

CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR DE LOS COMPUESTOS HIDROFÓBICOS REMOVIDOS DE ANDISOLES REPELENTES AL AGUA DE ANTIOQUIA

Daniel F. Jaramillo J.¹

RESUMEN

En 15 muestras de Andisoles repelentes al agua se caracterizaron los compuestos orgánicos extraídos por mezclas de etanol - benceno, 1:2 y de isopropanol - amoníaco 7:3; se confirmó que los compuestos responsables de la hidrofobicidad del suelo extraídos son poco humificados, tienen una composición general de ácidos carboxílicos alifáticos de cadenas largas y que corresponden a humus tipo Rp.

Aprobado para su publicación Noviembre 22 de 1999.

ABSTRACT

On 15 water repellent Andisols samples were characterized the organic compounds extracted by ethanol - benzene, 1:2 and isopropanol - amonia, 7:3, mixtures; were confirmed with the compounds related to the water repellency show low decomposition degree, a carboxylic aliphatic acid of long chains composition and they corresponded to Rp humus type.

INTRODUCCIÓN

Para estudiar las sustancias hidrofóbicas del suelo se llevan a cabo extracciones selectivas de ellas y caracterizaciones generales de las mismas (Roberts y Carbon, 1972; Miller y Wilkinson, 1977; Giovannini y

Lucchesi, 1984); también se han realizado trabajos de caracterización más finos como los de Ma'Shum *et al* (1988) y de Franco *et al* (1995).

En la caracterización de las sustancias hidrofóbicas, la mayoría de las veces se ha establecido que se trata

¹ Profesor Titular. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. ICNE. Apartado 840. Email: djaramal@perseus.unalmed.edu.co

de ácidos húmicos, aunque Miller y Wilkinson (1977) encontraron como principales responsables de la hidrofobicidad hallada en las muestras que trabajaron, ácidos fúlvicos.

Se ha propuesto que los compuestos que inducen hidrofobicidad en el suelo, corresponden a una fracción de la materia orgánica que tiene un bajo grado de humificación (Giovannini y Lucchesi, 1984; Ma'Shum *et al*, 1988; Jaramillo, 1992, 1996; Jaramillo *et al*, 1997), entre otros.

Robert y Carbon (1972) afirmaron que depósitos de materiales orgánicos frescos podían producir repelencia al agua en el suelo y Crockford *et al* (1990), Bisdorn *et al* (1993) y Franco *et al* (1995) han comprobado que hay una estrecha relación entre la repelencia al agua que exhiben los suelos y la cantidad de materia orgánica relativamente fresca y finamente dividida que tenga ese suelo.

Entre los grupos de compuestos orgánicos que más frecuentemente se han encontrado asociados con la hidrofobicidad de los suelos, han sido identificados ácidos grasos de cadenas largas, (Li, 1978; Ma'Shum *et al*, 1988) y ácidos fenólicos (Giovannini y Lucchesi, 1984), con carácter alifático predominante.

Con base en las propiedades que presenta el espectro UV-VIS de una sustancia, Kononova (1982) establece que el valor de la relación E_4/E_6 para los ácidos fúlvicos varía entre 6 y 8.5 y que

los ácidos húmicos presentan relaciones menores a este rango.

Chen *et al* (1977) encontraron efectivamente, una relación inversa entre el valor de la relación E_4/E_6 y el tamaño de las moléculas, así como con el contenido de carbono en ellas, en tanto que a mayor valor de la relación E_4/E_6 obtuvieron mayor contenido de grupos CO_2H y mayor acidez total, características propias de los ácidos fúlvicos.

Kumada (1987), aprovechando los espectros UV-VIS, ha propuesto un sistema de clasificación de los ácidos húmicos, teniendo como uno de los parámetros de clasificación el $\Delta \log k$, el cual, cuando tiene menor valor implica que la sustancia evaluada tiene una mayor humificación y/o una mayor hidrofobicidad; ha agrupado los ácidos húmicos extraídos del suelo, en principio, en 4 categorías mayores: A, B, Rp, Po.

Rivero y Paolini (1994), han resumido algunas relaciones básicas entre los diferentes tipos de ácidos húmicos de Kumada, estableciendo que la acidez total, el contenido de grupos carboxilo y carbonilo y el contenido de nitrógeno total decrecen en el sentido: $\text{Rp} > \text{Po} > \text{B} > \text{A}$, en tanto que el contenido de grupos hidroxilo y metoxilo decrece en el sentido: $\text{A} > \text{B} > \text{Po} > \text{Rp}$; además, apuntan que el menor grado de evolución en el suelo se manifiesta con menores valores de RF y mayores valores de $\Delta \log k$.

En relación con la espectroscopía IR y la caracterización de compuestos

orgánicos en el suelo, los espectros reportados por varios autores como Miller y Wilkinson (1977), Giovannini y Lucchesi (1984) y Ma'Shum *et al* (1988), entre otros, demuestran que los extractos obtenidos de los lavados a que han sometido los materiales repelentes al agua, son de una composición bastante compleja, debido al gran número de grupos funcionales que detectaron en sus espectros; sin embargo, en todos los espectros se observan rasgos muy similares entre sí.

En todos los espectros son comunes bandas amplias de absorción alrededor de 3400 cm^{-1} , características de enlaces hidrógeno de grupos OH; dos bandas intensas entre 2800 y 3000 cm^{-1} , debidas a alargamiento C-H de grupos CH_3 - y/o $-\text{CH}_2$ -; una banda intensa alrededor de 1700 cm^{-1} , indicativa de alargamiento $\text{C}=\text{O}$ de grupos COOH; son escasos los espectros en los cuales se pueden definir bandas de absorción en la región de $1400 - 1600\text{ cm}^{-1}$, acompañadas de una banda a 3030 cm^{-1} , características de los compuestos aromáticos; la mayoría de los espectros presentan abundante número de bandas de absorción por debajo de los 1400 cm^{-1} , correspondientes a flexiones de enlaces C - H.

