

**OPTIMIZACIÓN DE UNA METODOLOGÍA PARA LA EXTRACCIÓN
DE LA HUMINA DE UN OXISOL DE COLOMBIA. FRACCIONAMIENTO
Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA**

**OPTIMIZATION OF A METHODOLOGY FOR THE HUMIN EXTRACTION
OF AN COLOMBIAN OXISOL. FRACTIONATION AND PHISICOCHEMICAL
CHARACTERIZATION**

**OPTIMIZAÇÃO DE UMA METODOLOGÍA PARA A EXTRAÇÃO DA HUMINA
DE UM OXISOL DE COLÔMBIA. FRACIONAMENTO E CARACTERIZAÇÃO
FÍSICOQUÍMICA**

Helen E. Cortés¹, María I. Ballesteros², Adriana M. Zamudio³

Recibido: 12/07/07 – Aceptado: 27/11/07

RESUMEN

La Amazonia colombiana es una reserva natural que debe conservarse inalterada, y la materia orgánica es un componente importante del suelo ya que es fuente de nutrientes para la planta. La humina del suelo ha sido poco tenida en cuenta en la sostenibilidad de este ecosistema, a pesar de que desempeña un papel fundamental en la dinámica del suelo, por lo tanto requiere ser estudiada.

Los objetivos fueron: evaluar las condiciones experimentales para la extracción y el fraccionamiento de la humina de los horizontes A y BA de un oxisol del

Amazonas, en cuanto a la relación suelo-extractante, número de extracciones y caracterización de las fracciones obtenidas mediante análisis elemental de C, H y N; relación E_4/E_6 y análisis térmico diferencial (ATD). Como condiciones óptimas de extracción se encontraron: una relación suelo/extractante 1:40 en la fracción del suelo menor de 50 μm ; un tiempo de agitación de una hora, con 4 extracciones sucesivas para el suelo del horizonte A, y una sola para el BA debido al menor contenido de materia orgánica. Se encontraron porcentajes de nitrógeno y un grado de aromaticidad más bajos que los de los ácidos húmicos. Sin embargo, al compa-

1 Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Bogotá Colombia. he74humin@gmail.com

2 Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Bogotá Colombia. miballesterosg@unal.edu.co

3 Laboratorio Nacional de Suelos, Instituto Geográfico Agustín Codazzi, Bogotá Colombia. adrianaz1999@yahoo.com

rar las diferentes fracciones de humina, la humina de insolubilización extraíble y la unida a hierro mostraron mayor grado de aromaticidad y de condensación que la de insolubilización no extraíble. En cuanto al análisis térmico diferencial (ATD) no se presentaron diferencias apreciables, todas las fracciones fueron más estables que los ácidos húmicos, con una zona relativamente plana entre 490 y 600 °C.

Palabras clave: sustancias húmicas, huminas, caracterización de huminas, oxisol, ATD.

ABSTRACT

The Colombian Amazonia is a natural reserve that needs to be conserved without change and organic matter is an important component of the soil for supplying nutrients to plants. The soil humin has been very little taken in to account in this ecosystem, however the humin role is considered to be very important in the soil dynamics, for this reason needs to be evaluated.

The objective of this work, is considered the evaluation of the experimental conditions for the extraction and the fractionation of the humin of the A and BA horizons of an Oxisol of the Amazonia zone. This is related to the relation soil-extractant, number of extractions and the characterization of the fractions obtained by means of elemental analysis of C, H and N; E_4/E_6 relation and thermal differential analysis (TDA). It was found that the optimal conditions of extraction the relation soil-extractant 1:40 in the smaller soil fraction of 50 μm , the shaking time was one hour, with 4 successive extractions for the soil of the horizon A

and a single one for the BA horizon, due to the high decrease on the of organic matter content. They were found lower nitrogen percentage and degree of aromaticity, with respect to humic acids. Nevertheless, when comparing the different fractions from humin, the insolubilization extractable humin and the humin bound to iron, showed greater degree of aromaticity and condensation that the insolubilization nonextractable humin. Respect to the thermal differential analysis (TDA), appreciable differences did not appear, all the fractions were more stable than humic acids, with a flat band between 490 °C and 600°C.

Key words: Humic substances, humin, humin characterization, oxisol, TDA.

RESUMO

A Amazônia colombiana é uma reserva natural que precisa conservar-se sem modificação e matéria orgânica é um componente importante do solo já que é uma fonte importante de nutrientes para a planta. A humina do solo tem sido pouco considerada em a manutenção de esse ecossistema, entre tanto está considerada que desempenha um papel fundamental na dinâmica do solo, por quanto requer ser estudada.

