

EL HUMUS DE SUELOS CUBANOS EN ECOSISTEMAS TROPICALES CONSERVADOS Y LA ENERGÍA

The Humus of Cuban Soils in Preserved Tropical Ecosystems and the Energy

Nelson Garcés^{1‡}, Alberto Hernández², Iosmel Caro¹ y Mayra Arteaga¹

RESUMEN

Por primera vez se aborda en un trabajo la temática del humus de los suelos de Cuba y el análisis de la energía que involucra la formación o descomposición de las macromoléculas de las sustancias húmicas. Se tomaron como referencia los estudios realizados en algunos países y los métodos empleados, pero el enfoque y parte de los cálculos matemáticos son originales en este estudio. Los suelos estudiados corresponden, en su conjunto, a los de mayor extensión en el país, siendo representativos de los tipos y subtipos más característicos. Para mostrar cómo pueden utilizarse datos ya obtenidos y publicados por otros autores, se realizaron cálculos energéticos a partir de estructuras moleculares propuestas en otros países. En el estudio se utilizaron conceptos básicos de la termodinámica y se propone una ecuación de la energía libre de estos sistemas. Se determinó la composición elemental de ácidos húmicos y fúlvicos de suelos cubanos y de sustancias húmicas obtenidas de vermicompost. Se determinaron parámetros cinéticos y calores de combustión-descomposición mediante las técnicas termogravimetría (TG), análisis térmico diferencial (ATD) y análisis térmico gravimétrico (ATG). Se aportan datos sobre los calores de combustión y formación de sustancias húmicas y se realizan cálculos preliminares de la energía libre de las mismas. También se muestra la posible secuencia de sustancias orgánicas que ingresan y egresan al ecosistema del suelo, las cuales pasan por el estado estacionario de degradación-reconstitución que tiene lugar en el humus de los suelos. La aplicación de la valoración termoquímica sobre la materia orgánica del suelo puede contribuir a la profundización en su conocimiento.

Palabras clave: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, termoquímica.

SUMMARY

For the first time, the topic of humus of Cuban soils and the analysis of the energy involved in the formation or decomposition of the macromolecules of humic substances was studied. Studies conducted in other countries and employed methods were taken as a reference, but the approach and part of the mathematical calculations are original. The soils studied are those of greatest extension in Cuba and are representative of the characteristic types and subtypes. In order to show how data obtained and published by other authors may be used, energy calculations were done starting from molecular structures proposed in other countries. In this study basic thermodynamic concepts were used and an equation of the free energy of these systems is proposed. The elemental composition of humic and fulvic acids of Cuban soils and of humic substances obtained from vermicompost was determined. Kinetic parameters and heat of combustion-decomposition were determined using thermogravimetric techniques (TG), differential thermal analysis (DTA), and gravimetric thermal analysis (GTA). Data on combustion heat and on the formation of humic substances are offered and preliminary calculations of its free energy are presented. The possible sequence of organic substances that enter and leave the soil ecosystem is shown; these pass through the stationary status of degradation-reconstitution that takes place in the humus of the soil. Application of thermochemical valuation may contribute to enrich knowledge of soil organic matter.

Index words: humic acids, fulvic acids, thermochemistry.

INTRODUCCIÓN

El contenido y tipo de materia orgánica de los suelos (MOS) es el resultado de los procesos edafogénicos y determina, en gran escala, la fertilidad de los mismos

¹ Universidad Agraria de la Habana. 32700 San José de las Lajas, La Habana, Cuba.

[‡] Autor responsable (nelsong2001@yahoo.com)

² Instituto Nacional de Ciencias Agrícolas. 32700 La Habana, Cuba.

(Kononova, 1966; Schnitzer y Khan, 1972). Sin embargo, los problemas de la formación de las sustancias húmicas, su composición y los mecanismos mediante los cuales influyen en la fertilidad no son bien conocidos. Algunos autores afirman que las sustancias húmicas se forman a partir de la alteración química y física o diagénesis de macromoléculas de origen vegetal, animal o microbiano; otros aseguran que su formación está ligada a la condensación de sustancias más simples (Stevenson, 1994; Sparks, 1995; Santos y Camargo, 1999). En ambos planteamientos no se esclarece el origen de la energía necesaria para sustentar estos procesos.

