



CARACTERIZACIÓN DE ÁCIDOS HÚMICOS DE ALGUNOS SUELOS DE GUANAJUATO: FEOZEM DEL MUNICIPIO DE SAN FELIPE

CHARACTERIZATION OF HUMIC ACIDS FROM SOILS OF GUANAJUATO-MEXICO: FEOZEM FROM SAN FELIPE TOWN

**Negrete-Velázquez, I.; Valdez-Bernal, F.; Rivera-Rangel, R.D.; Ortega-Moo, M.C.;
Rangel-Porras, G.**

*División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato; Universidad de Guanajuato; Noria Alta S/N, CP 36050; Guanajuato, Guanajuato, México.
rangel_porrasgustavo@hotmail.com.*

RESUMEN

En este trabajo se llevó a cabo la recolección de suelos de diferentes zonas del municipio de San Felipe en Guanajuato, para aislar los ácidos húmicos y llevar a cabo su caracterización principalmente por espectrofotometría infrarroja. La fase mineral de los suelos se comparó mediante difracción de rayos-X.

***Palabras Clave:** Ácidos Húmicos, Suelo, Análisis Vibracional, Feozem.*

ABSTRACT

In this work, it was carried out the sampling of soils inner of San Felipe region in Guanajuato, with the purpose of making the humic acids extraction. The extracted substances characterization was mainly performed by infrared spectroscopy. Mineral phases of soils were compared by X-ray diffraction.

***Key Words:** Humic Acids, Soils, Vibrational Analysis, Feozem.*



1. Introducción

La materia orgánica que llega al suelo, tras un proceso de descomposición, sufre profundas modificaciones en donde una fracción da lugar a las llamadas sustancias húmicas, que son propias y exclusivas del suelo, este proceso se conoce como humificación. Las sustancias húmicas pueden ser divididas en tres fracciones que son: huminas, ácidos fúlvicos y ácidos húmicos, los cuales no son compuestos simples, si no macromoléculas polielectrolíticas muy complejas de elevado peso molecular (Swift, 1999; Sutton, 2005).

Al proceder del mismo origen, las sustancias húmicas contienen entre ellas propiedades en común como son los grupos funcionales contenidos en su estructura. Para darnos una idea de su composición es necesario tomar en cuenta que el tejido de las plantas está constituido de C, H, O, N, S, P y un número determinado de otros elementos, donde la parte orgánica está formada de numerosos compuestos orgánicos, los cuales incluyen celulosa (15-60%), hemicelulosa (10-30%), proteínas (2-15%), lignina (5-30%) y otros componentes. Aunque las sustancias húmicas no están exactamente constituidas del tejido de las plantas, el proceso de humificación abarca la descomposición de lignina, aminoácidos y carbohidratos para la síntesis de estas sustancias. Por lo tanto, la estructura de las huminas, ácidos fúlvicos y ácidos húmicos contempla la presencia principalmente de grupos oxigenados y nitrogenados (Tan, 1998). Para darnos una idea de la complejidad de estos compuestos, se presenta la estructura del ácido húmico propuesta por Hatcher en 1994 (Figura 1).

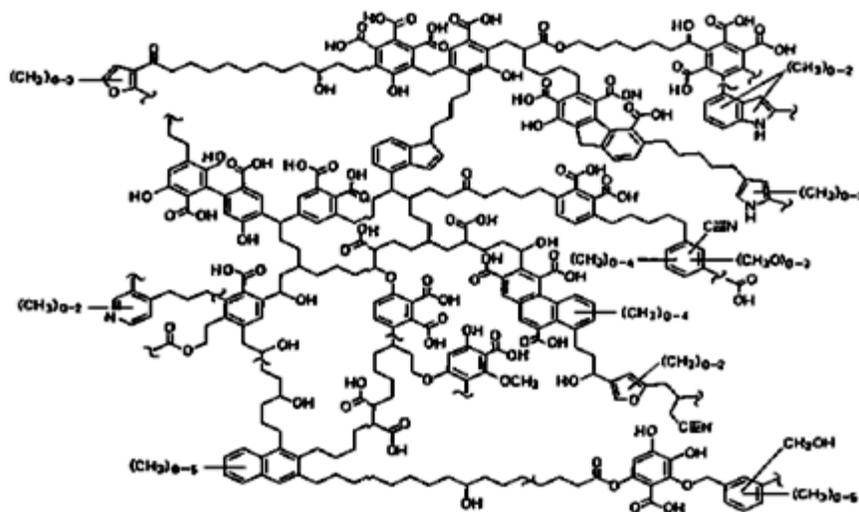


Figura 1. Una estructura propuesta para el ácido húmico.