Como objetivos planteiam-se, avaliar as condições experimentais para a extração e fracionamento da humina dos horizontes A e BA de um Oxisol da Amazônia, em quanto á relação solo-extractante, o número das extrações e a caracterização das frações obtidas foi mediante a análise elementar C, H e N; relação E_4/E_6 e análise térmica diferencial (ATD). Encontra-

ram-se condições ótimas de extração: uma relação solo/extractante 1:40 na fração do solo menor de 50 μm , um tempo de a agitação de uma hora, com 4 extrações sucessivas para o solo do horizonte A e só uma para BA devido ao menor teor da matéria orgânica. Encontraram-se porcentajes de nitrogênio e um grau de aromaticidad mais baixo que os ácidos húmicos. Entretanto, ao comparar-se as diferentes frações de humina, a humina insolúvel extraível e a ligada ao ferro mostraram um maior grau de aromaticidad e de condensação que a insolúvel não extraível e a ligada a argila. Em quanto á análise térmica diferencial (ATD) não apresentaram diferenças apreciáveis, todas as frações foram mais estáveis do que os ácidos húmicos, com um patatar de estabilidade entre 490 °C e 600 °C.

Palavras-chave: substâncias húmicas, huminas, caracterização de huminas, oxisol, ATD.

INTRODUCCIÓN

La formación de las sustancias húmicas es simultánea a los procesos de mineralización, donde gran parte de la biomasa del suelo se transforma en dióxido de carbono, agua y compuestos minerales solubles, actuando como fuente de nutrientes para la planta. Así mismo, tienen una intensa actividad fisicoquímica que interviene, especialmente, en la regulación de la solución del suelo, en el control de pH, en la capacidad de intercambio catiónico, en la retención de productos xenobióticos como pesticidas y herbicidas, lo que ha contribuido a aumentar a nivel mundial el estudio de la fracción humina en las últimas décadas (1, 2).

El humus está considerado como una mezcla de moléculas heterogéneas que se transforman en sustancias de alta complejidad y reactividad química (3), cuyo peso molecular varía entre 0,5 y 300 kDa (4). Tradicionalmente, se ha definido en términos de solubilidad con relación al pH de la solución extractora, así: ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y huminas. Esta última fracción representa el material que no es soluble en solución acuosa a ningún valor de pH, es decir, lo no extraíble.

Algunos autores (5, 6) concluyen que la humina puede estar constituida por ácidos húmicos y fúlvicos unidos fuertemente a la fracción mineral del suelo. Hayes y Clapp (7) afirman que la causa de que algunos materiales no se extraigan en medio acuoso se debe a las superficies polares de la molécula y tienen una asociación íntima con los coloides inorgánicos del suelo, mientras que la parte externa corresponde a la porción hidrofóbica de la molécula. A raíz de los trabajos realizados por Tyurin y Gutkina, Kononova (6) considera que las huminas contienen ácidos húmicos muy similares en cuanto composición elemental a los extraídos del suelo, excepto por un incremento en el porcentaje de nitrógeno.

La separación de las distintas fracciones de materia orgánica permite cuantificar el carbono en una serie de constituyentes (solubles, particulados y coloidales) conocidos genéricamente como materia orgánica libre, humina heredada, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, huminas extraíbles y huminas residuales; estas últimas se caracterizan por su mayor peso molecular y mayor contenido de carbono, están fuertemente asociadas con la fracción mineral, y son insolubles a cualquier

pH. Los ácidos húmicos y fúlvicos están sujetos a transformaciones químicas, mientras las huminas son altamente refractarias (4). Se ha encontrado que las diferentes fracciones de humina son altamente heterogéneas en cuanto a su composición elemental, estructura y polaridad (8).

Duchaufour (5) considera cuatro clases de huminas: la humina heredada que es retenida por los agregados del suelo mediante uniones que no se rompen por la acción de la agitación mecánica sino por ultrasonido; la humina microbiana formada por cuerpos microbianos y sus metabolitos alifáticos, es poco extraíble y desempeña un papel importante en la formación de la estructura del suelo; la humina de insolubilización o evolucionada, que es el resultado de procesos de insolubilización debido a la presencia de cationes en el complejo órgano-mineral por insolubilización progresiva de precursores solubles de naturaleza fenólica, y la humina de insolubilización extraíble, constituida principalmente por ácidos húmicos, que puede ser aislada con soluciones de hidróxido de sodio tras ataques con solución de HCl y mezclas diluidas de HCl - HF.

Para la caracterización de las huminas se han empleado diferentes metodologías como el análisis elemental de C,H,N, la espectrofotometría ultravioleta-visible, la espectroscopía infrarroja, la cromatografía GC/MS, RMN¹³C, el análisis térmico diferencial, entre otras (8, 9). Esto hace posible obtener información sobre su composición estructural, el predominio del carácter aromático o alifático, y el grado de polimerización y diferenciación con base en la complejidad de los grupos funcionales.

