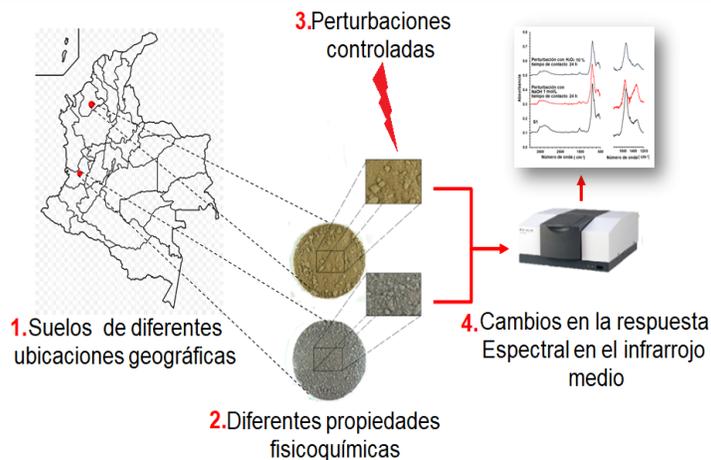


Diego Restrepo¹, Manuel Palencia^{1*}, Víctor J. Palencia²¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali – Colombia² Mindtech Research Group (Mindtech-RG), Mindtech S.A.S., Cali – ColombiaCorresponding author: manuel.palencia@correounivalle.edu.co**Graphical abstract****Estudio por espectroscopia de reflectancia total atenuada de los cambios estructurales de la materia orgánica humificada por perturbaciones químicas a través de la disolución alcalina****Resumen**

La materia orgánica humificada (MOH) es un parámetro importante para la caracterización fisicoquímica de los suelos; la capacidad de intercambio catiónico (CIC), la capacidad de amortiguación del pH, la capacidad de agregación, la porosidad, el almacenamiento de agua y otras propiedades están definidas o influenciadas por los contenidos de MOH. El objetivo del presente trabajo fue evaluar la aplicabilidad de la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) en el infrarrojo medio, para la descripción de cambios en la respuesta espectral de muestras de suelos sometidas a perturbaciones controladas de la MOH por métodos químicos y explorar su uso potencial en la determinación de la CIC. Para esto, se caracterizaron seis tipos de muestras de suelos en términos de sus propiedades fisicoquímicas (pH, contenido de MOH, CIC, cationes intercambiables, salinidad y textura), así como por ATR en el infrarrojo medio. Las muestras de suelos fueron químicamente perturbadas empleando métodos de disolución

Palabras claves

Materia orgánica humificada
Espectroscopia infrarroja
Intercambio catiónico
Perturbación química

alcalina con hidróxido de sodio (NaOH). Se realizaron tratamientos químicos a diferentes concentraciones y a diferentes tiempos de contacto. Posteriormente, las muestras fueron analizadas por ATR y los espectros de infrarrojo fueron comparados por análisis de correlación espectral en función de pH, MOH y textura usando el índice de similitud espectral (ISE) basado en el coeficiente de correlación de Pearson (R) y Espectroscopia derivativa funcionalmente mejorada (FEDS) del espectro infrarrojo de transformada de Fourier. Finalmente, los resultados de las perturbaciones se analizaron y compararon en diferentes regiones espectrales por ATR en el infrarrojo medio. Por último Se concluyó que el uso del ATR en conjunto con técnicas de perturbación química de la MOH constituyen un método prometedor para el monitoreo simple y rápido de importantes propiedades fisicoquímicas como la CIC y el estudio de la MOH en los suelos.

Study by attenuated total reflectance spectroscopy of structural changes of humified organic matter by chemical perturbations via alkaline dissolution

Abstract

The humified organic matter is an important parameter for physicochemical description of soils; the cationic exchange capacity, pH buffering capacity, ability to form particle aggregates, porosity, water storage and other properties are defined or influenced by humified organic matter contents. The objective of the present work was to evaluate the applicability of the attenuated total reflectance spectroscopy (ATR) in the medium infrared, for the description of changes in the spectral response of soil samples subjected to controlled perturbations by chemical methods of humified organic matter and to explore its potential use for quantitative applications: determination of the cationic exchange capacity. For this, six types of soil samples were characterized in terms of physicochemical properties (pH, humified organic matter contents, cationic exchange capacity, exchangeable cations, salinity and texture), as well as by ATR in the mid infrared. Soil samples were chemically disturbed by two methods: alkaline dissolution with sodium hydroxide (NaOH). Chemical treatments were performed at different concentrations and different contact times. Later, samples were analysed by ATR and infrared spectra were analysed by spectral correlation analyses in function of pH, humified organic matter and texture using Pearson spectral similarity index and Functionally-enhanced derivative spectroscopy (FEDS) of Fourier-transform infrared spectrum. Finally, the perturbation-ATR results were analysed and compared with different spectral regions. It is concluded that the use of the ATR in conjunction with chemical perturbation techniques of the humified organic matter is a promising method for the simple and fast monitoring of the important properties as the cationic exchange capacity and the study of the humified organic matter in soils.

