,81\text{ cm}^{-1}$ aparece un pico que se atribuye a grupos C-O de ácidos carboxílicos con deformaciones axiales debido al acoplamiento de deformación angular en el plano del enlace O-H de sistemas OH; C-N alifático en $1\,192,01\text{ cm}^{-1}$ y en los $1\,033,85\text{ cm}^{-1}$ grupos C-O de residuos de alcoholes terciarios.

Resalta la presencia de bandas que se asignaron a grupos funcionales que no aparecen en el espectro obtenido de AH del suelo con baja actividad antrópica. Así la presencia aquí de las bandas en $2\,050,33\text{ cm}^{-1}$ y en $1\,834,3\text{ cm}^{-1}$ asignadas a grupos C=O de ácidos carboxílicos y otra sobre los $1\,631,78\text{ cm}^{-1}$ de grupos C=C de amidas generalmente N-N sustituidas, que como muestra la Figura 1D, aparecen en $1\,616,35\text{ cm}^{-1}$ asignadas a núcleos aromáticos, evidencian un menor grado de condensación del AH estudiado. Esto evidencia una pobre evolución de la materia orgánica presente en este suelo con respecto al AH del suelo poco antropizado, dada la presencia mayor de bandas asignadas a grupos funcionales de naturaleza alifática.

Tales diferencias estructurales repercuten en el rigor de la interacción entre la fracción orgánica humificada y la fracción mineral de suelo. Que pueden afectar desfavorablemente algunas propiedades físicas como la densidad, consistencia y plasticidad ratificadas por Hernández *et al.* (2006), presentándose una estrecha relación con el análisis presentado para el coeficiente E_4/E_6 de este AH en la Tabla 1. Este comportamiento puede ser causa del uso a que este suelo puede haber sido sometido antes de establecerse el barbecho.

Además otro factor que pudiera estar influyendo es el lavado de bases propiciado por las propiedades hidrófilas observadas por Orellana *et al.* (2007), que muestra la fracción humificada en estudio, al poder arrastrar consigo muchos cationes relacionados con la fertilidad del suelo comprometiendo su potencialidad agrícola.

Como se muestra en la Figura 1C, se presentan bandas en $3\,446,76\text{ cm}^{-1}$ que se atribuyen a grupos OH de diferente naturaleza, pudiendo ser tanto carboxílica o fenólica; sobre los $2\,986,66\text{ cm}^{-1}$ y $2\,921,87\text{ cm}^{-1}$ son atribuidas a la presencia de grupos C-H alifático en correspondencia con las bandas $2\,962,66\text{ cm}^{-1}$ y $2\,937,59\text{ cm}^{-1}$ de la Figura 1B, ausentes para los AH de la Figura 1D.

Este comportamiento se debe al comportamiento de la MO presente, causado por el grado de uso que ha tenido este suelo. Como el humus juega un papel fundamental en la CIC

de estos suelos donde predominan arcillas de tipo 1:1 (caolinita) y óxidos libres, la influencia del uso incide directamente en la reacción del suelo (pH) y el complejo absorbente (Díaz Zorita *et al.*, 2002). Bandas asignadas de forma general a grupos funcionales de naturaleza alifática puede ser signo de menor grado de evolución de las SH presentes en este suelo.

La banda en $1\,705,07\text{ cm}^{-1}$ se asignó a grupos C=O de amidas; así en $1\,654,92\text{ cm}^{-1}$ hasta $1\,093,63\text{ cm}^{-1}$ de forma general las bandas corresponden a grupos de igual naturaleza a las asignadas para el AH de la Figura 1B.

El espectro que se presenta en la Figura 1D pertenece al AH del suelo donde el uso ha sido la siembra de caña de azúcar de manera permanente durante más de 10 años. Se registran bandas características de grupos OH y NH en $3\,406,29\text{ cm}^{-1}$ y $3\,479,58\text{ cm}^{-1}$ tanto de naturaleza carboxílica como fenólica; bandas de C-H alifático en $2\,966,92\text{ cm}^{-1}$ y $2\,941,44\text{ cm}^{-1}$; presencia de bandas atribuidas a C-H de aldehídos, C=C=C de alenos y C=C de alquenos en $2\,031,04\text{ cm}^{-1}$, $1\,953,89\text{ cm}^{-1}$ y $1\,653,64\text{ cm}^{-1}$ respectivamente.