Los pocos trabajos que se han desarrollado en el país sobre materia orgánica se concentran principalmente en el estudio de los ácidos fúlvicos y húmicos, sin tener en cuenta la fracción insoluble denominada humina. Esto se debe al mayor grado de dificultad para su estudio debido a la insolubilidad, a que la humina involucra biopolímeros como lignina y polisacáridos (4), y al desconocimiento general de la importancia de esta fracción para la clasificación bioquímica del humus, o para el mantenimiento de una interacción entre la fracción orgánica e inorgánica del suelo. Por tanto, es necesario profundizar acerca de las sustancias húmicas y, por ende, en el de la fracción humina de suelos representativos de esta región geográfica (Amazonas), con el fin de establecer su composición, y un mejor manejo y aprovechamiento de este recurso no renovable.

Por tanto, este trabajo se planteó con el propósito de determinar las mejores condiciones experimentales para la extracción y el fraccionamiento de la humina de los horizontes A y BA de un oxisol del Amazonas, en cuanto a relación suelo-extractante y número de extracciones, y la comparación de las fracciones obtenidas mediante análisis elemental, relaciones elementales y análisis térmico diferencial.

MATERIALES Y MÉTODOS

Suelos

La procedencia y la descripción de los horizontes A y BA del suelo se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Descripción y propiedades del suelo en estudio*

Parámetro	Horizontes	
	A	BA
Taxonomía	Typic Haploperox	Typic Haploperox
Uso actual	Bosque primario	Bosque primario
Localización geográfica	Departamento de Amazonas, municipio de Leticia, km 22 Relieve: ligeramente plano, régimen climático údico, bien drenado	
Horizonte Profundidad	A 0-9 cm	BA 9-24 cm
PH (1:1)	3,5	3,9
Textura	FArA	ArA
Porcentaje de arcilla	26,9	35,9
Porcentaje de carbono orgánico (Walkley-Black)	1,68	0,89
Porcentaje de nitrógeno total (Bray II modificado)	0,14	0,08
Fósforo disponible (mg/kg) (Bray II modificado)	4,0	1,0
C.I.C ($\text{cmol}^{(+)}/\text{kg}$ de suelo)	8,5	9,0
Ca^{2+} - intercambiable ($\text{cmol}^{(+)}/\text{kg}$ de suelo)	0,10	0,40
Mg^{2+} - intercambiable ($\text{cmol}^{(+)}/\text{kg}$ de suelo)	0,03	0,03
Fe^{2+} disponible (mg/kg suelo)	161,0	63,8
Acidez intercambiable ($\text{cmol}^{(+)}/\text{kg}$ de suelo)	3,3	2,2

* Cada valor es el promedio de tres determinaciones.

Propiedades fisicoquímicas del suelo

Las propiedades se determinaron siguiendo la metodología utilizada en el Laboratorio de Suelos del Instituto Geográfico Agustín Codazzi (1).

Extracción y fraccionamiento de las sustancias húmicas

La separación granulométrica y densimétrica se hizo de acuerdo con la metodología descrita por Cortés et ál. (10).

Esquema de la extracción y el fraccionamiento de la humina del suelo

En la Figura 1 se resumen las etapas experimentales realizadas para obtener las diferentes fracciones de humina, de acuerdo con la metodología propuesta por Andreux (11) en 1973 y utilizada por Cortés (12) en 2003.

Diseño experimental para la optimización de los parámetros de extracción de la humina de la materia orgánica del suelo

Se diseñó un cuadro grecolatino en el cual las unidades experimentales presentan gradientes de variación simultánea, en este caso: peso de suelo, mililitros de extractante, número de extracciones y tiempo de agitación. Estos gradientes se descomponen en bloques (columnas y filas) cruzados. Los tratamientos se denotan con letras latinas y letras griegas. No existe interacción entre los tratamientos; la interacción forma parte del error experimental, y el número de columnas es igual al número de filas (Tablas 2 y 3) (13).

Caracterización de huminas

La caracterización de cada una de las fracciones de humina se hizo mediante el análisis elemental C,H,N; las relaciones elementales C/H, C/N; relación E_4/E_6 , y análisis térmico diferencial (ATD).

Análisis elemental

Se utilizó un analizador elemental LECO CHN 600. Los porcentajes de C, H, N se obtuvieron mediante interpolación en

una curva de calibración realizada con EDTA certificado, y los resultados se expresaron en base seca y libre de cenizas (1).