En este trabajo se pretende conocer, en forma general, los principales grupos funcionales relacionados como repelentes al agua de extractos obtenidos por lavado de Andisoles con mezclas de solventes y, usando el método aproximado de Kumada, establecer el tipo de ácidos húmicos predominantes en estos suelos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se tomaron 15 muestras de Andisoles del oriente antioqueño, con diferentes coberturas vegetales: *Pinus patula*, 12 muestras; *Cupressus lusitanica*, la muestra codificada como PBC1-1 y pasto kikuyo (*Penisetum clandestinum*), con antecedentes de plantación de ciprés, las muestras PS1 y PS2; el carácter hidrofóbico de estas muestras fue establecido por Jaramillo (1996).

Algunas de las muestras se tomaron relacionadas verticalmente: NV1 y NV2; PBT1 y PBT2 y PS1 y PS2; las del número 2 se tomaron debajo de las del número 1, teniendo en cuenta para separarlas, diferencias en el grado de repelencia al agua que presentaban en campo; la muestra PBT2 corresponde a un horizonte B, debido a que el horizonte A de este sitio es muy delgado; todas las otras muestras se ubicaron dentro del horizonte A del suelo.

Las muestras se secaron al aire y se pasaron por tamíz de 2 mm; se tomaron 10 g de suelo y se sometieron a extracción exhaustiva, mediante lavado en soxhlet, primero con una mezcla de etanol-benceno 1:2 (v:v) y luego con otra mezcla de isopropanol-amoniaco 7:3 (v:v); cada lavado se realizó con 110 ml de mezcla y se llevó a cabo hasta que la mezcla de solventes pasaba limpia a través de la muestra de suelo.

Los extractos obtenidos en cada lavado fueron sometidos a análisis espectroscópicos ultra violeta visible

(UV-VIS) e infrarrojo (IR), utilizando para la espectroscopía UV-VIS, un espectrofotómetro Shimadzu UV-160 A, con un espesor de celda de 1 cm, con registro entre 200 y 700 nm y rango de absorbancia entre + 0,00 UA y + 2,00 UA; el pH de los extractos obtenidos con la mezcla etanol-benceno varió alrededor de $5,9 \pm 0,1$, en tanto que los obtenidos con la mezcla isopropanol-amoniaco lo hicieron alrededor de $7,8 \pm 0,1$.

Para la espectroscopía IR se utilizó un equipo Perkin Elmer Paragon 1000 con transformada de Fourier y una resolución de 4 cm^{-1} ; a las muestras que se utilizaron para este análisis se les evaporaron los solventes y se secaron en horno a 60°C , durante 24 horas; la determinación del espectro se llevó a cabo en pastilla de KBr y a los espectros se les corrigió la línea base.

Para establecer la clasificación de los ácidos húmicos extraídos, por el método de Kumada (1987), se determinaron las absorbancias que presentaron los extractos a 400 y 600 nm; estos resultados se codificaron como E_{4e} y E_{6e} para las absorbancias a 400 y 600nm, en el extracto obtenido con la mezcla de etanol-benceno y como E_{4i} y E_{6i} , para las absorbancias a 400 y 600 nm, en el extracto obtenido con la mezcla de isopropanol-amoniaco; a estos valores se les calculó el logaritmo para establecer el $\Delta \log k$ con la relación:

$$\Delta \log k = \log E_4 - \log E_6 \quad [1]$$

donde E_4 y E_6 representan la absorbancia a 400 y 600 nm, respectivamente; el $\Delta \log k$ del extracto con etanol-benceno, se codificó como $\Delta \log k_e$ y el de isopropanol-amoniaco, como $\Delta \log k_i$.

En cada uno de los extractos se determinó, gravimétricamente, la cantidad de material orgánico removido por la mezcla de solventes respectiva, con lo cual se estableció la concentración, en mg/mL, de dicho material, para cada extracto, cada extracción y cada longitud de onda; con esta información se calculó la absorptividad específica de los extractos, mediante la siguiente relación, reportada por Pecsok y Shields (1973):

$$a = \frac{A}{cb} \quad [2]$$

donde:

- a = Absortividad específica [$\text{UA cm}^{-1} (\text{mg mL}^{-1})^{-1}$]
- A = Absorbancia (Unidades de absorbancia: UA)
- c = Concentración del extracto (mg mL^{-1})
- b = Longitud de la celda (cm)

La anterior propiedad se codificó como a_{4e} y a_{4i} , para las absorptividades obtenidas con absorbancia a 400 nm, en el extracto de etanol-benceno y de isopropanol-amoniaco, respectivamente y como a_{6e} y a_{6i} para las absorptividades obtenidas con longitudes de onda de 600 nm, en los correspondientes extractos.

Expresando los valores de absorbancia y longitud de onda, en los espectros UV-VIS, como logaritmos, entre $\lambda = 400$ nm y $\lambda = 600$ nm, puede convertirse el espectro en una línea recta, a la cual se le puede determinar su pendiente en este rango de longitudes de onda, según la relación propuesta por Chen *et al* (1977):

$$m = \frac{\log E_4 - \log E_6}{\log 400 - \log 600} = \frac{\Delta \log K}{-0.1761} \quad [3]$$

Las pendientes se calcularon con los valores obtenidos para **m** de cada muestra, en el extracto correspondiente, con etanol-benceno (m_e) o con isopropanol-amoníaco (m_i), respectivamente; todos los resultados se sometieron a análisis estadísticos de

correlación, con ayuda del paquete de computador Statgraphics, versión 7.0.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopía IR en extractos de etanol-benceno. Visualmente, las similitudes en las características morfológicas permiten agrupar algunos espectros: en un grupo, los espectros correspondientes a las muestras PBT2, Z2, NV1, NV2, PS2, Z4, Z3, L1-2, L8, L9, S1-10 y PBC1-1; de este grupo se seleccionan los espectros de las muestras PBT2 y Z2 como representativos; los tres espectros restantes no pudieron agruparse con ninguno otro, por lo cual cada uno conforma un grupo (Figura 1).