La humificación es un proceso espontáneo que se manifiesta en todos los suelos, en las aguas y en ecosistemas particulares que reúnen las condiciones apropiadas. Sin embargo, aunque el proceso es espontáneo, existen ecosistemas donde la humificación es casi imposible, tal es el caso de los desiertos, donde, al no existir sustancias orgánicas vegetales y animales que ingresen al sistema, una adecuada flora microbiana ni la cantidad de agua necesaria para facilitar los procesos biológicos, el proceso no tiene lugar.

De acuerdo con la termodinámica, si el proceso es espontáneo, puede serlo sólo si la energía libre del sistema disminuye. Resulta evidente que la magnitud de la energía libre de la MOS queda determinada por parámetros físicos, químicos, biológicos y el tiempo, los cuales se pueden representar de forma aproximada como sigue:

$$\Delta G \cong f(\text{SO}, \text{B}, \text{H}_2\text{O}, \text{M}^{n+}, \text{Mi}, \text{T}, \text{Es}, \text{t}) \quad (1)$$

donde: ΔG = energía libre del sistema; SO = sustancias orgánicas procedentes de sistemas biológicos; B = sistemas biológicos vivos (microorganismos y macrofauna degradadora); H_2O = agua en la cantidad necesaria; M^{n+} = metales, preferentemente Ca, Mg, Fe, Al; Mi = minerales secundarios; T = temperatura adecuada; Es = estructuración de la macromolécula; t = tiempo.

No se añadió en esta ocasión la presencia del O_2 y el CO_2 , ya que están presentes en cantidad suficiente hasta alturas de 5 a 6 km en la superficie del planeta, pero en condiciones más extremas pueden convertirse en factores limitantes para la función.

En los parámetros que aparecen en la función no se representan las interacciones entre ellos, las cuales son tan importantes como algunos de los mismos. Este es el caso de la estabilización de las sustancias orgánicas en

el proceso de humificación cuando interactúan con los iones metálicos presentes en la solución del suelo y con los minerales secundarios, con los cuales al establecer enlaces e interacciones de diferente naturaleza, alcanzan una estabilidad que permite que en el suelo se establezca un estado estacionario que impide la degradación sucesiva y rápida de cada uno de estos componentes si estuvieran separados, confiriendo al suelo el estatus con el que se identifica cada vez que se describe en sus propiedades físicas, químicas y biológicas.

La influencia de la MOS se valora como regla general indirectamente; las variables más usadas son el porcentaje de MO y C, la relación ácido húmico/ácido fúlvico (AH/AF), la relación C/N y, en algunos casos, la capacidad de absorción de la MO, como puede verse en la clasificación genética de los suelos desarrollada en diferentes países (Deckers *et al.*, 1999; Hernández *et al.*, 1999; Soil Survey Staff, 1999) en las que se tienen en cuenta descriptores cualitativos y cuantitativos con respecto a la MOS.

La aplicación a gran escala de la valoración termoquímica sobre la MOS (Tardy *et al.*, 1997; Dell'Abate *et al.*, 2003; De Lapp *et al.*, 2004; Siewert, 2004; Bauerfeldt *et al.*, 2005; López-Capel *et al.*, 2005) puede contribuir a una profundización en el conocimiento de los factores y conducir, a su vez, a un manejo más racional del suelo con el fin de lograr su conservación y mejoramiento ante las actuales tendencias a la degradación continua.