Carbono orgánico (Método Walkley-Black)

Se empleó el método de oxidación del suelo con dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 1M en medio ácido. El contenido de carbono orgánico se calculó valorando el exceso de $K_2Cr_2O_7$ con sulfato ferroso amónico $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 0,5M utilizando el complejo ferroso ortofenantrolina como reactivo indicador (1).

Análisis térmico diferencial (ATD)

Se utilizó una muestra de 50 mg de humina, en un equipo Perkin-Elmer DTA-1700, con atmósfera de nitrógeno, con un Scan Rate de 10 °C por minuto desde 30 a 1050 °C (14, 15).

Espectrofotometría visible

Para determinar la relación E_4/E_6 (absorbancia 465 nm/absorbancia a 665 nm) se midieron las densidades ópticas a partir de una solución de los materiales húmicos en NaOH 0,1 M a una concentración de 0,2 mg/ml. Las determinaciones se realizaron en un espectrofotómetro Spectronic 70 (16).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características del suelo

El suelo en estudio presentó pH extremadamente ácido, pobre en bases intercambiables, carbono orgánico y fósforo dis-

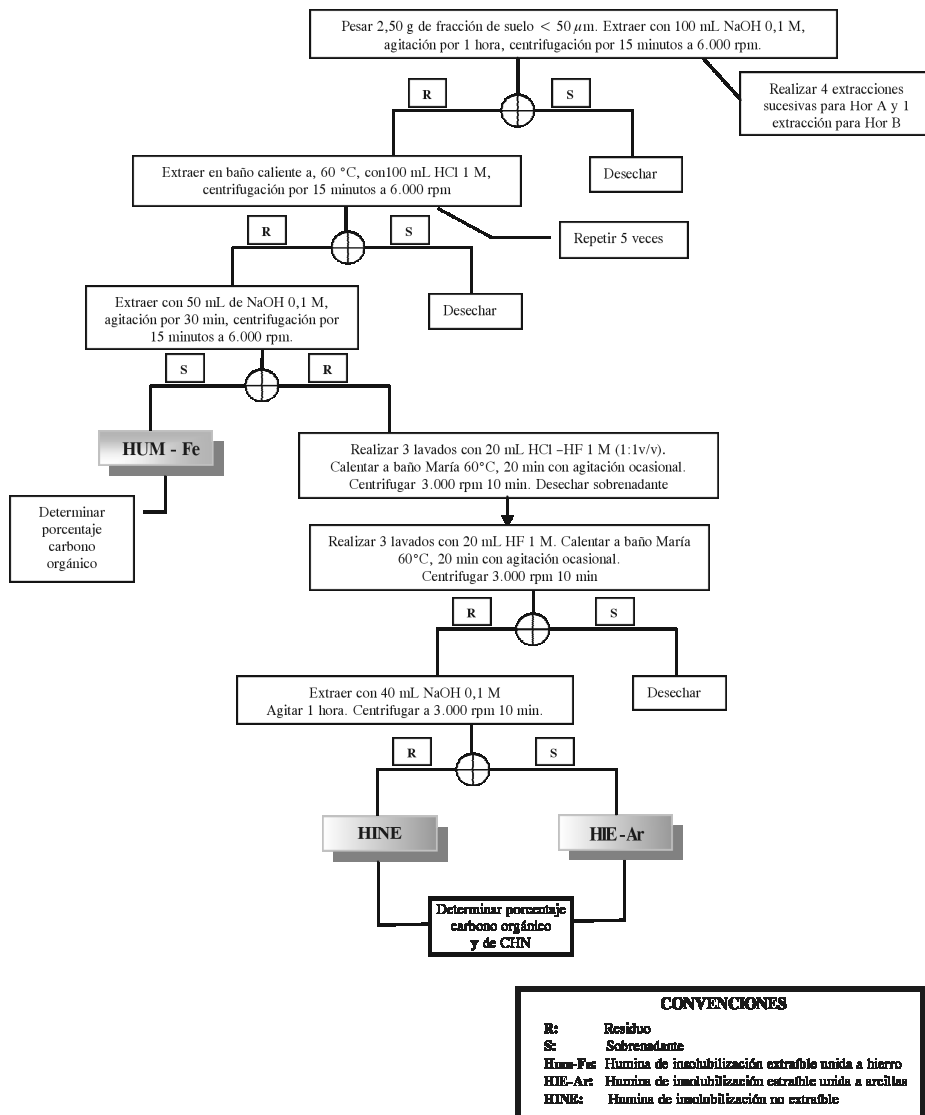


Figura 1. Extracción y fraccionamiento de la humina.