FIGURA 1. Espectros IR de extractos de muestras seleccionadas repelentes al agua de Andisoles del oriente antioqueño, obtenidos con una mezcla de etanol-benceno.

En los espectros presentados en la Figura 1, son notorias las regiones de absorción ubicadas entre 3200 - 3500 cm^{-1} , correspondientes a extensión O-H, la cual puede estar afectada bastante por la presencia de agua en las muestras; se

definen claramente dos bandas de absorción entre 2910 - 2940 cm^{-1} y entre 2850 - 2865, correspondientes a extensión C-H de grupos CH_2 y/o CH_3 ; en la muestra PBT1, la segunda banda mencionada no está bien definida, sino que aparece como un hombro; se aprecian dos bandas relacionadas con dobles enlaces: una entre 1700 - 1750 cm^{-1} , de extensión C = O y otra alrededor de 1660 cm^{-1} , de extensión C = C; se presentan bandas de flexiones C-H de grupos CH_2 y/o CH_3 en las regiones entre 1400 - 1450 cm^{-1} y 1350 - 1390 cm^{-1} ; alrededor de 730 cm^{-1} se presenta una banda correspondiente a flexión = C-H.

Las bandas diagnósticas enumeradas anteriormente, así como la forma de curvas suaves que ellas presentan, sugieren la presencia de ácidos carboxílicos, posiblemente insaturados, de cadena larga y abierta; también son posibles sales de ácidos carboxílicos.

Los espectros obtenidos con la mezcla de etanol-benceno en este trabajo son muy similares a los que obtuvieron Giovannini y Lucchesi (1984), extrayendo el suelo repelente al agua sólo con benceno; además, son bastante parecidos a los espectros obtenidos por Senesi *et al* (1983), cuando sometieron suelos no repelentes al agua, a extracciones con solventes orgánicos de polaridades baja a media.

Senesi *et al* (1983) concluyeron en sus estudios que los compuestos removidos del suelo por solventes orgánicos no polares (benceno entre ellos), eran complejos alifáticos

heterogéneos, compuestos de diversos lípidos como grasas, ceras, terpenos, esteroides, etc., los cuales son sustancias consideradas no húmicas; al aumentar la polaridad de los solventes, encontraron que iba decreciendo el carácter alifático de los extractos, aumentaba su aromaticidad y se oscurecía su color.

Lobartini y Tan (1988) analizaron espectros de ácidos húmicos extraídos de dos suelos tropicales (Andic Humitropepts y Rhodic Tropudults), los cuales son muy similares a los obtenidos en este trabajo y concluyeron que estos materiales fueron altamente alifáticos, presentando entre el 60 y 67 % del carbono como combinaciones de carbohidratos y polisacáridos.

En el espectro de la muestra R1-2, la banda de absorción por encima de 3000 cm^{-1} se presenta doble, lo que sugiere que esta muestra puede tener un ácido carboxílico algo diferente al de las demás.

Espectroscopía IR en extractos de isopropanol-amoniaco. Los espectros obtenidos con estos extractos también se agruparon teniendo en cuenta su apariencia, resultando similares los espectros de las muestras PBT1, PBT2, Z2, Z4, NV1, NV2, S1-10, L1-2, L8, L9 y de las cuales se toma como representativo el espectro de la muestra PBT2; los espectros de las muestras PS2 y PBC1-1 también fueron muy similares, entre sí, tomándose el de la muestra PBC1-1 como representativo de ambas; los espectros de las muestras PS1 y R1-2 no pudieron asimilarse a ninguno de los demás espectros, por lo

cual se tratan como si fueran grupos independientes; en la Figura 2 se presentan los espectros IR de las muestras seleccionadas.

En los espectros mencionados se presenta una región de absorción amplia y doble, por encima de los 3000 cm^{-1} , que puede estar afectada por la presencia de humedad en las muestras, que diferencia los ácidos carboxílicos extraídos por la mezcla de isopropanol-

amoniaco, de los extraídos por la mezcla de etanol-benceno, menos polar que aquella; la banda presente alrededor de 1740 cm^{-1} , confirma la presencia de los

ácidos carboxílicos; también se presentan las 2 bandas de extensión C-H de CH_2 y/o CH_3 , en la región comprendida entre 2850 y 2950 cm^{-1} ; se presenta una banda alrededor de 1380 cm^{-1} , correspondiente a la flexión C-H de metilo y otra entre $1030 - 1150\text{ cm}^{-1}$ de extensión C-O, que puede corresponder a alcoholes, ácidos carboxílicos o ésteres; alrededor de los 1600 cm^{-1} se presenta una banda amplia que puede corresponder a humedad en la muestra, debido a la ausencia de la banda alrededor de los 700 cm^{-1} que confirme la presencia de dobles enlaces.

FIGURA 2. Espectros IR de extractos de muestras seleccionadas repelentes al agua de Andisoles del oriente antioqueño, obtenidos con una mezcla de isopropanol-amoniaco.

Con las regiones de absorción larga, así como de alcoholes y/o ésteres; definidas en los espectros IR analizados anteriormente, en los extractos son poco probables los compuestos aromáticos y no se aprecian diferencias en ellos que puedan ser atribuibles a la presencia de ácidos carboxílicos de cadena abierta y

presencia o ausencia de sustancias hidrofóbicas en las muestras analizadas.

Al comparar los espectros obtenidos para muestras correspondientes, con las dos mezclas utilizadas (ver Figuras 1 y 2), se observa que en todos se presentan prácticamente las mismas bandas de absorción en ambos extractos, salvo que en las muestras PS1 y R1-2 desaparecen las bandas de 730 cm^{-1} en el espectro del extracto obtenido con isopropanol-amoníaco, las cuales sí están presentes en el espectro de etanol-benceno; la otra diferencia importante entre los grupos de espectros es la presencia de la banda doble en la región entre $3000 - 3500\text{ cm}^{-1}$, presente en los espectros obtenidos con isopropanol-amoníaco, diferencia que ya se analizó anteriormente.