Keywords

Humified organic matter
Infrared spectroscopy
Cationic exchange
Chemical perturbation

Received: 08-02-2018

Accepted: 02-05-2018

Publishing date: 15 - May - 2018

Revision Code: 20160908-MSPL [Pag. 49-59]

Corresponding author:

manuel.palencia@correounivalle.edu.co



Estudio por espectroscopia de reflectancia total atenuada de los cambios estructurales de la materia orgánica humificada por perturbaciones químicas a través de la disolución alcalina

Diego Restrepo¹, Manuel Palencia^{1*}, Víctor J. Palencia²

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali – Colombia

² Mindtech Research Group (Mindtech-RG), Mindtech S.A.S., Cali – Colombia

Corresponding author: manuel.palencia@correounivalle.edu.co

Resumen

La materia orgánica humificada (MOH) es un parámetro importante para la caracterización fisicoquímica de los suelos; la capacidad de intercambio catiónico (CIC), la capacidad de amortiguación del pH, la capacidad de agregación, la porosidad, el almacenamiento de agua y otras propiedades están definidas o influenciadas por los contenidos de MOH. El objetivo del presente trabajo fue evaluar la aplicabilidad de la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) en el infrarrojo medio, para la descripción de cambios en la respuesta espectral de muestras de suelos sometidas a perturbaciones controladas de la MOH por métodos químicos y explorar su uso potencial en la determinación de la CIC. Para esto, se caracterizaron seis tipos de muestras de suelos en términos de sus propiedades fisicoquímicas (pH, contenido de MOH, CIC, cationes intercambiables, salinidad y textura), así como por ATR en el infrarrojo medio. Las muestras de suelos fueron químicamente perturbadas empleando métodos de disolución alcalina con hidróxido de sodio (NaOH). Se realizaron tratamientos químicos a diferentes concentraciones y a diferentes tiempos de contacto. Posteriormente, las muestras fueron analizadas por ATR y los espectros de infrarrojo fueron comparados por análisis de correlación espectral en función de pH, MOH y textura usando el índice de similitud espectral (ISE) basado en el coeficiente de correlación de Pearson (R) y Espectroscopia derivativa funcionalmente mejorada (FEDS) del espectro infrarrojo de transformada de Fourier. Finalmente, los resultados de las perturbaciones se analizaron y compararon en diferentes regiones espectrales por ATR en el infrarrojo medio. Por último Se concluyó que el uso del ATR en conjunto con técnicas de perturbación química de la MOH constituyen un método prometedor para el monitoreo simple y rápido de importantes propiedades fisicoquímicas como la CIC y el estudio de la MOH en los suelos.

Palabras Claves

Materia organica humificada
Espectroscopia infrarroja
Intercambio catiónico
Perturbación química

1. Introducción

El suelo es considerado un sistema heterogéneo y dinámico; lo primero (heterogéneo) debido a la intervención de diversos componentes orgánicos e

inorgánicos, a la acción de sistemas vivos y a la presencia de diferentes fases; y lo segundo (dinámico) debido a que presenta variabilidad tanto espacial como temporal. Lo anterior deja claro que para un estudio completo del suelo es necesario el

empleo de técnicas que permitan extraer la mayor cantidad de información analítica posible de una manera eficiente y reproducible. Actualmente, los análisis de laboratorio convencionales para la determinación de propiedades del suelo ofrecen una muy buena calidad en los resultados, sin embargo, la mayoría de los métodos comúnmente empleados son laboriosos, extensos y requieren de procesos de pretratamiento de muestras que implican el uso de reactivos poco ecoamigables; un ejemplo de ello es el uso del acetato de amonio en la determinación de la CIC en los suelos, el uso de dicromato de potasio y ácido sulfúrico concentrado en la determinación del contenido de MOH por el método de Walkley Black o el uso de fluoruro de amonio en el método de Bray y Kurts en la determinación de fósforo extraíble (PE). De manera análoga, los análisis que requieren de altos números de muestras a tiempos determinados como: diagnósticos de fertilidad, estudios de calidad del suelo y estudios de variabilidad espacial y temporal resultan poco prácticos bajo el uso de los métodos convencionales de análisis en la mayoría de los casos debido a los largos tiempos de análisis, los elevados costos totales y las cantidades de desechos generadas [1-5]. En este tipo de estudios, la espectroscopia de infrarrojo ha sido importante desde hace aproximadamente 3 décadas mediante el desarrollo de distintas aplicaciones analíticas en los rangos del infrarrojo cercano (NIR) e infrarrojo medio (MIR) como el empleo de las técnicas de reflectancia difusa (DR), reflectancia difusa con transformada de Fourier (DRIFT), reflectancia total atenuada (ATR) y el uso de métodos de análisis quimiométricos permitiendo ampliar el conocimiento de las complejas interacciones presentes en los suelos, así como aumentar la rapidez de los análisis [6-10].