Las transformaciones de la parte orgánica del suelo tienen lugar fundamentalmente a consecuencia de varios factores. Una tendencia general para determinar la dirección de los procesos es considerar el virtual equilibrio con el medio ambiente. Desde el punto de vista termodinámico debe producirse una disminución de la energía libre y un aumento de la entropía, a la vez se observa la tendencia a igualar todos los tipos de potenciales. El potencial químico depende directamente de los potenciales de concentración y el potencial eléctrico. La formación del humus bajo determinadas condiciones está influida por el equilibrio relativo con el medio, por esa razón algunos procesos se desarrollan en dirección contraria si se les compara con la dirección evolutiva del sistema si estuviera aislado y constituido por sustancias puras. Por ejemplo, debido a que las reacciones de síntesis están acompañadas por reacciones de descomposición, es posible que algunas de ellas se desarrollen endotérmicamente con una disminución de la entropía, lo cual determinaría un aumento de la energía libre.

Frecuentemente, al estudiar las publicaciones de diferentes autores sobre las sustancias húmicas (Baldock y Skjemstad, 2000; Chip *et al.*, 2002; Piccolo, 2002; Wu *et al.*, 2002; Donisaa *et al.*, 2003; Canellas y Araujo, 2007) se encuentran muchos datos particulares que tratan de explicar pormenorizadamente algunas propiedades o características interesantes que ayudan a dibujar el cuadro representativo del objeto. Sin embargo, se pierde de vista que el proceso natural ocurre en condiciones en las cuales, entre el estado inicial y el estado final, decrece la energía libre y aumenta la entropía. Esto debe estar asegurado porque en procesos elementales predominan esas mismas variaciones de energía. En general, no se intenta interpretar los cambios que ocurren con un balance de energía.

A medida que aumenta la complejidad macromolecular, la entropía aumenta, no sólo porque en una sustancia compleja los átomos pueden vibrar desde sus posiciones de equilibrio y, como ocurre en los sólidos, este movimiento contribuye a aumentar el número de estados microscópicos posibles y con ello la entropía (Kireev, 1969). También ocurre que la capacidad de una molécula poliatómica para rotar alrededor de su centro de masa, contribuye a un aumento de la entropía en ese sistema. La contribución aumenta si la molécula se hace más compleja.

Por otra parte, la mayoría de las transformaciones en el suelo cumplen las leyes de los procesos reversibles, por ejemplo el intercambio iónico. Se ha demostrado que las especies que se intercambian no son las mismas en el tiempo y que la capacidad de los intercambiadores varía tanto en magnitud como en calidad, puesto que el sitio donde interaccionan no siempre es el mismo dado que ellos están transformándose continuamente. La idea es que, observados microscópicamente, parecen procesos reversibles, pero en realidad no lo son. Los elementos que componen el suelo progresan siempre hacia una evolución que pueden mejorarlo o degradarlo. Es por esto que el estudio de los suelos, desde el punto de vista termodinámico, es difícil y alcanza una importancia práctica fundamental.

En Cuba, los trabajos más completos sobre el humus de los suelos son los de Ortega (1982) y Garcés (1975). Ellos estudiaron los tipos de humus en los principales tipos de suelos de Cuba así como sus propiedades, lo cual permitió incorporar con mayor certeza la información de la calidad del humus de los suelos en la Clasificación genética de suelos de Cuba (Hernández *et al.*, 1999). Sin embargo, en aquella

ocasión no fue posible incorporar parámetros energéticos en el estudio. Este trabajo versa sobre aspectos termodinámicos de las reacciones e interacciones químicas, y tiene por objeto la particularización de los procesos que ocurren en el suelo como una aproximación a la relación que éstos sostienen con la energía de la MO y el humus de los suelos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se procesaron muestras de suelos cubanos: ferralítico rojo típico, húmico calcimórfico típico carbonatado, pardo mullido carbonatado medianamente lavado, pardo mullido sin carbonatos, Vertisol pélico típico sin carbonatos, bajo pastos, Vertisol mullido sin carbonatos, bajo bosque (éste con alrededor de 500 años de conservación) y Rendzina roja carbonatada y lítica [según la clasificación de Hernández *et al.* (1999)], en zonas caracterizadas por el Instituto de Suelos (1973) y Hernández *et al.* (1973). Los suelos fueron procesados según: tomados a profundidad 0-20 cm, secados al aire, librados de residuos vegetales, molidos y tamizados a 0.2 mm. También se estudiaron muestras de vermicompost de estiércol vacuno, procesado por la lombriz roja californiana (*Eisenia foetida*) la cual se cultivó en canaletas de hormigón durante al menos tres meses y procesados igual que los suelos.