Se identificaron además bandas en $1\,544,89\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a deformaciones axiales de grupos NO_2 sujetas a efectos de conjugación; en $1\,498,05\text{ cm}^{-1}$ una asignada a deformaciones angulares de grupos CH_2 de hidrocarburos, similar a la obtenida para AH del suelo en barbecho, lo que puede ser consecuencia de la acción directa del hombre sobre estos suelos, al denotarse la presencia de grupos hidrogeno carbonados provenientes de hidrocarburos formando parte de la estructura de los AH en estudio. En $1\,300,02\text{ cm}^{-1}$ se asignó la banda a grupos C-H de ésteres; presencia de grupos C-O de alcoholes y fenoles en $1\,203,58\text{ cm}^{-1}$ así como en $1\,041,56\text{ cm}^{-1}$ grupos S=O.

De forma general los FT-IR de los AH de los suelos estudiados presentan variabilidad de sus grupos funcionales. Lo anterior puede interpretarse como un menor grado de evolución de la MO de los suelos (posible predominio de la fracción fúlvica) donde el uso ha sido mayor. Lo que influye en la capacidad de intercambio catiónico (CIC), las propiedades físicas, el complejo absorbente del suelo, la reacción del suelo (pH) y el potencial redox. Al contribuir este uso a una acidificación que aumentaría las reacciones de oxidación liberando H^+ , al mismo tiempo se propicia el lavado de bases producto de la capacidad de formar quelatos de la fracción humificada soluble (Canellas *et al.*, 2010).

También se justificarían afectaciones en la formación de los agregados en la aireación, el drenaje y por lo tanto la relación aire/agua importante para el desarrollo tanto de los cultivos vegetal como de la microbiota edáfica, comprometiendo su capacidad productiva.

Valoración potenciométrica

Análisis de la variación de pH en función del volumen

En la Figura 2 se presentan los gráficos de la segunda derivada para los AH. Como se puede observar el primer máximo de cada curva se corresponde con los grupos $-\text{COOH}$ y el segundo con mayor valor a los grupos $-\text{OH}$ de naturaleza fenólica.