Junto con el material arcilloso, las sustancias húmicas son responsables de muchos procesos químicos llevados en el suelo. Ellas participan en una serie de complejas reacciones, influyendo directa e indirectamente en el crecimiento de plantas y en la movilidad de metales y otros contaminantes en el suelo. Entre la función de estos componentes podemos citar el mejoramiento de la estructura del suelo, aumento de la actividad microbiana, incremento de la capacidad de intercambio catiónico del sistema, mejor retención del agua, formación de complejos estables con cationes polivalentes, amortiguador en los cambios de pH, etc. De esta manera, estas sustancias regulan el transporte de nutrientes hacia las plantas, y al estar acumuladas en los estratos superficiales del suelo, disminuyen el riesgo de la migración de contaminantes hacia los acuíferos.

Finalmente, el porcentaje de ácidos húmicos en el suelo y sus características dependen de la geología de la región, tipo de suelo, condiciones climatológicas, flora, fauna y actividad antropogénica llevada en la zona (Xiaoying, 2001). Con la finalidad de comprender las variaciones en las características que pueden presentar los ácidos húmicos de una misma región, en este trabajo se llevó a cabo la caracterización de estos compuestos extraídos de



suelos tomados de diferentes puntos del municipio de San Felipe del Estado de Guanajuato en México.

2. Metodología

Las muestras de suelo se recolectaron de cuatro puntos diferentes dentro del municipio de San Felipe Guanajuato, cuyo criterio para elegir la zona de muestreo fue el tipo de práctica agrícola llevada en el lugar. De acuerdo a la carta de clasificación de suelos del Estado de Guanajuato, el tipo de suelo de la región corresponde al denominado Feozem, los cuales se caracterizan por presentar una capa superficial oscura (horizonte Amólico), rica en materia orgánica y nutrientes (Feozem háplico), siendo de textura media, con estructura granular en la parte más superficial y bloques subangulares en la siguiente capa que, en conjunto con la porosidad, confieren al suelo buenas condiciones aeróbicas y por lo tanto un buen drenaje interno, lo que permite la penetración de raíces y se infiltre el exceso de agua, pero que tenga buena capacidad de retención de humedad aprovechable. Los suelos estudiados fueron etiquetados de la siguiente manera:

Chi-1, Chi-2: Proveniente de una zona donde se cultiva principalmente chile.

Inv-1, Inv-2: Proveniente de una zona adaptada como invernadero para el cultivo de calabaza.

Ma-1, Ma-1: Proveniente de una zona de cultivo de maíz de temporal.

Nop-1, Nop-2: Proveniente de un punto donde predomina el crecimiento del nopal, en las inmediaciones de la zona del invernadero.



Figura 2: Aspecto general de los suelos recolectados.

El número 1 y 2 en cada una de las etiquetas representan las profundidades del suelo en un mismo punto, representando el número 1 una profundidad promedio de 20 cm y 2 una mayor a 30 cm. La coloración de las muestras es de café-oscuro (Figura 2), las cuales, una vez recolectadas, permanecieron en refrigeración hasta su estudio.

La extracción de los ácidos húmicos se llevó a cabo de la siguiente manera: se pesaron 5 g de suelo y se pusieron en contacto con 50 ml de una solución de NaOH 0.5 M, agitando constantemente durante 24 h. Transcurrido el tiempo fijado, la suspensión fue centrifugada para separar los sólidos no disueltos, los cuales fueron desechados. Al licor recolectado se le ajustó el pH a un valor aproximado de 2 mediante la adición gota a gota de una solución de HCl concentrado. La solución ácida se dejó reposar por 24 h en refrigeración. Posteriormente, los ácidos húmicos precipitados o coagulados fueron separados por centrifugación, lavados con una solución de HCl 0.1 N y secados a 40°C para su posterior caracterización.