Por otro lado, una de las propiedades más importantes que posee el suelo es la CIC, la cual está asociada directamente con la disponibilidad de nutrientes para las plantas ya que es una medida de la capacidad que este posee para retener e intercambiar nutrientes con la fase líquida adyacente (solución del suelo). Esta propiedad se debe a la presencia de grupos funcionales cargados negativamente en la superficie de las partículas que componen la fase sólida del suelo y aquellos que pueden interactuar electrostáticamente con los cationes presentes generando reacciones de intercambio en el sistema coloidal del suelo. Del

mismo modo, la capacidad de intercambiar estas especies catiónicas está relacionada con su forma química, su solubilidad y movilidad, por lo que otras propiedades como el pH y la textura intervienen conjuntamente. En este sentido, la MOH además de tener una influencia decisiva en todas las propiedades fisicoquímicas del suelo, cumple un papel especial en las reacciones de intercambio catiónico al proporcionar un gran número de grupos funcionales ionizables, principalmente múltiples grupos fenólicos (Ph-OH) y carboxílicos (COOH) en los cuales el H^+ puede ser sustituido con una superficie de intercambio superior a la de las arcillas de tal manera que la CIC de la MO puede ser hasta 62 veces mayor que la CIC de las arcillas [11,12]. Por lo anterior; El objetivo del presente trabajo fue evaluar la aplicabilidad del (ATR-MIR), para la descripción de cambios en la respuesta espectral de muestras de suelo sometidas a perturbaciones controladas de la MOH por métodos químicos y explorar su posible uso para aplicaciones cuantitativas, como la determinación de la CIC.

2. Sección experimental

2.1 Muestras de suelo

Las muestras de suelo fueron recolectadas con una masa de aproximadamente 1 kg correspondientes a los primeros 20 cm de la superficie. Los suelos se localizaron en los departamentos de Córdoba, Sucre y Valle del Cauca (Colombia), cuya ubicación exacta es descrita en la tabla 1. Para fines de este trabajo se seleccionaron seis muestras de acuerdo con la textura, el pH y la MOH con el fin de que correspondieran al menos con cuatro texturas diferentes, cinco valores de pH (entre 5-9) y cinco valores de MOH (entre 1-5 %).

2.2 Caracterización fisicoquímica

Las muestras de suelo se secaron a temperatura ambiente, se molieron y se tamizaron usando un tamiz de 2,0 mm de diámetro. Posteriormente, el pH se determinó por el método potenciométrico, el contenido de MOH empleando el método de Walkley y Black, la CIC por el método del acetato de amonio y la textura por el método Boyoucos siguiendo los protocolos del Instituto Geográfico Agustín Codazzi (IGAC) [13].

2.2.1 Determinación del pH: se preparó una suspensión de suelo y agua en una relación peso / volumen de 1: 1, la mezcla se sometió a agitación garantizando una suspensión homogénea, la lectura se tomó después de la agitación cuando el valor fue estable, por medio de un potenciómetro previamente calibrado.

2.2.2 Determinación del contenido de MO por el método de Walkley y Black: 10 g de la muestra de suelo seca y molida, fue tamizada con un tamiz de 0,5 mm, luego la muestra fue sometida a un proceso de digestión utilizando 30,0 mL de una mezcla oxidante, constituida por dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 1 N y ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. La mezcla fue agitada durante 1 minuto, después se dejó reposar y luego se añadieron agua destilada y ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado respectivamente. Finalmente se adicionó 3 gotas de fenolftaleína y se tituló el potasio residual con una solución de sulfato ferroso de amonio ($(Fe(NH_4)(SO_4)_2$). El contenido de MO fue obtenido por diferencia entre el dicromato de potasio residual y el añadido inicialmente.

2.2.3 Determinación de la CIC por el método del acetato de amonio 1 N: Se utilizó una solución 1 N de acetato de amonio para reemplazar y liberar los cationes contenidos en la muestra de suelo, saturando todas las cargas negativas presentes en la materia orgánica y las arcillas con iones NH_4^+ con un tiempo de contacto de 30 minutos bajo agitación a 200 rpm, la dispersión resultante se filtró mediante lavado con etanol al 96 % para eliminar todos los iones NH_4^+ en exceso y se almacenó para determinar la cantidad de cationes de intercambio. Luego se añadió solución de cloruro de sodio al 10 % en exceso para reemplazar todos los iones NH_4^+ adsorbidos en la etapa previa y posteriormente se lavó con etanol al 96% para eliminar todo el exceso de iones Na^+ . Finalmente, se usó la valoración volumétrica del sodio adsorbido por saturación con acetato de amonio 1 N. En este caso, la cuantificación del sodio extraído corresponde a la CIC de la muestra analizada.

2.2.4 Determinación de la textura por el método de Boyoucos: Las muestras de suelo se secaron, se molieron y se tamizaron a través de un tamiz de malla de 2 mm. A las partículas con un tamaño inferior a 2 mm se les añadió agua y peróxido de

hidrógeno (H_2O_2) y se llevó a cabo un proceso de calentamiento durante aproximadamente 15 minutos, luego se usó un agente dispersante como hexametáfosfato sódico ($(NaPO_3)_6$) para eliminar los enlaces cohesivos usando también agitación mecánica. Una generada la dispersión, esta fue transferida a un tubo de ensayo para ser diluida. Finalmente, se utilizó un hidrómetro a diferentes tiempos según la velocidad de sedimentación de las partículas [14].