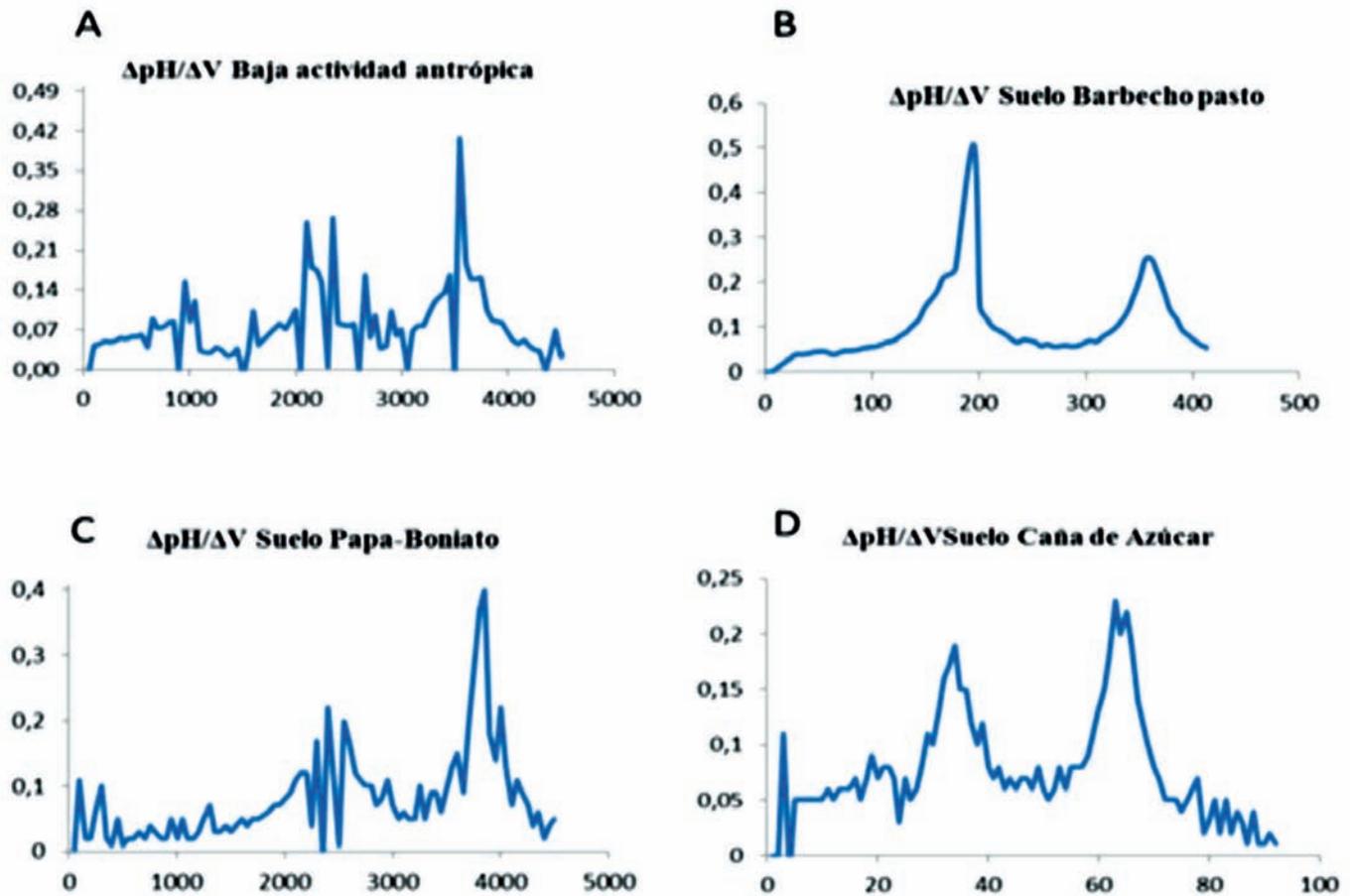


FIGURA 2. Variación del pH en función del V (HCl). De los suelos con diferentes usos.

El método que se emplea permite con una sola valoración determinar el contenido de grupos carboxílicos y fenólicos (Khil'ko *et al.*, 2011). Empleándose para determinar la constante de disociación aparente en los AH del suelo en estudio.

Constante de acidez aparente (pKa)

En la Tabla 2 se muestran los valores de la constante de disociación aparente, para los grupos –COOH y –OH de los AH.

TABLA 2. Constante de acidez aparente. (pKa)

Uso del suelo	COOH	CV, %	ΔOH	CV, %
Baja actividad antrópica	4,19 c	9,36	8,96 a	11,2
Pasto	5,34 a	8,25	9,29 b	10,54
Papa-boniato	6,37 b	8,67	9,15 b	12,47
Caña de azúcar	6,68 b	8,65	9,56 b	11,01

*medias de cinco repeticiones
a-c...Letras desiguales difieren significativamente (Duncan p<0.05).

La determinación de la constante de disociación de los grupos ácidos de los AH juega un papel importante en su reactividad (Khil'ko *et al.*, 2011). Lo que sirve para predecir las propiedades químico-físicas de estos sistemas dispersos y las interacciones con las sustancias iónicas presentes en el sistema coloidal del suelo.

Se observó que los grupos COOH manifiestan una menor disociación en el suelo con baja actividad antrópica. Este resultado relaciona con los datos obtenidos para los valores del coeficiente óptico Tabla 1, donde este tipo de uso mostró valores que se corresponden con una mayor condensación de la fracción humificada de la MO presente en el suelo.

Como una mayor condensación de anillos aromáticos disminuye la posibilidad de existencia de –OH fenólico y de grupos –COOH unidos a ellos, el uso a que ha sido sometido este suelo denota que sus AH tienen una mayor evolución con respecto a los analizados para los estudiados con los usos restantes.