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo de los ácidos húmicos a través de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (Perkin-Elmer SPECTRUM 100), en un intervalo de 4000-400 cm^{-1} .

Para determinar la concentración de Zn, Pb y Ni potencialmente disponible, se pesaron 2.0 g de la muestra de suelo y se colocaron en 20 ml de ácido sulfúrico 1.0 M manteniéndose en agitación constante durante 24 horas. Posterior a ese tiempo, la solución fue centrifugada, separando la fase líquida para la determinación de los metales de interés. La cuantificación de Ni y Zn se llevó a cabo en un espectrómetro de Absorción Atómica TUA



solution, modelo Solaar, mientras que la cantidad de Pb en el suelo se determinó utilizando un espectrómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer modelo AAnalyst 200.

Las fases cristalinas de los minerales de los suelos se compararon entre sí por medio de difracción de rayos-X (DRX) utilizando un difractómetro INEL modelo EQUINOX acoplado a un tubo de ánodo de cobre generando una radiación $\text{CuK}\alpha$, cuya longitud de onda es de 1.5418 Å. Previo al análisis por DRX, las muestras se lavaron con una solución de peróxido de hidrógeno al 50%.

3. Resultados y Discusión

De acuerdo con la difracción de rayos-X (Figura 3), los suelos de las cuatro regiones estudiadas presentan gran similitud de su composición mineralógica, predominando los aluminosilicatos tipo feldespatos y óxido de silicio (Meunier, 2005). La señal de poca intensidad observada alrededor de 29.5° , puede atribuirse a un bajo porcentaje de carbonatos como la calcita. Otro tipo de arcillas podrían estar presentes en las muestras, aunque en baja proporción. Los suelos provenientes de la zona de cultivo de Chile presentan líneas de difracción secundarias más definidas dentro del rango 2θ de 35 a 70° , lo que puede indicar que estén constituidos de minerales de mayor cristalinidad. La textura de esta muestra era limoso-arenosa, mientras que para el resto de los materiales mostró una textura franco limosa.

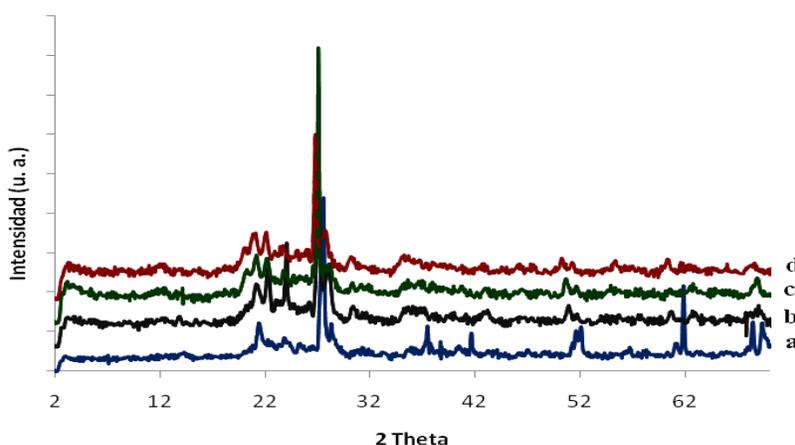


Figura 3. Difracción de Rayos-X de: a) Chi-2, b) Inv-2; c) Ma-2 y d) Nop-2.



Algunas de las características físico-química de los suelos analizados se pueden observar en la Tabla 1. El pH del sistema suelo-agua (en una relación 1 gr de suelo por 2 ml de agua) oscila entre 6.3 y 8.5, mientras que la conductividad eléctrica alcanza valores hasta de 990 mS/cm. La conductividad eléctrica en las suspensiones analizadas está relacionada con la cantidad de sales solubles presentes en las muestras. Aunque mineralógicamente los suelos contienen composición similar, sus parámetros al contacto con el agua tales como pH y conductividad difieren de una zona a otra. Estos parámetros pueden ser alterados de acuerdo a las prácticas agrícolas que se manejan. Por ejemplo, es documentado que el tipo de fertilizante agregado al suelo puede aumentar o disminuir el pH del mismo. En el caso de los fertilizantes a base de compuestos de amonio la acidez suele aumentar, observándose un efecto similar con abonos de origen animal como el estiércol. Para compensar tal efecto, varios agricultores antes de la siguiente siembra procuran preparar las tierras agregando varios aditivos, entre los que se incluye la incorporación de cal con la finalidad volver a aumentar el valor del pH del sistema.