Tabla 2. Tratamientos cuadro grecolatino

Filas (g de suelo)		Columnas (ml de extractante)		Letras latinas número de extracciones		Letras griegas tiempo de agitación (horas)	
1	0,50	I	20	A	3	α	$\frac{1}{2}$
2	1,00	II	50	B	4	β	1
3	2,50	III	100	C	5	γ	$1\frac{1}{2}$
4	4,00	IV	150	D	6	δ	2

ponible, baja capacidad de intercambio catiónico y un alto contenido de hierro intercambiable, característico de un suelo altamente evolucionado como el de taxonomía oxisol.

Extracción de la fracción húmica del suelo

La extracción de las sustancias húmicas se hizo con NaOH 0,1 M, según la metodología reportada por Andreux (11) en

Tabla 3. Variación de los parámetros experimentales por optimizar para la extracción de humina

No.	Peso de muestra (g)	Volumen de extractante (ml)	No. extracción	Tiempo agitación (horas)
1	0,50	20	3	$\frac{1}{2}$
2	1,00	20	6	1
3	2,50	20	5	$1\frac{1}{2}$
4	4,00	20	4	2
5	0,50	50	4	1
6	1,00	50	5	$\frac{1}{2}$
7	2,50	50	6	2
8	4,00	50	3	$1\frac{1}{2}$
9	0,50	100	6	2
10	1,00	100	3	$1\frac{1}{2}$
11	2,50	100	4	1
12	4,00	100	5	$\frac{1}{2}$
13	0,50	150	5	$1\frac{1}{2}$
14	1,00	150	4	2
15	2,50	150	3	$\frac{1}{2}$
16	4,00	150	6	1

Tabla 4. Resultados del plan experimental del cuadro grecolatino, según porcentaje de carbono orgánico extractable

Fila g de suelo	Columna ml de NaOH 0,1 M			
	I (20)	II (50)	III (100)	IV (150)
0,50	A α 0,20	D β 0,27	C γ 0,28	B δ 0,48
1,00	B β 1,61	C α 1,16	D δ 0,85	A γ 1,24
2,50	D δ 2,74	A γ 1,23	B β 1,44	C α 1,13
4,00	C γ 3,59	B δ 1,98	A α 2,74	D β 3,81

1973, ya que por ésta se obtienen fracciones de humina más puras si se compara con el procedimiento propuesto por Rice and MacCarthy (17). Se ha encontrado que las diferentes huminas obtenidas por distintos métodos de extracción difieren considerablemente en su composición y estructura química, en el contenido de cenizas y en las propiedades de adsorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos, por ejemplo el fenantreno (9).

Los resultados correspondientes al fraccionamiento químico de la materia orgánica evidencian que la sustancia predominante en los dos horizontes estudiados es la humina (86% del carbono total), en cambio, el carbono extractable está representado por un porcentaje menor (4,6 y 14% del carbono total, en los horizontes A y BA respectivamente).

Para ajustar las condiciones experimentales se diseñó y desarrolló el siguiente cuadro grecolatino cuyos resultados, según el porcentaje de carbono oxidable, se muestran en la Tabla 4.

De acuerdo con los resultados del análisis de varianza se encontró que el efecto de todos los tratamientos es el mismo; por tanto, se recurrió a comparar el valor de carbono extractable en cada

uno de los tratamientos con el porcentaje total de carbono extractable determinado en el laboratorio hasta el fin de carbono orgánico, es decir, de un gramo de suelo menor de 50 μm se obtuvo el 0,59% de carbono extractable, lo que es proporcionalmente equivalente al valor encontrado para el tratamiento 11 de la Tabla 3, o sea 1,44% de carbono extractable correspondiente al horizonte A; de esta manera, el tratamiento de 2,5 gramos de muestra, 100 ml de extractante, cuatro extracciones y una hora de agitación en cada extracción, es el que presenta mejor eficiencia para ser aplicado en análisis de rutina sin necesidad de llevar hasta final de carbono la extracción.

En el caso del horizonte BA, y debido a su contenido de carbono oxidable bajo (0,89%), se aplicó proporcionalmente una sola extracción, ya que al realizar la segunda extracción se observó una solución clara sin contenido apreciable de carbono (0,04%), pero se mantuvo la relación de suelo / extractante y el tiempo de agitación seleccionados.