Los suelos referidos a la clasificación del World Reference Base (Deckers *et al.*, 1999) es la siguiente:

Ferralítico rojo típico éutrico (FRt) - Ferralsol ródico
 Húmico calcimórfico típico carbonatado (HCt) - Feozem calcárico
 Pardo mullido medianamente lavado (Pmcl) - Cambisol mólico, calcárico
 Pardo mullido sin carbonatos (PmsC) - Cambisol mólico, éutrico
 Vertisol pélico típico (pastos) (VPt) - Vertisol pélico, éutrico
 Vertisol pélico mullido (bosques) (VPm) - Vertisol pélico, grúmico, éutrico
 Rendzina roja carbonatada y lítica (RRcl) - Leptosol lítico, réndzico

Las sustancias húmicas (SH) se extrajeron y fraccionaron utilizando el método de Kononova y Belchikova, (Kaúrichev *et al.*, 1986) tratando los ácidos húmicos (AH) posteriormente con solución de ácidos HF y HCl para liberarlos de residuos minerales siendo

finalmente dializados y liofilizados. Los ácidos fúlvicos (AF) se trataron mediante una resina XAD8, lavados con los ácidos citados antes, desorbidos con NaOH 0.1 M, dializados y finalmente liofilizados. La composición elemental de los ácidos húmicos y ácidos fúlvicos se determinó mediante un equipo Perkin Elmer 2400 (CHNS) Elemental Analyzer, gracias a lo cual fue posible calcular el oxígeno por diferencia con respecto a la muestra libre de cenizas, la cual es inferior al 1%.

Los datos derivatográficos de termogravimetría, análisis térmico diferencial y térmico gravimétrico (TG, ATD, ATG) se determinaron mediante un equipo Derivatograph Q-1500 D en corriente de aire con autoreferencia, sensibilidad 200 mg, ATD a 250 iV, ATG a 500 iV, temperatura máxima de calentamiento 1000 °C, velocidad de calentamiento 10 °C min⁻¹.

Los métodos empleados para el cálculo de las energías fueron: para el calor de formación, el de la composición elemental de Orlov (1995); para el calor de combustión, el método de Aliev (1970); para otra variante del calor de combustión, la fórmula de Frost (Orlov, 1995) para la determinación del calor de combustión indirectamente al hacer reaccionar las sustancias húmicas con el dicromato de potasio en medio ácido, el procedimiento de Tiurin (1937) y, por último, para comprobar el rango en que se encuentran los calores de combustión, la aplicación de la ecuación de Konovalov (Orlov, 1995). Una vez realizados los cálculos de la cinética de reacción mediante la metodología de Turner y Schnitzer (1962) y Chernikov y Konchits (1978) se completó el cálculo de la entropía del sistema aplicando ajuste a las ecuaciones del método del estado de transición o del complejo activado (Kireev, 1969). Se utilizó también, como referencia para aplicar los cálculos a una estructura molecular propuesta, en el trabajo de Schulten y Schnitzer (1997).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Composición Elemental

La composición elemental determinada para las sustancias húmicas de los suelos cubanos estudiados aparece en el Cuadro 1.

En todos los casos, el contenido de oxígeno es superior en los AF respecto de los AH y, a su vez, el contenido de carbono es mayor en los AH. Con respecto a los suelos, excepto en el caso del VPM bajo bosque, las masas moleculares que se derivan de la fórmula de la celda elemental son inferiores a las reportadas para suelos de regiones templadas (Orlov, 1995; Piccolo, 2002). Esto denota un estado inferior de estructuración de las macromoléculas, quizás debido al clima húmedo y caliente.