2.3 Caracterización de las muestras de suelos por ATR en el infrarrojo medio

2.3.1 Obtención de los espectros de infrarrojo: El equipo empleado para obtener los espectros fue un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier, marca Shimadzu que cuenta con un sistema de medición en modo ATR que consiste en un accesorio de reflexión de cristal de diamante; el equipo se ajustó a una capacidad de 10 ciclos de análisis por segundo y una resolución de 0.25 cm^{-1} . Los espectros fueron tomados en el rango infrarrojo medio a las seis muestras de suelo originales y perturbadas depositando la muestra directamente en el dispositivo de medición de acuerdo con las instrucciones de uso del equipo. Después de tomar los espectros no se realizó ninguna modificación a través del software del equipo.

2.3.2 Tratamiento de datos: Los datos obtenidos para cada espectro se procesaron mediante la eliminación del ruido espectral, lo cual fue realizado mediante la aplicación de un filtro espectral basado en la media (ABSF) [15]. Dado por:

$$a_r = \frac{1}{3} \sum_w^{w+2} a_w \quad (1)$$

Donde a_r denota la absorbancia resultante, a_w la absorbancia original y w la posición (longitud de onda) a la que se dan los valores de absorbancia.

El ABSF se aplicó 20 veces y el espectro se movió 20 posiciones, estas correcciones tuvieron que hacerse para no cambiar la posición de las señales, sin embargo, este desplazamiento no produjo un cambio significativo en la información espectral porque la cantidad de datos es muy alta en comparación con la fracción de datos eliminados.

2.3.3 Comparación espectral: Los espectros obtenidos fueron comparados por medio de la aplicación del ISE a espectros diferentes de las

muestras de suelos, la ecuación por medio de la cual fue calculado el ISE, esta dada por:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\left[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 \right]}} \quad (2)$$

Donde X e Y corresponden a la absorbancia característica que viene dada por el cociente entre la absorbancia y su respectivo número de onda. Los valores de ISE cercanos a 1 se interpretaron como alta similitud, mientras que los valores distantes de 1 correspondieron a una baja similitud entre los mismos.

2.3.4 Asignación de bandas: Los espectros suavizados de las muestras de suelos fueron analizados mediante la asignación de las diferentes bandas de grupos funcionales característicos, La resolución de las señales fue mejorada aplicando la transformación FEDS en cuatro regiones de los espectros [16].

2.4 Evaluación de los métodos de perturbación de la MOH

2.4.1 Disolución alcalina: se añadió un volumen (Vsln) equivalente a tres veces el volumen de saturación (Vsat) a 1,0 g muestra de suelo. El Vsat se determinó mediante la adición de agua destilada a 100 g de muestra hasta alcanzar el estado de saturación o plasticidad. El tiempo de contacto fue de 24 horas. Las concentraciones de la solución de NaOH evaluadas fueron: 0,01, 0,05, 0,1, 0,3, 0,5 y 1,0 mol /L. Después de la adición, las muestras se centrifugaron, se filtraron, se lavaron con agua destilada y se secaron a 30 °C. Posteriormente, el mismo procedimiento se llevó a cabo usando una solución de NaOH 1,0 mol/L en diferentes tiempos de contacto; Los tiempos evaluados fueron: 6, 12 y 24 horas. Los espectros de ATR-MIR fueron obtenidos mediante el procedimiento descrito anteriormente.

3. Resultados y discusión

Tabla 1. Resultados de la caracterización fisicoquímica de los suelos

3.1 Caracterización fisicoquímica de muestras de suelos

En la tabla 1 se muestra la ubicación geográfica de las muestras, su identificación y los valores de las propiedades fisicoquímicas determinadas. A partir de esta fue posible extraer las tendencias de las propiedades determinadas en las muestras de suelo analizadas, de esta forma se pudo establecer que para la CIC se presentó el siguiente comportamiento: S2 > S6 > S1 > S3 > S5 > S4 oscilando entre 6.2 y 58.3 cmol / kg; de acuerdo con el pH se determinó que: S3 > S1 > S6 > S2 > S5 > S4 oscilando entre 4.88 y 7.66; de acuerdo con el contenido de MO se cumplió que: S2 > S5 > S6 > S1 > S3 > S4 oscilando entre 0.34 y 2.73 %; y de acuerdo a la textura, los suelos S2, S4 y S6 resultaron ser suelos altamente arcillosos mientras el suelo S3 es un suelo arenoso.

Lo anterior permitió observar que suelos como S1, S2 y S6 tienen particular relación entre los altos valores de CIC y los altos valores de MO, esto debido al aporte de grupos funcionales cargados presentes principalmente en la MOH, lo anterior se suma a que el contenido de arcillas en los tres suelos fue elevado, estas al igual que la MOH, generan la posibilidad de procesos de intercambio catiónico por medio de sustituciones isomorfas. Por su parte, los suelos S3 y S4 resultaron deficientes en ambas propiedades, lo anterior corresponde en el caso de S3 al carácter textural y los contenidos de MO ya que este resultó con un elevado % de arenas y bajos contenidos de MO. Por otro lado, el suelo S4 es el único que presentó un pH < 5.5, esto implica la posibilidad de formación de nuevas especies de intercambio, especialmente aluminio intercambiable, este aluminio intercambiable puede ocupar las posiciones de intercambio desplazando las bases, lo cual explica su baja CIC a pesar de ser un suelo con textura arcillosa.