La distribución relativa de las diferentes fracciones de humina referidas al carbono total de la fracción menor de 50 μm del suelo se presenta en la Figura 2 (12). Se encontró que en el horizonte A, el 56%

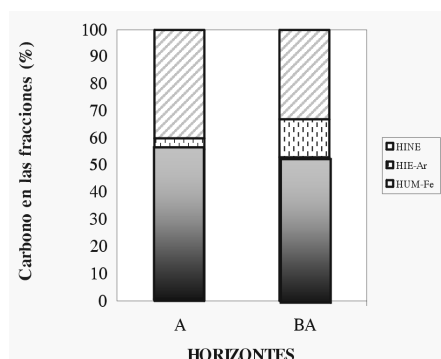


Figura 2. Distribución del carbono total en las fracciones de humina obtenidas por la metodología de Andreux (11).

del carbono de humina está unido a hierro, y el 4% se encuentra unido a arcilla, para un total de 60% de carbono que corresponde a la humina de insolubilización extraíble (HIE) y el restante 40% de carbono como humina de insolubilización no extraíble (HINE). Para el horizonte BA se conserva el contenido carbono de humina unido a Fe (53%); sin embargo, se incrementa el carbono de humina unida a arcilla (14%), para un total de 67% de carbono de HIE y un 33% carbono de HINE, observándose aquí un incremento notorio en la humina unida a arcilla, el cual está directamente relacionado con el mayor porcentaje de arcilla del horizonte BA.

La humina de insolubilización extraíble HIE que corresponde a la HUM-Ar = humina unida a arcilla, la HUM-Fe = humina unida a hierro, y la HINE –humina de insolubilización no extraíble– reflejan con menor intensidad los cambios que ocurren con la vegetación, pero sí manifiestan una mayor influencia del sustrato litológico y del clima. Este elevado contenido de HIE y HINE, suele considerarse un indicador de suelos con material húmico muy evolucionado (5).

Se observa una brusca disminución del contenido de materia orgánica total con la profundidad del suelo, mientras que, por el contrario, los niveles de extracción de la materia orgánica humificada acusan un fuerte incremento. Contrariamente, los ácidos húmicos tienden a decrecer con la profundidad a partir del horizonte A, posiblemente por reconversión a otras formas más polimerizadas (humina). Los ácidos húmicos que forman parte de la humina extraíble aumentan en su participación con la profundidad; esta concentración de humina de insolubilización extraíble no se debe presentar en el horizonte más profundo donde deben suceder fenómenos de óxido-reducción a causa de precipitaciones y la impermeabilidad de la roca subyacente (con la consiguiente reducción de Fe^{3+} a la forma divalente Fe^{2+}). El aumento en la concentración de estas huminas llevaría consigo una debilitación de los complejos organominerales, ya que en suelos con deficiencia en bases intercambiables, como es el caso de éste, el catión férrico es el responsable de las uniones arcillo-húmicas (5), con lo que se produce una más fácil liberación de fracciones, como se observa por el fuerte incremento que toma el valor de los ácidos húmicos en la fracción humina extraíble en el horizonte BA.

Los porcentajes de carbono mostrados en la Tabla 5 corresponden al contenido de carbono relativo de la muestra de la humina sin fraccionar, y son independientes de los relativos a la humina fraccionada.

Según los valores obtenidos de la relación C/N de la Tabla 5, se observa que la fracción de humina HIE-Ar presenta el mayor grado de humificación, el cual se incrementa aún más con la profundidad, lo que está de acuerdo con lo esperado, ya

que en horizontes más profundos hay mayor tiempo de residencia y, por tanto, se favorece el proceso de humificación.

En cuanto a la relación E_4/E_6 se notan valores bastante bajos, alrededor de 2,5 para la fracción de humina HIE-Ar en ambos horizontes; y comparativamente con la relación encontrada en la humina unida al hierro, se manifiesta para la HIE-Ar un relativo incremento en el grado de polimerización; sin embargo, este comportamiento no se refleja claramente con la relación C/H entre los tipos de huminas, pero sí diferencia el grado de aromaticidad de un horizonte a otro, presentando el horizonte A huminas de mayor grado de aromaticidad (Tabla 5).

Análisis térmico diferencial

Mediante esta técnica se analizaron únicamente las fracciones de humina purificadas correspondientes a las de insolubilización extraíble HIE-Ar y la no extraíble HINE. En general, se observaron pocas diferencias en los termogramas de las fracciones de huminas en los dos horizontes como se muestra en la Figura 3.

Las curvas de ATD mostraron efectos endotérmicos continuos hasta aproximadamente los 200 °C, con excepción de la HINE en ambos horizontes, lo que indica una pérdida de agua de modo progresivo; en primer lugar, a la absorbida higroscópicamente, luego a la estructural que puede atribuirse, en parte, a la liberación de grupos hidroxilos.