Tabla 1: Comparación de las principales propiedades de los suelos recolectados.				
Muestra	pH	Conductividad (μS/cm)	% Humedad	Temperatura ($^{\circ}$C)
Chi-1	8.0 \pm 0.2	453 \pm 36	15.0 \pm 3.2	24
Chi-2	8.6 \pm 0.21	597 \pm 51	18.4 \pm 3.5	25
Inv-1	7.2 \pm 0.15	177 \pm 16	57.5 \pm 5.2	24
Inv-2	6.9 \pm 0.15	419 \pm 35	15.7 \pm 3.5	24
Ma-1	6.6 \pm 0.12	396 \pm 29	38.6 \pm 4.8	24
Ma-2	6.7 \pm 0.12	272 \pm 18	19.1 \pm 3.5	24
Nop-1	6.2 \pm 0.1	719 \pm 37	17.2 \pm 3.1	24
Nop-2	8.6 \pm 0.22	990 \pm 42	17.4 \pm 3.1	24

Con los datos anteriores, podemos observar que los suelos en estudio presentan similitudes en su composición mineralógica, sin embargo, su textura, así como algunos parámetros fisicoquímicos son diferentes, por lo tanto, podríamos esperar que las características de los ácidos húmicos producidos en dichos suelos contengan algunas diferencias entre sí. Para corroborar tal suposición, se realizó la extracción de estas sustancias de cada uno de las muestras tomadas y se llevó a cabo su caracterización mediante espectroscopía infrarroja.