3.2 Caracterización y comparación espectral de las muestras de suelos

Los espectros analizados fueron previamente suavizados mediante el ABSF aplicado 20 veces a los datos originales. Los espectros de infrarrojo presentes en la figura 1 evidencian que debido a la

Identificación	Ubicación	CIC (cmol/kg)	pH	MO (%)	Textura
S1	Carmelo (Valle del Cauca)	30.9	7.47	0.97	Franco arcilloso
S2	Departamento de Córdoba	58.3	6.74	2.73	Arcilloso
S3	Cali (Valle del Cauca)	18.4	7.66	0.76	Franco arenoso
S4	Montelibano (Córdoba)	6.2	4.88	0.34	Arcilloso
S5	Universidad de Córdoba (Córdoba)	17.3	6.39	1.19	Franco arcillo limoso
S6	Sincelejo (Sucre)	47.8	7.24	1.02	Arcilloso

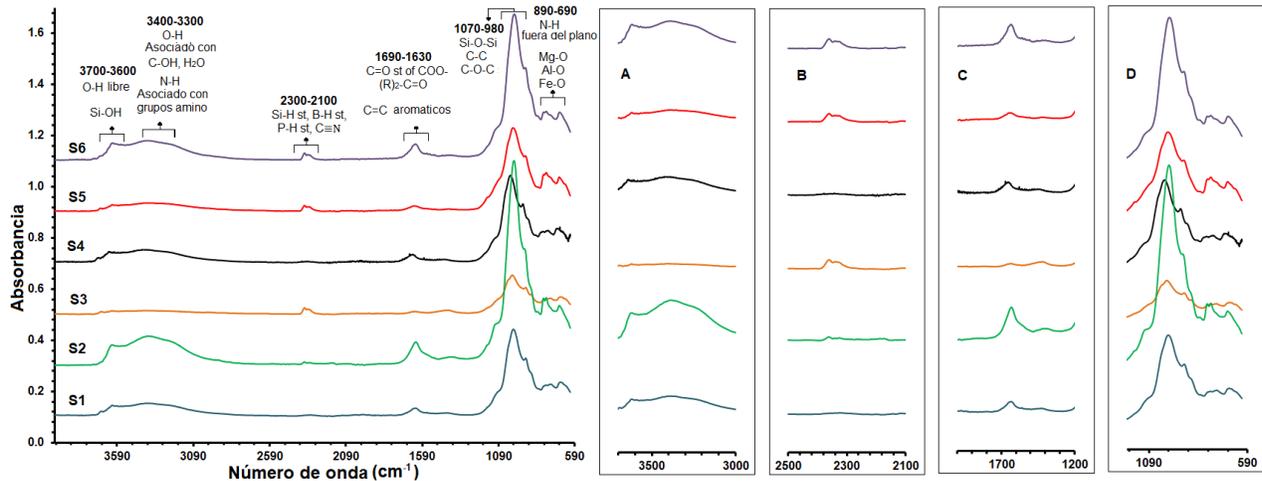


Figura 1. Espectros de las muestras de suelos y ampliación de las regiones de análisis seleccionadas

naturaleza compleja de las muestras las bandas de vibración específicas de diferentes grupos funcionales se encuentran solapadas en diferentes regiones, por lo anterior el análisis fue seccionado en 4 regiones del espectro como se describe a continuación: Región A: 3700-3000 cm^{-1} , Región B: 2500-2100 cm^{-1} , Región C: 2000-1200 cm^{-1} y Región D: 1190-590 cm^{-1} .

Entre las regiones que se seleccionaron, aquellas de mayor interés para el trabajo realizado fueron las relacionadas con las bandas de vibración de los grupos funcionales presentes en la MOH, ya que se espera un vínculo importante entre esta y la CIC de acuerdo con los resultados de caracterización fisicoquímica presentes en la tabla 1. Así, la región A tiene asociada la banda de vibración de estiramiento OH de grupos fenólicos, la región C presenta las bandas de vibración de estiramiento de grupos carboxílicos y C=C (débil) de grupos aromáticos y la región D reflejaría la presencia de bandas de vibración de estiramiento de enlaces C-O-C. Posteriormente, para efectos de comparación de los espectros, La Figura 2 muestra el análisis de correlación espectral aplicado a las muestras de suelos utilizando el ISE. Para tal finalidad se

seleccionaron pares de muestras con grandes diferencias entre sus propiedades fisicoquímicas, al igual que pares de muestras con grandes similitudes. Las muestras comparadas fueron seleccionadas de acuerdo con las tendencias observadas en la tabla 1, tal como se describe a continuación: S2 vs S1, S6 vs S2, S5 vs S1, S6 vs S3, S3 vs S2, S6 vs S4, S4 vs S2 y S5 vs S6. Los resultados dejan claro que en todos los casos el ISE supera el valor de 0.90, indicando una alta correlación y evidenciando que mediante el ISE no se pueden identificar diferencias significativas entre muestras de suelos diferentes, sin embargo es necesario destacar el comportamiento de los datos con respecto a la línea de tendencia pues la distribución de puntos alrededor de esta es notablemente diferente cuando se comparan muestras semejantes (distribución homogénea en S2 vs S1 y S6 vs S2) y al realizar la comparación de muestras con diferencias marcadas (distribución aleatoria en S6 vs S3 y S6 vs S4), lo anterior refleja que hay un efecto marcado por la cantidad de datos comparados y una baja sensibilidad del ISE para detectar pequeñas diferencias a lo largo del espectro.