En el Cuadro 2 aparecen los datos del análisis térmico de las muestras de los AH de suelos de Cuba. Puede observarse que los AH presentan altas temperaturas de combustión, lo que indica una estabilidad relativamente elevada, la cual puede estar asociada a su anterior estado dentro del suelo donde altos contenidos de calcio, magnesio, hierro, aluminio y también las arcillas presentes pueden haber influido (Schulten y Leinweber, 1993). Puesto que en un clima tropical, la mineralización es más elevada que en un clima templado y, por ende, el ingreso de residuos al suelo también es más acentuado, se debe suponer que las sustancias que humifican y permanecen en el suelo deben ser más estables en estas condiciones. En todos los casos puede apreciarse que la mayor cantidad de masa de estas sustancias corresponde, para cada suelo, a la parte central que se destruye a temperatura más elevada (Marbot y Garcés, 1998), lo que puede explicar

Cuadro 1. Composición elemental (g 100 g⁻¹) y fórmula de la celda elemental de sustancias húmicas de suelos de Cuba.

Suelo (0 a 20 cm)	Ácidos húmicos					Ácidos fúlvicos				
	C	H	N	O	Fórmula empírica	C	H	N	O	Fórmula empírica
FRt	49.6	5.2	3.8	41.4	C ₄₁ H ₅₂ O ₂₆ N ₃	43.9	5.4	2.4	48.3	C ₃₇ H ₅₄ O ₃₀ N ₂
Pmcl	50.3	4.4	3.9	41.5	C ₄₂ H ₄₄ O ₂₆ N ₃	38.5	4.6	5.5	51.5	C ₂₆ H ₃₂ O ₃₅ N ₂
PmsC	46.5	3.8	4.5	45.2	C ₃₉ H ₃₈ O ₂₈ N ₃	30.8	4.5	4.7	60	C ₂₆ H ₄₅ O ₃₇ N ₃
HCt	49.3	3.5	4.9	42.3	C ₃₁ H ₂₆ O ₂₀ N ₃	34.7	5.2	5	55.2	C ₂₉ H ₄₂ O ₃₄ N ₄
VPt pastos	44.6	2.4	2.1	51.1	C ₃₇ H ₂₄ O ₃₂ N ₂	35.5	4.5	5.7	54.2	C ₂₂ H ₂₄ O ₄₀ N ₄
VPm (bosque)	48.1	4.3	3.4	44.2	C ₄₀ H ₄₃ O ₂₈ N ₂	32.6	4.8	12.1	50.5	C ₂₁ H ₃₂ O ₃₈ N ₅
RRcl	47.1	4.74	2.52	45.61	C ₃₉ H ₄₇ O ₂₉ N ₂	nd	nd	nd	nd	nd

nd = no determinado.

Cuadro 2. Parámetros cinéticos y termodinámicos de ácidos húmicos de suelos de Cuba.

Suelo	Reacción	Experimental			Calculado					Proceso
		$\Delta\omega/\Delta T^\dagger$	$T_M^\ddagger$	$\Delta T^\S$	$Ea^{*\ddagger}$	$k_O^\#$	$K^{\dagger\dagger}$	$\omega_O^{\ddagger\dagger}$	$\Delta S^{*\S\S}$	
		mg °K ⁻¹	- °K	-	kJ mol ⁻¹	s		mg	J °K ⁻¹ mol ⁻¹	
FRt	1	0.24	358	53	47.1	1.98E+08	0.442	5.44	44	Eliminación agua y enlaces débiles
0 a 20 cm	2	0.41	563	58	106.3	1.74E+11	0.403	10.17	154	Eliminación periferia
	3	0.48	663	173	149.4	6.60E+04	0.135	35.49	66	Eliminación parte central
Pmcl	1	0.4	513	101	50.7	2.04E+06	0.232	17.25	-30	Eliminación agua y enlaces débiles
0 a 20 cm	2	0.61	683	101	89.9	1.02E+08	0.232	26.31	33	Eliminación parte central
PmsC	1	0.35	368	52	50.7	4.26E+08	0.45	7.78	56	Eliminación agua y enlaces débiles
0 a 20 cm	2	0.3	573	155	41.2	5.16E+04	0.1581	19.87	-88	Eliminación periferia
	3	0.44	768	170	67.5	3.24E+05	0.138	31.97	-59	Eliminación parte central
HCt	1	0.33	343	53	45.2	1.02E+07	0.442	7.48	20	Eliminación agua y enlaces débiles
0 a 20 cm	2	0.29	553	114	52.2	1.02E+06	0.205	14.13	-41	Eliminación periferia