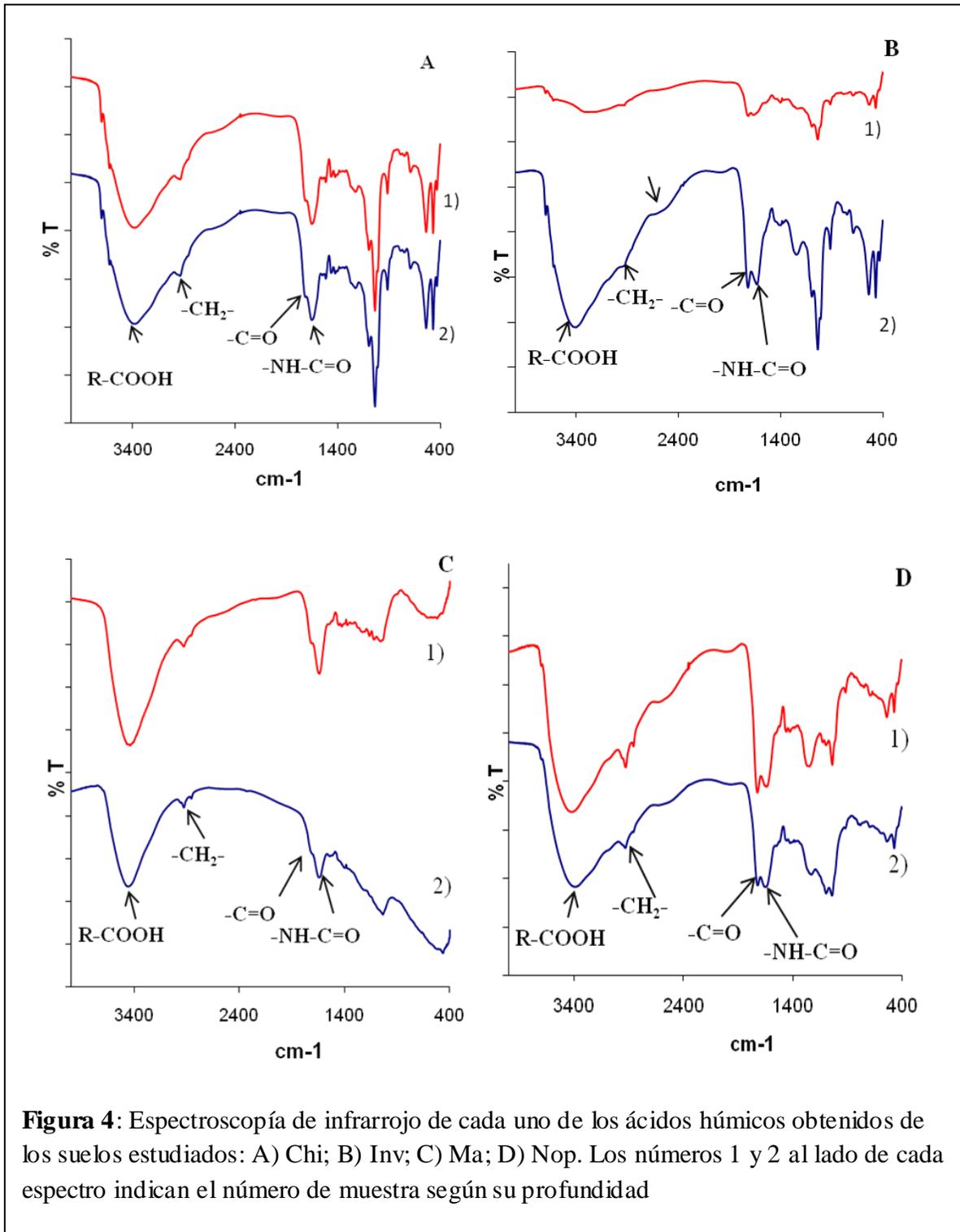


Figura 4: Espectroscopía de infrarrojo de cada uno de los ácidos húmicos obtenidos de los suelos estudiados: A) Chi; B) Inv; C) Ma; D) Nop. Los números 1 y 2 al lado de cada espectro indican el número de muestra según su profundidad

La Figura 4 presenta los espectros obtenidos de cada una de las muestras de ácidos húmicos después del procedimiento de extracción. Varios autores han llevado a cabo la



caracterización por espectroscopía vibracional de las sustancias húmicas, por tal motivo, se hizo uso de estas referencias para comparar los espectros obtenidos en este trabajo (Stevenson, 1994, Lumsdon, 2005). En la figura se puede observar que en la mayor parte de las muestras analizadas existe una banda ancha que desde 3000 a 3500 cm^{-1} , la cual es producida por la vibración de tensión de O-H en fenoles, alcoholes y ácidos carboxílicos en la red de la macromolécula. Las bandas observadas alrededor de 2927 y 2854 cm^{-1} son atribuidas a la tensión asimétrica de C-H en los grupos CH_3 y CH_2 , las cuales suelen ser más pronunciada con la presencia de cadenas de péptidos (Piccolo, 2001).

En todos los espectros se aprecia la banda alrededor de 1730 cm^{-1} , que es producto de la tensión del grupo carbonilo en los ácidos carboxílicos. Esta señal es más notoria en la muestra del invernadero y la del nopal. Cuando existe la presencia adicional del ión carboxilato formando alguna sal, es posible apreciar una señal de baja intensidad alrededor de 1570 cm^{-1} . Con respecto a la banda alrededor de 1684 cm^{-1} puede deberse a la tensión asimétrica de COO^- o C=O unido a un anillo del benceno o de una amida. Sin embargo, como normalmente estas bandas aparecen a frecuencias entre 1650-1630 cm^{-1} , se ha atribuido este pico al desplazamiento de la señal del grupo de ácido carboxílico en estructuras de alto peso molecular como los ácidos húmicos (Stevenson, 1994). Lo anterior se encuentra en varios reportes sobre la caracterización de sustancias húmicas en donde los ácidos fúlvicos presentan una banda más cercana a 1700 cm^{-1} , mientras que los ácidos húmicos muestran esta señal alrededor de los 1650 cm^{-1} (Ratasuk, 2007). Se puede observar que los espectros en cada una de las muestras estudiadas presentan similitud en muchas bandas, principalmente aquellas localizadas en la región de grupos funcionales.

Dentro de la región dactiloscópica, se observa una concordancia entre las sustancias húmicas obtenidas en un mismo punto de muestreo, sin embargo, se logran percibir diferencias dentro de esta región entre los ácidos húmicos proveniente de diferentes sitios o áreas de cultivo. La cercanía en las bandas entre los espectros de las muestras de invernadero y nopal se debe al hecho de que eran zonas muy cercanas entre sí.