Las diferencias más notorias entre los espectros obtenidos con las dos mezclas de solventes, radican en la intensidad de las bandas de absorción, rasgo que en este trabajo no puede analizarse ya que, para producir los espectros no se controló la concentración de compuestos orgánicos en el material a analizar.

Espectroscopía UV-VIS en extractos de etanol-benceno. Se hizo un agrupamiento de los espectros obtenidos, quedando como representativos de todas las muestras los espectros que se presentan en la Figura 3, teniendo en cuenta que aquellos espectros que presentan pendiente similar tienen configuraciones químicas similares, involucradas en la absorción de la luz (Kumada, 1987).

Según la conformación de los espectros, se agruparon los correspondientes a las muestras L1-2, L9, L8, NV1, NV2, S1-10 y PBC1-1 en una clase que está representada por el espectro de la muestra PBC1-1 de la Figura 3; otro grupo lo conformaron los espectros de las muestras Z2, Z3 y Z4, seleccionándose el de la muestra Z2 para representar al grupo; las muestras PS1 y PS2, así como las PBT1 y PBT2, se unieron en sendos grupos, representándolos los espectros de las muestras PS1 y PBT2, respectivamente; el espectro de la muestra R1-2, por sus características diferentes a todos los de las demás muestras, no pudo agruparse con ninguna.

En la Tabla 1 se muestra la lista de las longitudes de onda a las cuales se presentaron picos de absorbancia en los espectros de cada muestra; no se incluye el valor de la absorbancia correspondiente a cada longitud de onda, debido a que las concentraciones de compuesto orgánico en los extractos no se controlaron para este análisis y las cantidades extraídas fueron bastante variables, como lo muestran los resultados presentados por Jaramillo (1996).

En la tabla mencionada en el párrafo anterior se observa que sólo las dos primeras muestras presentan los picos de máxima absorción de energía de sus espectros, en la región visible, en tanto que todas las demás los tienen en la región ultravioleta; este comportamiento está indicando que los solventes utilizados extraen materiales

relativamente poco humificados, según los postulados de Kumada (1987).

Figura 3. Espectros UV_VIS de extractos de muestras seleccionadas repelentes al agua de Andisoles del oriente antioqueño, obtenidos con una mezcla de etanol-benceno.

Se observa también en la Tabla 1 la alta variabilidad en composición que presenta la fracción orgánica extraída, evidenciada en la gran variedad de picos obtenidos en las diferentes muestras; puede aceptarse que los picos definidos en los espectros corresponden a cromóforos diferentes, debido a que no hubo cambios apreciables en el pH de los extractos que pudieran haber causado desplazamientos en ellos; para producir estas alteraciones se requieren amplios cambios de pH, como lo demostraron Baes y Bloom (1990).

En la Tabla 2 se presentan los valores de la absorptividad específica, la relación E_4/E_6 y la pendiente de los espectros transformados a logaritmo, con base en las longitudes de onda de 400 y 600 nm,

recomendadas por Kumada (1987) para manipular los espectros UV-VIS.

En la Tabla 2 se observa como los cromóforos activos a $\lambda = 600$ nm tienen un poder de atenuación de la energía que reciben, mucho menor que aquellos que absorben a $\lambda = 400$ nm; también se observa que la variación de la absorptividad específica entre muestras no presenta la misma tendencia en las dos longitudes de onda trabajadas; las muestras están ordenadas según valores descendentes de a_{4e} y se puede apreciar que este ordenamiento no se cumple en la columna de los valores de a_{6e} , lo que demuestra la complejidad y variabilidad que tiene la composición de las sustancias orgánicas extraídas del suelo, aun utilizando el mismo extractante y teniendo la misma cobertura vegetal.

Tabla 1. Longitudes de onda* a las cuales se presentaron picos en los espectros UV-VIS de extractos de muestras repelentes al agua de Andisoles del oriente antioqueño, obtenidos con una mezcla de etanol-benceno.

MUESTRA	λ (nm.)
R1-2	457, 414, 650, (265)
S1-10	363, (470), (265)
L8	348,5, 663,5, (265)
NV1	344,5, 667,5, (265)
L1-2	337, (265)
PBC1-1	335,5, (265)
PS1	330,5, (467), (265)
L9	329, 662,5, (265)
PS2	324,5, (237), (460)
NV2	324, 642,5, (255)
Z3	303, (400), (265)
Z4	293,5, (395), (265)
Z2	288, 663,5, (395), (260)
PBT1	285, 267
PBT2	280,5, 265,6, (330)

* Entre paréntesis, λ donde se centran hombros amplios en el espectro.

Parte de la variabilidad encontrada, entre las muestras provenientes de suelos con cobertura de *Pinus patula*, puede deberse a diferencias de edad entre las plantaciones y/o a diferencias en el uso de la tierra, antes de la plantación forestal, lo que haría diferencias en el aporte de materia orgánica al suelo, tanto en cantidad como en calidad, así como en el tipo de sustancias orgánicas que se están acumulando en él como producto de la humificación de aquella; también puede haber diferencias debidas al mismo manejo silvicultural en las plantaciones, aspecto notado por Jaramillo (1992).

Las diferencias debidas a la cobertura vegetal pueden estarse evidenciando al observar que las muestras PS1 y PS2 son las que presentan los menores valores de absorptividad específica, en las dos longitudes de onda y es claro que el tipo de sustancias orgánicas que se producen bajo cobertura de pastos es diferente a las que se producen bajo las plantaciones forestales de coníferas, como lo han reconocido Kumada (1987), Shoji (1987), Arai *et al* (1988), entre otros.

Tabla 2. Absortividad específica, relación E_4/E_6 y pendiente de los espectros UV-VIS de los extractos de Andisoles repelentes al agua del oriente antioqueño, obtenidos con una mezcla de etanol-benceno ($b = 1 \text{ cm}$ y λ a 400 y 600 nm).