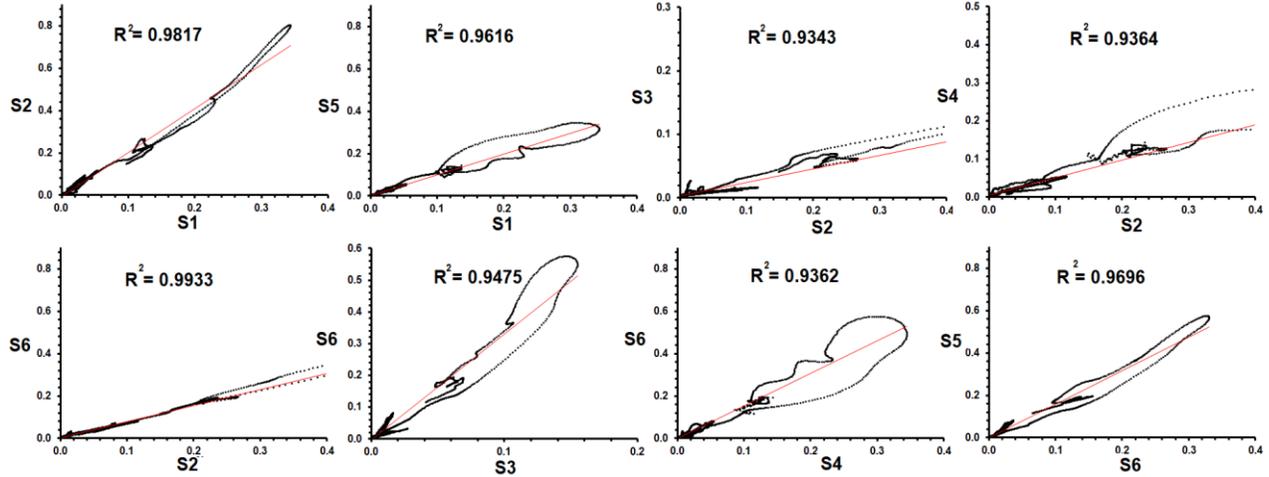


Figura 2. Gráficos de correlación espectral entre los espectros de suelos

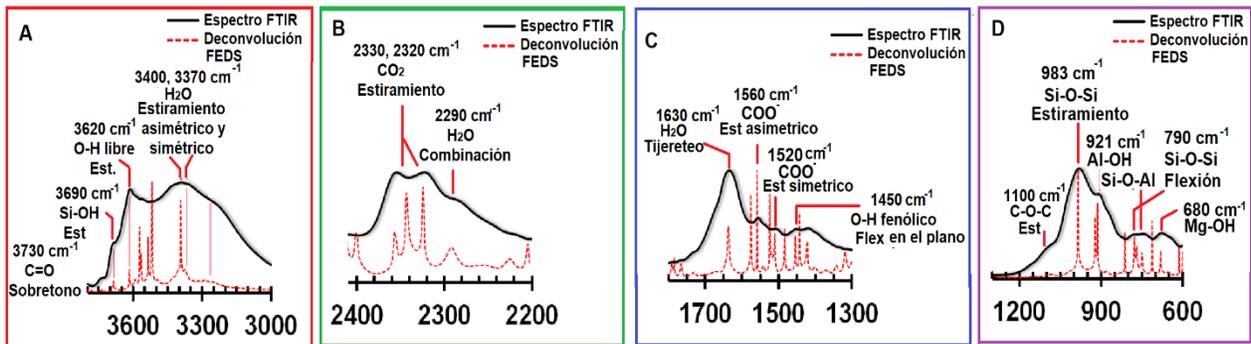


Figura 3. Ampliación de regiones espectrales y deconvolución de señales mediante FEDS

Por otro lado, las respuestas espectrales en las regiones seleccionadas fueron analizadas mediante la deconvolución de las señales usando la transformación FEDS, la Figura 3 corresponde al espectro del suelo S1 extendido en las regiones seleccionadas superpuestas con el espectro transformado por FEDS, de acuerdo a la transformación es posible asociar las señales con las diferentes bandas de vibración características en cada región complementando la asignación de bandas. Por ejemplo en la región A, pueden apreciarse las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico del H₂O entre 3400 y 3370 cm⁻¹, una banda asociada al estiramiento de grupos -OH sin enlace de hidrogeno a 3620 cm⁻¹ y a 3690 cm⁻¹ una banda asociada con la vibración de tensión del Si-OH, en la región B se hallan las vibraciones de tensión del CO₂ y la banda de combinación del H₂O a 2330 y 2290 cm⁻¹ respectivamente, en la región C es posible hallar un máximo de absorbancia a 1630 cm⁻¹ asociado con la

vibración en forma de tijera del H₂O, sin embargo a 1560 y 1520 cm⁻¹ es posible hallar las bandas de vibración de tensión asimétrica y simétrica de grupos COO⁻ respectivamente y a 1450 cm⁻¹ la vibración de flexión en el plano de O-H fenólico; por ultimo la región D que coincide con la región de huella dactilar incluye una banda de vibración sobresaliente a 983 cm⁻¹ junto con una señal débil a 790 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones de tensión y flexión Si-O-Si respectivamente, señal que a su vez tienen una asociación directa con la presencia de los minerales de arcilla en el suelo (principalmente del tipo aluminosilicatos). Teniendo en cuenta el análisis previo, se calcularon los coeficientes de correlación de Pearson entre los máximos de absorbancia en cada región analizada y las propiedades fisicoquímicas estudiadas (CIC, pH, MO y textura) de los 6 suelos, los coeficientes calculados se resumen en la tabla 2.