$^\dagger\Delta\omega/\Delta T$ = variación de la masa de reacción con el cambio de temperatura a $1/2$ de T_M ; $^\ddagger T_M$ = temperatura del máximo de reacción; $^\S\Delta T$ = incremento de temperatura en el exoeffecto a $1/2$ de T_M ; $^*Ea^*$ = energía de activación; $^\#k_O$ = constante específica de velocidad; $^{\dagger\dagger}K$ = constante general de velocidad; $^{\ddagger\dagger}\omega_O$ = masa transformada en la combustión; $^{\S\S}\Delta S^*$ = entropía de activación del proceso.

por qué en estas condiciones esas sustancias húmicas son muy estables.

Termoquímica

La entropía de reacción de cada proceso termoquímico cambia en función de dos factores: la temperatura del máximo y la energía de activación. Puede observarse en el Cuadro 2 que, en general, cuando la energía de activación es inferior a 60 kJ mol⁻¹ se obtiene una entropía de activación positiva a esas temperaturas. Este factor puede provocar que, a muy altas temperaturas (cosa que no ocurre en la naturaleza), los procesos dejen de ser espontáneos; sin embargo, con los altos valores negativos de los calores de combustión o de formación de las sustancias húmicas se asegura que éstos lo sean, ya que tienen una energía libre negativa como se ve más adelante.

El cálculo de la entropía se basó en el uso de la ecuación que se presenta, obtenida de la ecuación de Arrhenius que versa sobre el efecto de la temperatura y la energía de activación sobre la k de la velocidad de la reacción:

$$k = PZ e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (2)$$

Según Kireev (1969):

$$PZ = \frac{RT}{Noh} e^{\frac{\Delta S^\oplus}{R}} \quad (3)$$

es decir, la estructura de la molécula y la probabilidad de choques efectivos para la reacción están determinadas por la entropía del sistema y la temperatura.

Sustituyendo (3) en (2):

$$k_O = \frac{RT}{Noh} e^{\frac{\Delta S^\oplus}{R}} \cdot e^{-\frac{Ea^\oplus}{RT}}$$

donde: k_O es la constante específica de velocidad.

Despejando la entropía queda, finalmente:

$$\Delta S^\oplus = R \ln k_O - R \ln \frac{RT}{Noh} + \frac{\Delta E_a^\oplus}{T} \quad (4)$$

donde: $\Delta S^\oplus$ = entropía de activación; R = constante de los gases; T = temperatura; No = número de Avogadro; h = constante de Planck; k_O = constante específica de velocidad de cada proceso de combustión; $\Delta E_a^\oplus$ = energía de activación; $\ln$ = logaritmos neperianos.

Mediante la metodología de Turner y Schnitzer (1962) y de Chernikov y Kasatirov (1977) se calcularon, a partir de los datos termoquímicos, los parámetros que aparecen en el Cuadro 2. La entropía se calculó mediante la Ecuación 4.

La variación de entalpía de un proceso químico puede representarse por:

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V = Q_p \quad (5)$$

donde: ΔE = variación de energía interna; P = presión; ΔV = variación del volumen; Q_p = calor evolucionado a presión (P) constante.

Es decir, es la sumatoria de la variación de energía interna más el producto de la presión por la variación de volumen en sistemas en los que no estén presentes las variaciones de volumen por no existir gases evolucionando y donde la presión sea pequeña, por ejemplo, muy cercana a la presión atmosférica, el término $P\Delta V$ en un proceso de formación de gases.

$$P\Delta V = \Delta n R T_m \quad (6)$$

donde: Δn = variación en los moles; R = constante de los gases; T_m = temperatura del efecto térmico.