MUESTRA CÓDIGO	ABSORTIVIDAD ESPECÍFICA [UA cm ⁻¹ (mg ml ⁻¹) ⁻¹]		E_4/E_6	m**
	a_{4e}^*	a_{6e}^*		
Z3	2940,00	200,00	14,70	-6,63
S1-10	2122,86	255,71	8,30	-5,22
Z4	1351,67	90,00	15,02	-6,68
Z2	1275,00	76,67	16,63	-6,93
R1-2	1132,27	244,55	4,63	-3,78
PBT1	866,67	86,67	10,00	-5,68
PBT2	720,00	65,00	11,08	-5,93
NV1	647,69	60,00	10,79	-5,87
L1-2	625,00	52,50	11,90	-6,11
PBC1-1	625,00	43,00	14,53	-6,60
L9	598,00	48,00	12,46	-6,22
L8	595,29	57,65	10,33	-5,76
NV2	507,50	35,00	14,50	-6,60
PS1	302,73	19,09	15,86	-6,82
PS2	250,00	17,50	14,29	-6,56

* Para significado de símbolos, ver Materiales y Métodos.

** Con base en el espectro transformado a $\log E$ vs $\log \lambda$, entre 400 y 600 nm.

Teniendo en cuenta que la relación E_4/E_6 es independiente de la concentración de los extractos (Baes y Bloom, 1990), es de esperarse que en la mayoría de las muestras tratadas, la composición de los extractos obtenidos con la mezcla de etanol-benceno corresponda fundamentalmente a una fracción orgánica del tipo de los ácidos fúlvicos, pues los valores de esta relación están bastante altos con respecto a los valores límite propuestos por Kononova (1982) para los ácidos húmicos y sí son similares a los valores obtenidos por Baes y Bloom (1990) y

por Kumada (1987) para ácidos fúlvicos, aunque con extractantes alcalinos inorgánicos; la única muestra cuyo valor de E_4/E_6 está en el rango de los ácidos húmicos, es la codificada como R1-2, comprobándose la variabilidad tan alta que posee la materia orgánica del suelo y dentro de ella su fracción hidrofóbica, puesto que la relación E_4/E_6 sí tiene una dependencia fuerte tanto del tamaño, como del peso molecular de los materiales analizados, como lo demostraron Chen *et al* (1977).

En relación con la pendiente de los espectros, no hay ninguna desviación del comportamiento normal que ella asume, debido a la alta relación directa que tiene con E_4/E_6 , como lo muestran Chen *et al* (1977).

Al examinar las muestras que están relacionadas verticalmente, se observan incrementos en la relación E_4/E_6 al pasar de las muestras PBT1 a PBT2 y de la NV1 a NV2, en cambio, cuando se pasa de la muestra PS1 a la PS2, la relación E_4/E_6 decrece; el comportamiento observado en Andisoles ha sido el de incrementar el valor de E_4/E_6 , en profundidad (Arango y González, 1994); el comportamiento anómalo de las muestras provenientes del lote que está actualmente con pastos puede estar mostrando la incorporación superficial de material orgánico al suelo, el cual, además, es de composición diferente al humus ya almacenado en él, bastante influenciado por antiguas plantaciones de cipreses.

Eespectroscopía UV-VIS en extractos de isopropanol-amoniaco. Los espectros obtenidos con esta mezcla de solventes se agruparon en 4 arreglos así:

- ◆ Uno compuesto por las muestras Z2, Z3, Z4, NV2, PBC1-1 y PBT1.
- ◆ Otro grupo lo conformaron las muestras L1-2, L8, L9, NV1, PS1, PS2 y S1-10.

◆ Los espectros restantes, es decir, los de las muestras R1-2 y PBT2 no se pudieron agrupar y conforman cada uno un arreglo; en la Figura 4 se presentan los espectros correspondientes a las mismas muestras seleccionadas para representar los de los extractos con etanol-benceno que se presentaron en la Figura 3, con el fin de poder establecer comparaciones.

En la Tabla 3 se exponen las longitudes de onda a las cuales se obtuvieron las máximas absorbancias en los espectros; en dicha tabla se observa que en las primeras 5 muestras, las longitudes de onda de máxima absorbancia se presentan en la parte visible del espectro ($\lambda > 360$ nm) y que el resto las presentan en el rango ultravioleta; la mayoría de las muestras desplazaron los espectros de los extractos con isopropanol-amoniaco hacia la parte visible del mismo, en comparación con la ubicación que tuvieron los extractos con etanol-benceno, indicando que la mezcla de isopropanol-amoniaco extrae unos compuestos orgánicos un poco más humificados y/o más polares; solamente las muestras R1-2 y PBT2 desplazaron los espectros hacia la región visible.

Figura 4. Espectros UV_VIS de extractos de muestras seleccionadas repelentes al agua de Andisoles del oriente antioqueño, obtenidos con una mezcla de isopropanol-amoniaco.

El comportamiento de las muestras R1-2 y PBT2, que son las muestras de los extremos en cuanto a repelencia al agua, puede sugerir que en ellas se presenta una mayor interacción entre los solventes y los compuestos orgánicos que ellas han acumulado debido, posiblemente, a diferencias extremas en composición entre estas muestras y las restantes; en los extractos de este aparte, como en los de etanol-benceno, las muestras que presentan la menor longitud de onda de máxima absorbancia, fueron las PBT1 y PBT2.

En términos generales, los espectros obtenidos con la mezcla de isopropanol-amoniaco aparentan ser más sencillos que los obtenidos con etanol-benceno; solo dos muestras presentaron hombros en sus espectros con isopropanol-amoniaco y ninguna presentó más de un pico, situación que no fue la norma en los espectros con etanol-benceno; este comportamiento está indicando que los compuestos removidos del suelo en la segunda extracción tienen menor cantidad de grupos cromóforos que interactúan con los solventes y/o que la composición de los extractos obtenidos con etanol-benceno es más compleja que la obtenida con los otros solventes.

Tabla 3. Longitudes de onda* a las cuales se presentaron picos en los espectros UV-VIS de extractos de Andisoles repelentes al agua del oriente antioqueño, obtenidos con una mezcla de isopropanol-amoniaco.