Tabla 2. Coeficientes de correlación entre máximos de absorbancia en cada región y las propiedades fisicoquímicas estudiadas

Región espectral (cm ⁻¹)	Coeficiente de correlación (R ²)			
	CIC	pH	MO (%)	Textura
A (3700-3000)	0.1192	0.3432	-0.0347	0.1379
C (2000-1200)	0.9536	0.1881	0.8374	-0.0970
D (590-1190)	0.7616	-0.2147	0.7295	-0.2774

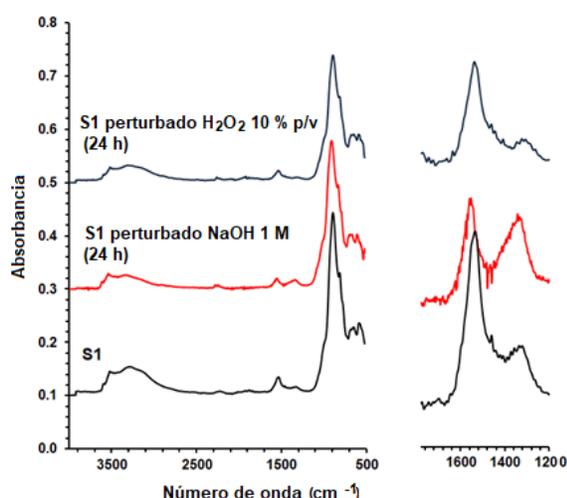


Figura 4. Espectros de la muestra S1 original y perturbado por disolución alcalina y peroxidación

En la cual no se considera la región B debido a que las bandas de vibración presentes en esta son demasiado débiles y se encuentran únicamente asociadas al H₂O y CO₂. Los valores calculados indican que propiedades como el pH y la textura se encuentran poco correlacionados con las respuestas espectrales en todos los rangos analizados, lo anterior puede explicarse debido a que los suelos analizados presentan pocas variaciones en pH y textura, por el contrario, propiedades como CIC y MO presentan valores de correlación más altos, especialmente en las regiones C y D lo cual podría indicar una mayor asociación entre las respuestas espectrales en esta región y la composición química del suelo. Los grupos funcionales que presentan vibraciones en la región C, tales como COO⁻ y OH

fenólico se encuentran ligados a la presencia de ácidos húmicos y fulvicos y de manera análoga la región D presenta la vibración de grupos asociados a la composición mineralógica en la fracción arcillosa y coincide con la región de huella dactilar del espectro lo cual explicaría la alta correlación entre estas dos regiones, la CIC y el contenido de MO.

3.2 Evaluación de los métodos de perturbación de la MOH

La Figura 4 Muestra los espectros del suelo S1 original (en negro) perturbado con NaOH 1 M (en rojo) y con H₂O₂ 10 % p/v (en azul) a un tiempo de contacto de 24 horas y a su derecha una ampliación de la región C en la cual previamente se halló una alta correlación entre el contenido de MO y las respuestas espectrales. En la figura se puede observar un evidente cambio en la relación de intensidades de las bandas de vibración en esta región, especialmente cuando se efectuó la perturbación con NaOH 1 M, dicho cambio en la relación de intensidades, puede presentarse debido a que la pérdida de MOH en la muestra de suelo perturbada no se reflejó únicamente en la disminución de las bandas de vibración de grupos COO⁻ presentes entre 1560 y 1520 cm⁻¹ y las bandas de vibración asociadas con las vibraciones de flexión O-H 1450 cm⁻¹, sino también en una disminución importante en la capacidad de retención de humedad del suelo, por lo cual la banda asociada con la vibración de flexión del H₂O se ve notoriamente alterada y se refleja un efecto sobre la relación entre las bandas de vibración.

Las figuras 5 y 6 muestran las curvas de comportamiento entre los máximos de absorbancia en la región C en función de los grados de perturbación a diferentes concentraciones de NaOH y a diferentes tiempos de contacto evaluados en los suelos con mayor contenido de MO, en la figura 6 se observa que en el caso de los suelos S2 y S5 el efecto de la concentración de NaOH genera una disminución marcada en la absorbancia de los grupos funcionales presentes en la región C, sin embargo S6 requirió de perturbaciones a altas concentraciones para evidenciar una disminución significativa de la absorbancia. Este comportamiento es consistente, dado que S6 es el suelo con menor contenido de