Tabla 5. Resultados del análisis elemental C, H, N y relaciones C/N, C/H y E_4/E_6 de las diferentes fracciones de humina de los horizontes A y BA del suelo

Horizonte	Tipo de humina	C (%)	H (%)	N (%)	Relaciones		
					C/N	C/H	E_4/E_6
A	Humina sin fraccionar	2,23 ⁽¹⁾	1,99	ND	*	1,12	*
BA	Humina sin fraccionar	1,75 ⁽¹⁾	1,76	ND	*	0,99	*
A	Humina unida Fe	25,37 ⁽²⁾	4,06	1,81	14,02	6,25	3,7
BA	Humina unida Fe	24,18 ⁽²⁾	5,09	2,03	11,91	4,75	3,6
A	HIE-Ar	12,83 ⁽²⁾	2,05	1,58	8,12	6,26	2,7
BA	HIE-Ar	11,67 ⁽²⁾	3,04	2,08	5,61	3,84	2,4
A	HINE	2,69 ⁽²⁾	0,98	0,15	17,93	2,74	*
BA	HINE	1,53 ⁽²⁾	1,07	0,07	21,86	1,43	*

* No determinado.

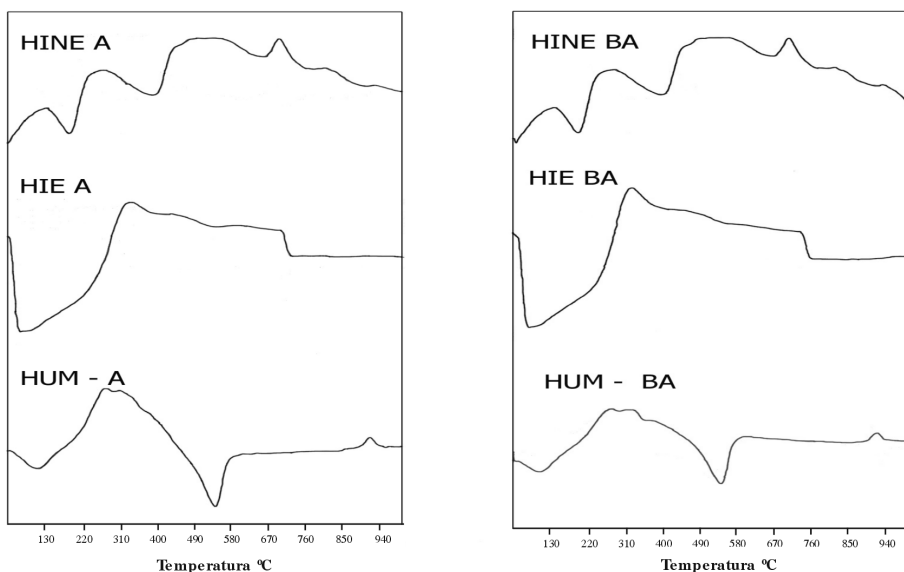
(1) %C: g de carbono/100 g suelo < 50 μ m

(2) %C: g de carbono/100 g de la fracción de humina

HINE: humina de insolubilización no extraíble

HIE-Ar: humina de insolubilización extraíble unida a arcillas

HUM-Fe: humina insolubilización extraíble unida a hierro



* Hum - A: humina sin fraccionar, horizonte A
 HIE A: humina de insolubilización extraíble unida a arcillas
 HINE A: humina de insolubilización no extraíble

* Hum - BA: humina sin fraccionar, horizonte BA
 HIE BA: humina de insolubilización extraíble unida a arcillas
 HINE BA: humina de insolubilización no extraíble

Figura 3. Termogramas de la humina sin fraccionar y de las fracciones de humina de insolubilización extraíble y no extraíble, bajo atmósfera de nitrógeno en los horizontes A* y BA.

El primer pico exotérmico aparece en las fracciones húmicas alrededor de 300 °C. Schnitzer y Hoffman (15) en 1965, lo atribuyen a la oxidación y liberación de las cadenas periféricas, ricas en grupos-OH alcohólicos y carboxílicos. Suele ser menos pronunciado que el que aparece a más temperatura, como se presenta en este caso, y según Mitchell (18), su tamaño es proporcional a la facilidad con que el humus se descompone en materias volátiles. Por ello, se puede establecer que las sustancias húmicas estudiadas muestran una alta polimerización. El segundo pico exotérmico, que aparece hacia los 400 °C, sólo lo presentan las HINE de los dos horizontes y se considera originado por la combustión del carbono no volátil

(enlazado) que puede corresponder a núcleos aromáticos, o a restos de las combustiones precedentes.

La intensidad y la temperatura a la cual se presentan los efectos, ya sean endotérmicos o exotérmicos, depende principalmente de los componentes inorgánicos que las huminas contienen, como se observa en los termogramas de la humina sin fraccionar en ambos horizontes del suelo, con un pico endotérmico hacia los 550 °C, debido a su íntima relación con la fracción mineral del suelo. El ATD deja en claro que las huminas fraccionadas presentan estructuras carbonadas más estables, posiblemente de tipo heterociclos, lo que se evidencia en una zona relativamente plana entre 490 °C y 600 °C.