MUESTRA	λ nm
S1-10	381,5
L8	381,5
NV1	378
L9	372,5

PS2	361,5
L1-2	358,5
PS1	357,5
Z4	356
R1-2	350, (560)
NV2	350
PBC1-1	350
Z3	349,5
Z2	348,5
PBT1	322,5
PBT2	232,5, (330)

* Entre paréntesis, λ donde se centran hombros amplios en el espectro.

El comportamiento comentado en el párrafo anterior también pone de manifiesto que los compuestos hidrofóbicos acumulados en los suelos analizados, en cada muestra, son menos variados en composición, que los lípidos que se extraen con la mezcla de etanol-benceno de la misma muestra; este hecho también lo están confirmando, en parte, los resultados obtenidos al calcular la absorptividad específica obtenida para las muestras extraídas con isopropanol-amoniaco (Tabla 4), en la cual se presenta un menor rango de variación de los valores de absorptividad, tanto a 400 como a 600 nm.

En general, la relación E_4/E_6 en los extractos de isopropanol-amoniaco fue mucho menor que la obtenida con los extractos de etanol-benceno,

exceptuando las muestras R1-2 y S1-10, en las cuales los resultados fueron contrarios a los expuestos; con los resultados obtenidos se comprueba un cambio drástico en la composición de los materiales orgánicos extraídos con el segundo lavado de estos suelos, siendo éstos más afines a los ácidos húmicos, si se tienen en cuenta las observaciones de Piccolo (1988), acerca del efecto que tienen los solventes en el valor de la relación E_4/E_6 .

Las variaciones de la pendiente presentaron un comportamiento acorde con el de la relación E_4/E_6 , presentándose también valores menores con estos extractos que aquellos obtenidos en los espectros de los extractos con etanol-benceno.

Tabla 4. Absortividad específica, relación E_4/E_6 y pendiente de los espectros UV-VIS de los extractos de Andisoles repelentes al agua del oriente antioqueño, obtenidos con una mezcla de isopropanol-amoniaco ($b = 1$ cm y λ a 400 y 600 nm).

MUESTRA	ABSORTIVIDAD ESPECÍFICA [UA $\text{cm}^{-1} (\text{mg mL}^{-1})^{-1}$]	E_4/E_6	m^{**}
---------	---	-----------	----------

CÓDIGO	a_{4i} *	a_{6i} *		
S1-10	1285,33	144,67	10,58	-5,82
NV1	1240,67	128,67	8,88	-5,39
PS2	1227,69	150,00	8,15	-5,17
L8	1212,50	159,38	9,18	-5,47
Z3	1211,11	114,44	6,25	-4,52
L9	1149,33	134,00	6,92	-4,77
PS1	1131,67	115,00	8,54	-5,29
NV2	1115,56	175,56	9,64	-5,59
PBC1-1	1100,00	134,44	7,68	-5,03
R1-2	1086,96	173,91	8,18	-5,18
Z4	1059,09	130,00	8,58	-5,30
PBT1	948,57	137,14	7,61	-5,01
Z2	936,00	102,00	6,35	-4,56
L1-2	916,25	119,38	9,84	-5,64
PBT2	747,50	87,50	8,18	-5,19

* Para significado de símbolos, ver Materiales y Métodos.

** Con base en el espectro transformado a $\log E$ vs $\log \lambda$, entre 400 y 600 nm.

Caracterización general de los extractos.

Para caracterizar los ácidos húmicos con la metodología propuesta por Kumada (1987), en el nivel más general de su clasificación, se deben separar los ácidos húmicos de los fúlvicos y determinar el $\Delta \log k$, siguiendo el método de Nagoya; en este trabajo no se realizó estrictamente esta determinación; sin embargo, es interesante analizar si el método propuesto puede funcionar adecuadamente cuando se realizan extracciones de sustancias húmicas un poco más selectivas en el suelo, como las que se hicieron en éste.

Según la primera aproximación de Kumada, los ácidos húmicos se pueden clasificar en 4 categorías, según sus

propiedades espectroscópicas UV-VIS, así:

- ◆ Tipo A: Presenta $\Delta \log k < 0,6$
- ◆ Tipo B: Presenta $\Delta \log k$ entre 0,6 y 0,8
- ◆ Tipo Rp: Presenta $\Delta \log k$ entre 0,8 y 1,1
- ◆ Tipo P: Presenta picos de absorción en el espectro cerca a 615, 570 y 450 nm.

Según el autor citado, a menor valor de $\Delta \log k$ se tendrá mayor grado de humificación en los ácidos húmicos trabajados, así como mayor número de grupos funcionales ácidos y mayor hidrofobicidad.

Como en este trabajo no se realizó separación de ácidos húmicos, ni se está trabajando estrictamente con la metodología de Nagoya (Kumada, 1987), en lugar de ácidos húmicos se seguirá utilizando el nombre de sustancias orgánicas para identificar a las sustancias extraídas de los suelos tratados.

En la Tabla 5 se presentan los valores obtenidos para el $\Delta \log k$, en los extractos obtenidos con cada una de las mezclas utilizadas para lavar las muestras de los suelos analizados, así como el tipo de sustancias orgánicas que predomina en cada muestra y en cada extracto, utilizando la terminología propuesta por Kumada (1987) para identificarla.

En la Tabla 5 puede verse que las sustancias orgánicas predominantes, extraídas por ambas mezclas de solventes, corresponde al tipo Rp; así mismo, los valores de $\Delta \log k$ tienden a ser menores en los extractos obtenidos con la mezcla de isopropanol-amoniaco, indicando que esta mezcla es capaz de extraer compuestos con mayor grado de humificación que los removidos por la mezcla de etanol-benceno, aunque en ambos casos los materiales extraídos son poco evolucionados, desde el punto

de vista de la humificación, confirmándose lo expresado anteriormente cuando se analizaron los espectros UV-VIS y los IR, así como las conclusiones de otros investigadores como Senesi *et al* (1983).

El extracto de la muestra R1-2, con etanol-benceno, contiene sustancias orgánicas tipo B y este extracto y el de la muestra NV2, obtenidos con isopropanol-amoniaco, presentan compuestos que están en el límite entre los tipos Rp y B; en estas muestras, los compuestos extraídos presentan un mayor grado de humificación que en las demás.