CONCLUSIONES

- Las evidencias espectroscópicas encontradas, confirman que los sistemas de uso del suelo provocaron modificaciones en la estructura de los AH que poseen, que se reflejan en lo referente al nivel de condensación.
- Las propiedades ácido-base evaluadas resultaron afectadas por el tipo de uso aplicado, como consecuencia de los cambios estructurales detectados. La capacidad buffer, la cantidad de grupos funcionales ácidos y la fortaleza relativa de éstos presentaron valores diferentes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARTZ, R.R.E., J. CHAPMAN & D. CAMPBELL: "Substrate utilization profiles of microbial communities in peat are depth dependent and correlate with whole soil FTIR profiles". Elsevier. Science Direct, *Soil Biology & Biochemistry*, 38: 2958–2962, 2006.
2. CANELLAS, L.P. A. PICCOLO, B. DOBBS, R. SPACINI, L. OLIVARES, B. ZANDONADI & R. FAÇANHA: *Chemical composition and bioactivity propriers of seze- fractions separeted from a vermocompost humic acid*, Chermosphere, 78, Elsevier, Holland, 2010.
3. CANELLAS, P.C. y G. SANTOS: *Tratado preliminar sobre a química das sustâncias húmicas*, 309pp., ISBN 85-905835-1-1, Campos de Goytacases, Brasil, 2005.
4. CASTILHOS, R.M.V.; M. ANTUNES, P. DICK, D. CASTILHOS & A. LEAL: Teor e caracterização de substâncias húmicas emvermicompostos de resíduos agroindustriais". In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO**, 31. Gramado. Anais. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2007.
5. COCOZZA, C., V. D'ORAZIO, M. MIANO & W. SHOTYK: "Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties". Springer Science, *Organic Geochemistry* 34: 49–60, 2005.
6. DÍAZ-ZORITA, M; A. DUARTE & H. GROVE: "A review of notill systems and soil management for sustainable crop production in the sub humid and semiarid Pampas of Argentina". *Soil Till. Res.*, 65: 1-18, 2002.
7. DICK, D.P.; H.Z. SANTOS & M. FERRANTI: "Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two Southern Brazilian soils". *R. Bras. Ci. Solo*, 27: 29-39, 2006.
8. GARCÉS, N; A. HERNÁNDEZ; I. CARO & M. ARTEAGA: "The humus of Cuban soils in preserved tropical ecosystems and the energy", Universidad Autónoma de Chapingo, *TERRA Latinoamericana*, 27(2), 2009.
9. GONDAR, D. R., R. LOPES, S. FIOL, M.J. ANTELO & ARCE: "Characterization and acid-base properties of fulvic and humic acids isolated from two horizons of an ombrotrophic peat bog". Science Direct, *Geoderma*, 126: 367-374, 2005.
10. HERNÁNDEZ, A., F. MORELL, M. MORALES, Y. BORGES y O. ASCANIO: "Cambios globales en los suelos Ferralíticos Rojos Lixiviados (Nitisolesródicoséutricos) de Cuba", *Cultivos Tropicales*, 27(2): 41-50, 2006.
11. INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY: From Molecular Understanding to Innovative Applications of Humic Substances, In: **14th International Meeting**, September 14-19, Moscow–Saint Petersburg, Russia, Elsevier, Science Direct Volume II pp. 59-63, Russia, 2009.
12. KIHILKO, S. L., I. KOVTUN & I. RYBACHENKO: "Potentiometric Titration of Humic Acids", *Soil fuell chemistry*, 45(5): 337-348, 2011.
13. NARDI, S. & C. PIZZEGHELLO: "Short communication". *Soil Biochemistry*, 32: 415-419, 2007.
14. ORELLANA, R., M. MORENO, J.M. FEBLES y M. VEGA: Propuesta de indicadores edáficos para medir la sostenibilidad de suelos Ferralíticos Rojos de la provincia La Habana, Cuba, En: **I SEMINARIO DE COOPERACIÓN Y DESARROLLO EN ESPACIOS RURALES IBEROAMERICANOS**, Sostenibilidad e indicadores, Almería, 16-17, España, 2007.
15. SPACCINI, R. & A. PICCOLO: "Molecular characterization at increasing stages of Maturity.1. Chemical fractionation and infrared spectroscopy", Elsevier. Science Direct, *J. Agric. Food. Chem.*, 55: 2293-2302, 2007.
16. STEVENSON, F. J.: *Humus chemistry genesis, composition, reactions*, 495pp., 2ed. New York: Wiley-Interscience publication, New York, USA, 1994.