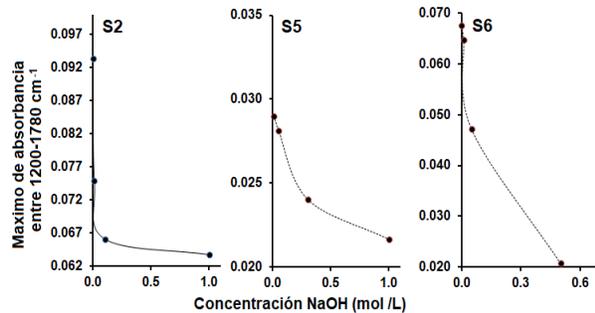


Figura 5. Maximo de absorbancia en la región C en función de la concentración de agente perturbante

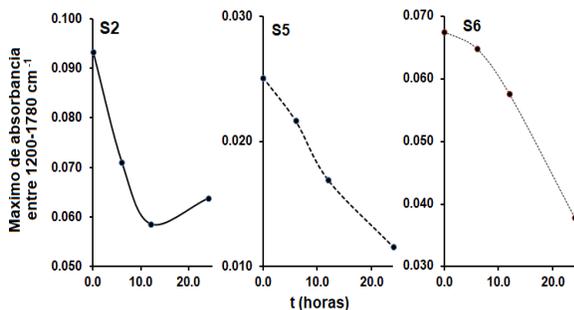


Figura 6. En función de diferentes tiempos de contacto

MO entre los tres suelos empleados, por lo cual se requiere mayor grado de perturbación para observar cambios. En cuanto al efecto del tiempo, en la figura 6 se observa un comportamiento análogo en S6 en el cual fue necesario mayores tiempos de contacto con el NaOH.

4. Conclusiones

La caracterización espectral de suelos con diferentes propiedades fisicoquímicas apoyada con el uso del algoritmo FEDS permitió la asignación de bandas de vibración en las diferentes regiones del espectro, especialmente en las regiones entre 2000-1200 y 1190-590 cm^{-1} ; Por otro lado, a pesar de que el ISE no logra diferenciar las muestras de suelos analizadas, las respuestas espectrales de las muestras perturbadas evidenciaron un efecto decreciente sobre las absorbancias en la región de 2000 a 1200 cm^{-1} con respecto al grado de perturbación a diferentes concentraciones y diferentes tiempos. Finalmente, el empleo de métodos de perturbación de la MO como la disolución alcalina podría ser una promisoriosa herramienta para el monitoreo y control de la CIC.

Agradecimientos

Autores agradecen a la Universidad del Valle y Mindtech s.a.s. por los recursos suministrados. Program for Scientific Knowledge Diffusion of Mindtech s.a.s. (PSKD 2016-2020).

Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses de ningún tipo en relación a la publicación.

Referencias

- [1] S. Navarro, G. Navarro, Química agrícola: El suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal. Barcelona. 2003
- [2] R. Weil, C. Brady, The Nature and Properties of Soils. 2017.
- [3] G. Sposito, The chemistry of soils, Oxford University Press, New York, 2008.
- [4] R.B. Villarroel, Diagnostico de la fertilidad del suelo, Instituto de Investigaciones Agropecuarias Centro Regional de Investigación Remehue, 2000
- [5] A. Sanchez, W. Couto, S.W. Buol, The fertility capability soil classification system: Interpretation, applicability and modification, Geoderma. 1982:27 p 283-309
- [6] R. Viscarra, T. Walvoort, A. McBratney, L. Janick, G.J. Skjemstad, Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. Geoderma. 2006:131 p 59-75
- [7] E. Ben-Dor, Y. Inbar, Y. Chen, The reflectance spectra of organic matter in the visible near-infrared and short-wave infrared region (400-2500 nm) during a controlled decomposition process, Remote sensing of Environment. 1997:61 p 1-15
- [8] D. Waruru, D. Shepherd, M. Ndegwac, T. Kamonia Andrew, M. Silab, Show more Rapid estimation of soil engineering properties using diffuse reflectance near infrared spectroscopy. Biosystems Engineering. 2014: 121 p 177-185
- [9] R. Linkerl, I. Shmulevich, A. Kenny, A. Shaviv, Soil identification and chemometrics for direct determination of nitrate in soils using FTIR-ATR mid-infrared spectroscopy. Chemosphere. 2005:61 p 652-8
- [10] R. Linker, Y. Etzion, Potential and limitation of mid-infrared attenuated total reflectance spectroscopy for real time analysis of raw milk in milking lines. The Journal of dairy research. 2008:76 p 42-8
- [11] N.E. Ahmed, Factors affecting cation exchange capacity of soils, FAO, Roma. 2001

- [12] R.B. Villarroel, Diagnostico de la fertilidad del suelo, Instituto de Investigaciones Agropecuarias Centro Regional de Investigación Remehue. 2000
- [13] Instituto Geografico Agustin Codazzi (IGAC), Métodos analíticos del laboratorio de suelos. VI Edición. Bogotá, Subdirección de Agrología. 2006
- [14] United States Department Agriculture (USDA), Soils mechanics: USDA textural soil classification, Soil Conservation Service, 1987
- [15] Miller, J. N.; Miller, J. C.; Estadística y quimiometria para química analítica; Pearson Educación; Madrid; 2002
- [16] M. Palencia, Functional transformation of Fourier-transform mid-infrared spectrum for improving spectral specificity by simple algorithm based on wavelet-like functions, J Adv Res. 2018:14 p 53-62.