Llama la atención que dichos compuestos se presenten en la muestra NV2, ya que ésta corresponde a un horizonte subsuperficial, ubicado por debajo del horizonte de la muestra NV1, en el cual debería presentarse mayor grado de humificación en su fracción orgánica; en las muestras PS1 y PS2, que también están relacionadas verticalmente, se observa el mismo comportamiento presentado por las muestras NV1 y NV2, en el sentido de que los extractos de la muestra subsuperficial presentan los compuestos con mayor grado de humificación.

Tabla 5. Tipo general de sustancias orgánicas extraídas de Andisoles repelentes al agua del oriente antioqueño, con mezclas de etanol-benceno (EB) y de isopropanol-amoniaco (IA).

MUESTRA	EXTRACTO DE EB		EXTRACTO DE IA	
	$\Delta \log k$	TIPO	$\Delta \log k$	TIPO
R1-2	0,67	B	0,80	Rp/B
S1-10	0,92	Rp	0,95	Rp

L8	1,01	Rp	0,88	Rp
NV1	1,03	Rp	0,98	Rp
L1-2	1,08	Rp	0,89	Rp
PBC1-1	1,16	Rp	0,91	Rp
PS1	1,20	Rp	0,99	Rp
L9	1,10	Rp	0,93	Rp
PS2	1,16	Rp	0,91	Rp
NV2	1,16	Rp	0,80	Rp/B
Z3	1,17	Rp	1,02	Rp
Z4	1,18	Rp	0,91	Rp
Z2	1,22	Rp	0,96	Rp
PBT1	1,00	Rp	0,84	Rp
PBT2	1,05	Rp	0,93	Rp

En el caso de las muestras PS1 y PS2, se hace evidente el efecto que tuvo el cambio de uso en las propiedades ópticas de la materia orgánica del suelo, debido al aporte de un nuevo componente orgánico al mismo que, por el tipo de vegetación herbácea que lo está aportando, todavía no ha llegado a afectar todo el horizonte A de aquel, conservándose en su parte basal la fracción húmica aportada por el sistema radicular del ciprés, así como por sus exudados y sus productos de descomposición.

Al comparar los resultados de muestras provenientes de las mismas plantaciones, como son las muestras Z2, Z3 y Z4, así como las muestras L1-2, L8 y L9, se observa también que entre ellas hay diferencias en los valores de $\Delta \log k$ que presentan; todas las diferencias analizadas pueden estar relacionadas con diferencias en el tipo e/o intensidad de uso que presentaban los suelos, antes de la explotación actual, lo cual pudo inducir diferencias importantes en el tipo y/o cantidad de material orgánico

aportado al suelo, con la consecuente diferencia en los productos que en él se acumularon, por efecto de los procesos de humificación a que estuvieron sometidos.

Las sustancias orgánicas de tipo Rp encontradas, corresponden en su gran mayoría al subtipo Rp(2), pues provienen de horizontes con alto contenido de material orgánico fresco; sólo los materiales de las muestras PS2, NV2 y PBT2, corresponden al subtipo Rp(1), ya que provienen de horizontes A ó B del suelo.

Según los valores de λ registrados en las Tablas 1 y 3, prácticamente todas las muestras, en ambos extractos, presentan picos de absorción en la región comprendida entre 280 y 400 nm, así como hombros alrededor de 265 nm en el extracto de etanol-benceno, lo que es característico de la presencia de lignina en las sustancias orgánicas extraídas; este compuesto fue sugerido como precursor de los ácidos húmicos tipos Rp y B por Suzuki y Kumada, citados

por Kumada (1987) y ya había sido notada su importancia en los Andisoles repelentes al agua por Jaramillo (1992).

Análisis de correlación. Los valores obtenidos para los diferentes parámetros espectroscópicos evaluados, fueron sometidos a análisis de correlación, obteniéndose los coeficientes que se muestran en la Tabla 6, en la cual se confirma que los parámetros pendiente del espectro UV-

VIS, relación E_4/E_6 y $\Delta \log K$, en cada uno de los extractos respectivos, hacen prácticamente la misma medición de las propiedades ópticas de aquellos.

Es interesante notar que casi todas las propiedades ópticas evaluadas en el extracto obtenido con etanol-benceno, presentaron mayores coeficientes de correlación que las del extracto de isopropanol-amoniaco, con el valor de la repelencia final al agua (WDPTf) de los suelos analizados, lo que llama la atención puesto que la primera mezcla

no fue la que removió más eficientemente las sustancias hidrofóbicas de las muestras.

Con relación a los coeficientes de correlación obtenidos entre algunas variables con las propiedades $\Delta \log k$, E_4/E_6 y pendiente, se observa que aquellos obtenidos con la relación E_4/E_6 son menores que los obtenidos con las otras dos, a pesar de que las tres miden lo mismo como se expuso antes; este comportamiento puede deberse al hecho de que en $\Delta \log k$ y m se trabaja con valores transformados a logaritmo, en tanto que en E_4/E_6 esta transformación no se realiza.

CONCLUSIÓN

Se comprobó en este trabajo que los compuestos orgánicos causantes de repelencia al agua en los Andisoles, son de un bajo grado de humificación, los cuales corresponden a una composición básica de ácidos carboxílicos alifáticos de cadenas largas.

Tabla 6. Coeficientes de correlación significativos* entre algunos parámetros espectroscópicos** de extractos de Andisoles repelentes al agua del oriente antioqueño.