CONCLUSIONES

Se determinaron como condiciones óptimas para la extracción de la fracción de humina, aplicables en suelos de taxonomía oxisol, y de acuerdo con la metodología de Andreux (11): 2,50 g de fracción de suelo menor a 50 μm , 100 ml de extractante NaOH 0,1 M, agitación durante una hora, centrifugación por 15 minutos a 7,000 rpm, con cuatro extracciones sucesivas para el horizonte A y una sola para el BA, debido a la marcada disminución del contenido de materia orgánica en este horizonte y a que en la segunda extracción la cantidad de carbono orgánico extractable no fue representativa.

Con relación a las fracciones de humina obtenidas se encontró que tanto en el horizonte A como en el BA la fracción mayoritaria es la humina unida al hierro (56 y 53% respectivamente). Sin embargo, el horizonte BA mostró mayor proporción de la humina unida a la arcilla (14%) en relación con el horizonte A (4%). La humina de insolubilización no extraíble se mantuvo en un porcentaje intermedio (alrededor de 35%) en ambos horizontes.

Las relaciones elementales C/H, C/N, y la relación E_4/E_6 no mostraron un comportamiento concluyente en cuanto al grado de polimerización entre las diferentes fracciones de humina, únicamente la relación C/H permitió diferenciar el grado de aromaticidad de un horizonte a otro; el Horizonte A presentó huminas de mayor grado de aromaticidad.

El ATD muestra que las diferentes fracciones de humina tienen un comportamiento similar entre sí, siendo térmicamente estables y presentando en todos los

casos una zona relativamente plana entre 490 y 600 °C.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Instituto Geográfico Agustín Codazzi. Métodos analíticos del laboratorio de suelos. 6 edición. 2006. Bogotá D.C.
2. Fassbender, H W.; Bornemisza, E. Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina. Servicio editorial IICA. 2 edición revisada. Colección de Libros y Materiales Educativos IICA No. 81. 1994. San José de Costa Rica.
3. MacCarthy, P. The principles of humic substances. *Soil Science*. 2001. **166** (11): 738-751.
4. Calace, N.; Petronio, B. M.; Persia, S.; Pietroletti, M.; Pacioni, D. A new analytical approach for humin determination in sediments and soils. *Talanta*. 2007. **71**: 1444-1448.
5. Duchaufour, P. Edafogénesis y clasificación. Versión española de Carballas. Masson. Barcelona-España. 1984.
6. Kononova, M. Materia orgánica del suelo, su naturaleza, propiedades y métodos de investigación. Traducido por Enriqueta Bordas,. primera edición en lengua castellana. 1982.
7. Hayes, M.; Clapp, E. Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences. *Soil Science*. 2001. **166** (11): 723-737.

8. Wen, B.; Zhang, J. J.; Zhang, S. Z.; Shan, X. Q.; Khan, S. U.; Xing, B. Phenanthrene sorption to soil humic acid and different humin fractions. *Environ. Sci. Technol.* 2007. **41** (9): 3165-3171.
9. Wang, K.; Xing, B.; Chemical extractions affect the structure and phenanthrene sorption of soil humin. *Environ. Sci. Technol.* 2005. **39** (21): 8333-8340.
10. Cortés, H. E.; Ballesteros M. I.; Zamudio A. M.; Evaluación de dos metodologías para el fraccionamiento de huminas en un Oxisol del Amazonas, *Suelos Ecuatoriales*. 2003. **33** (2): 133-139.
11. Andreux, F. Técnica de extracción y caracterización de la materia orgánica del suelo. Texto fonografiado. 1973. Instituto Geográfico Agustín Codazzi, Bogotá.
12. Cortés, H. E. Fraccionamiento y caracterización parcial de huminas de un Oxisol del Amazonas. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, 2003. Bogotá D.C. Trabajo de grado.
13. Martínez, R. Diseño de experimentos. Análisis de datos estándar y no estándar. Fondo Nacional Universitario. Santafé de Bogotá. 1997.
14. Orlov, D. Humus acids of soils. Infrared spectra of humus acid. Editorial Balkema. Rotterdam. 1986.
15. Schnitzer, M.; Hoffman, I. Thermogravimetry of soil humic compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1965. **29**: 285-296.
16. Schnitzer, M. Organic matter characterization. En: Methods of soil analysis. 2 edición. Wisconsin, American Society of Agronomy. 1982.
17. Rice, J.; MacCarthy, P. Isolation of humin by liquid-liquid partitioning. *The Total Environment*. 1989. **81/82**: 61-69.
18. Mitchell, B. D. The differential thermal analysis of humic substances and related material. *Scien. Proc. Royal Dublin Soc.* 1960. **4** (A-1): 105-110.