Como se mencionó anteriormente, las sustancias húmicas están relacionadas con la retención de metales en el suelo, por tal motivo se llevó a cabo la cuantificación de algunos metales de importancia ambiental comúnmente presentes en un medio edáfico, con la finalidad de obtener una idea de la presencia de algunos iones metálicos en estos suelos. En la Tabla 2 se presentan la concentraciones de Zn, Pb y Ni en cada una de las muestras analizadas. El cinc y el níquel son elementos comúnmente encontrados en diversos tipos de suelo, y su presencia se atribuye a la necesidad de muchos vegetales como parte de enzimas esenciales para su metabolismo. Por otra parte, el plomo es un elemento que se encuentra en los suelos en forma de sulfuro, carbonatos u otras especies, pero no necesariamente atribuido a un proceso de contaminación por fuentes antropogénicas, sin embargo, sus niveles en los suelos se pueden elevar en tierras de cultivo con algún sistema de riego a causa del material de los sistemas hidráulica. Aún así, estos elementos no fueron detectados en concentraciones abundantes en la región de muestreo.

Tabla 2: Concentración de algunos metales en los suelos analizados (mg/Kg). (Los límites mínimos de determinación de los metales fueron: Zn = 1.25 mg/Kg, Pb = 3.75 mg/Kg y Ni = 2.5 mg/Kg).

Muestra	Zn	Pb	Ni
Chi-1	6.2 ± 0.48	38.5 ± 1.2	N.D.
Chi-2	6.7 ± 0.50	13.3 ± 0.61	10.6 ± 0.91
Inv-1	7.5 ± 0.52	22.2 ± 0.71	N.D.
Inv-2	7.0 ± 0.51	16.3 ± 0.65	11.0 ± 0.91
Ma-1	4.4 ± 0.41	13.1 ± 0.60	N.D.
Ma-2	3.0 ± 0.35	18.2 ± 0.62	11.2 ± 0.90
Nop-1	4.5 ± 0.40	15.5 ± 0.65	11.6 ± 0.97
Nop-2	4.9 ± 0.42	18.1 ± 0.63	N.D.

4. Conclusiones

La estructura de los ácidos húmicos es muy compleja, lo que tiene como consecuencia que su caracterización resulta una tarea muy difícil de realizar, especialmente usando el uso de



la espectrofotometría de infrarrojo, dado que se obtienen espectros muy complejos; sin embargo, se puede observar que la formación de estos compuestos en suelos de similar composición mineralógica y localizados dentro de una misma región geográfica presentan grupos funcionales muy similares, aunque la región dactiloscópica indica que la estructura de estos compuestos puede variar de acuerdo a las prácticas agrícolas llevadas a cabo en cada zona. La concentración de metales en los suelos puede ser de carácter natural o antropogénico, en donde es importante considerar las prácticas agrícolas que se practican sobre este, las cuales pueden ocasionar un aumento en la concentración de cinc o disminución del níquel disponible.

Referencias

- Lumsdon, D. G., Fraser, A. R.** (2005). Infrared spectroscopy evidence supporting heterogeneous site binding models for humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 39: 6624-6631
- Meunier, A.** (2005). *Clays*, 1st ed., Springer Press, Alemania.
- Piccolo, A.** (2001). The supramolecular structure of humic substances. *Soil Sci.* 166: 810-832
- Ratasuk, N., Nanny, M. A.** (2007). Characterization and quantification of reversible redox sites in humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 41: 7844-7850
- Sutton, R., Sposito, G.** (2005). Molecular structure in soil humic substances: The new view. *Environ. Sci. Technol.* 39: 9009-9015
- Stevenson, F. J.** (1994). *Humus chemistry: genesis, composition, reaction*. 2nd ed. John Wiley. E.U.
- Swift, R.S.** (1999). Macromolecular properties of soil humic substances: Fact, fiction and opinion. *Soil Sci.* 164: 790-802.
- Tan, K. H.** (1998). *Principles of soil chemistry*. 3er ed. Marcel Dekker, Inc. E.U.
- Xiaoying, Y.** (2001). Humic acids from endemic arsenicosis areas in inner Mongolia and from the blackfoot-disease areas in Taiwan: A comparative study. *Environ. Geochem. Hlth.* 23: 27-42.