	E_{4e}	E_{6e}	$\Delta \log k_e$	a_{6e}	$E_4/E_6 e$	m_e	E_{4i}	E_{6i}	$\Delta \log k_i$	a_{4i}	a_{6i}	$E_4/E_6 i$	m_i
WDPTf	0,8303	0,9537	-0,8002	0,5441	-0,6672	0,8003	0,5679	0,7593	-0,4894		0,4563	-0,4518	0,4894
E_{4e}		0,9508	-0,8320	0,7520	-0,7421	0,8324	0,7470	0,8362			0,5030		
E_{6e}			-0,8900	0,6973	-0,7825	0,8901	0,6803	0,8297	-0,4578		0,5102		0,4571
$\Delta \log k_e$				-0,6537	0,9785	-1,0000	-0,5907	-0,7287	0,4917		-0,4595	0,4740	-0,4904
a_{4e}				0,7938									
a_{6e}					-0,5985	0,6542							
$E_4/E_6 e$						-0,9784	-0,5478	-0,6605	0,4642			0,4549	-0,4628
m_e							0,5902	0,7282	-0,4913		0,4582	-0,4737	0,4900
E_{4i}								0,9350		0,6552	0,5961		
E_{6i}									-0,4479	0,4615	0,7300		0,4455
$\Delta \log k_i$											-0,7003	0,9965	-1,0000
a_{4i}											0,5359	-0,6808	
a_{6i}													0,6990
$E_4/E_6 i$													-0,9964

* Niveles de significancia con n = 15: 90%: $r > 0,4409$; 95%: $r > 0,5139$; 99%: $r > 0,6411$; 99,9%: $r > 0,7603$

** Para significado de símbolos, ver Materiales y Métodos.

BIBLIOGRAFÍA

- ARAI, S. *et al.* Humus characteristics of andisols. *En: Proceedings of the Ninth International Soil Classification Workshop. Japanese Committee for the 9th. International Soil Classification Workshop, Japan: Soil Management Support Service, 1988. p.74-80.*
- ARANGO, P.G. y GONZÁLEZ, L.H. Caracterización química de suelos y paleosuelos derivados de ceniza volcánica en el norte de la cordillera central colombiana. II: fracción orgánica. *En: Revista ICNE. Vol. 5, No. 1 (1994); p.79-97.*
- BAES, A.U. and BLOOM, P.R. Fulvic acid ultraviolet-visible spectra: influence of solvent and pH. *En: Journal of the American Society of Soil Science. Vol. 54 (1990); p.1248-1254.*
- BISDOM, E.B.A.; DEKKER, L.W. and Th. SCHOOTE, J.F. Water repellency of sieve fractions from sandy soils and relationship with organic material and soil structure. *En: Geoderma. Vol. 56 (1993), p.105-118.*
- CROCKFORD, H.; TOPALIDIS, S. and RICHARDSON, D.P. Water repellency in a dry sclerophyll eucalypt forest- measurements and processes. *En: Hydrological Processes. Vol. 5 (1991), p.405-420.*
- CHEN, Y.; SENESI, N. and SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by E₄/E₆ ratios. *En: Journal of the American Society of Soil Science. Vol. 41 (1977); p.352-358.*
- FRANCO, C.M.M.; TATE, M.E. and OADES, J.M. Studies on non-wetting sands. I. The role of intrinsic particulate organic matter in the development of water-repellency in non-wetting sands. *En: Australian Journal Of Soil Research. Vol. 33 (1995); p.253-263.*
- GIOVENNINI, G. and LUCCHESI, S. Differential thermal analysis and infrared investigations on soil hydrophobic substances. *En: Soil Science. Vol. 137 (1984); p.457-463.*
- JARAMILLO, J.D.F. *et al.* Extracción de sustancias hidrofóbicas de Andisoles repelentes al agua del oriente antioqueño, con solventes polares. *En: Revista Facultad Nacional de Agronomía, Medellín. Vol. 50, No. 2 (1997); p.19-43.*
- _____. Efecto de la extracción con solventes orgánicos en Andisoles repelentes al agua de Antioquia. *En: Revista ICNE. Vol. 6, No. 1 (1996); p.65-78.*
- _____. Relación entre la acumulación de acículas (litter) de *Pinus patula* y la hidrofobicidad en algunos Andisoles de Antioquia. Palmira. 1992. 95p. Tesis (Magister en Suelos y Agua). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias Agropecuarias.
- KONONOVA, M.M. Materia orgánica del suelo: su naturaleza, propiedades y métodos de investigación. Barcelona: Oikos-Tau, 1982. 365p.
- LI, C.Y. Soil fatty acids under Alder, Conifer, and mixed Alder-Conifer stands of coastal Oregon. *En: Soil Science. Vol. 125, No. 2 (1978); p.92-94.*
- LOBARTINI, J.C. and TAN, K.H. Differences in humic acids characteristics as determined by carbon-13 nuclear magnetic resonance, scanning electron microscopy and infrared analysis. *En: Journal of the American Society of Soil Science. Vol. 52 (1988), p.125-130.*
- MA'SHUM, M. *et al.* Extraction and characterization of water repellent materials from Australian soils. *En: Journal of Soil Science. Vol. 39 (1988); p.99-110.*
- MILLER, R.H. and WILKINSON, J.F. Nature of the organic coating on sand grains of non-wettable golf greens. *En: Journal of the American Society of Soil Science. Vol. 41 (1977); p.1203-1204.*
- PECSOK, R.L. y SHIELDS, L.D. Métodos modernos de análisis químicos. México: Limusa, 1973. 487p.
- PICCOLO, A. Characteristics of soil humic extracts obtained by some organic and inorganic solvents and purified by HCl-HF treatment. *En: Soil Science. Vol. 146, No. 6 (1988); p.418-426.*

RIVERO, C. y PAOLINI, J. Caracterización de la materia orgánica de tres suelos venezolanos. *En: Revista Facultad de Agronomía, Maracay*. Vol. 20 (1994); p.167-176.

ROBERTS, F.J. y CARBON, B.A. Waters repellence in sandy soils of south-western Australia. *En: Australian Journal of Soil Research*. Vol. 10 (1972); p.35-42.

SENESI, N.; TESTINI, C. and POLEMIO, M. Chemical and spectroscopic characterization of soil organic matter fractions isolated by sequential extraction procedure. *En: Journal of Soil Science*. Vol. 34 (1983); p.801-813.

SHOJI, S. Proposal on the separation of Melanic and Fulvic Andisols. ICOMAND, 1987. p.69-75 (Circular Letter No. 10).