Dado que el cálculo realizado en el Cuadro 2 se refirió a un mol de sustancia, entonces puede determinarse $P\Delta V$ mediante $R T_m$, obteniéndose que la variación energética fluctúa de 2 a 6 kJ mol⁻¹.

Ésta es la razón por la cual normalmente se desprecia el término $P\Delta V$, sobre todo si las transformaciones químicas tienen lugar en fase líquida o sólida del suelo, de forma que se cumple que:

$$\Delta H = \Delta E + RT_m = Q_p \quad (7)$$

En el Cuadro 3, para calcular ΔG , se consideró este dato. La relación que se plantea entre ΔE (variación de energía interna) y la energía de activación viene dada porque según Kireev (1969)

$$\Delta E a^{\otimes} = \Delta E + RT$$

es decir, la variación de la energía de activación es igual a la variación de energía interna más RT . Entonces, de acuerdo con los datos del Cuadro 2, la energía de activación varía entre 40 y 150 kJ mol⁻¹, valores superiores a las magnitudes de RT mencionadas, razón por la cual se puede despreciar este término, quedando $\Delta E = \Delta E a^{\otimes}$ (8)

Esto permite calcular aproximadamente ΔG a partir de los datos representados en el Cuadro 2 para cada reacción de combustión, aplicando:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (9)$$

Las magnitudes energéticas de ΔG calculadas se representan detallando cada proceso que tiene lugar en la pirólisis de la sustancia; como puede apreciarse, la parte central o parte aromática condensada del AH que

presenta la mayor energía libre es la del suelo FRt, suelo muy evolucionado. Al sumar para cada suelo los efectos exotérmicos que tienen lugar durante el proceso, de forma que permita conocer el total de energía evolucionada, se encuentra que el mayor valor corresponde de nuevo al suelo FRt, estableciéndose el orden: FRt > Pmcl > VPt > HCt; es decir, los suelos con mayor contenido de hierro, aluminio y calcio (Ortega, 1982) son los que presentan el mayor contenido energético. Sin embargo, en suelo PmsC presenta una pequeña energía libre total positiva, lo que implica que debe producirse un proceso de acoplamiento de reacciones para que ella pueda tener lugar.

Cálculo Energético a Partir de una Estructura Molecular

Pueden, por otra parte, calcularse de forma aproximada los calores de formación a partir de los datos de la estructura de la molécula, determinando todos los tipos de enlaces formados. El error que se comete puede llegar a ser de 4 a 9 kJ (Savich, 1972); sin embargo, cuando existe imposibilidad de usar un método adecuado de aislamiento, purificación y determinación, puede recurrirse a tales cálculos. Para poder hacer estos

Cuadro 3. Cálculo de la energía libre en los de ácidos húmicos de suelos de Cuba.

Suelo	Reacción	ΔG	Proceso de eliminación
kJ mol ⁻¹			
FRt 0 a 20 cm	1	34.3	Agua y enlaces débiles
	2	-197.5	Periferia
	3	-198.2	Parte central
	Total	-361.5	
Pmcl 0 a 20 cm	1	-39.6	Periferia
	2	-118.1	Parte central
	Total	-157.7	
PmsC 0 a 20 cm	1	33.0	Agua y enlaces débiles
	2	4.7	Periferia
	3	-28.2	Parte central
	Total	9.5	
HCt 0 a 20 cm	1	41.2	Agua y enlaces débiles
	2	-34.3	Periferia
	3	-109.5	Parte central
	Total	-102.6	
VPt 0 a 20 cm	1	37.8	Agua y enlaces débiles
	2	-8.0	Periferia
	3	-170.9	Parte central
	Total	-141.1	

cálculos, es necesario disponer de datos sobre las energías de los enlaces que desaparecen o se forman, así como el cálculo realizado para una parte de esa macromolécula.

En la Figura 1 aparece un modelo de macromolécula desarrollada por Schulten y Schnitzer (1997), el cual da la posibilidad de aplicar el cálculo de calores de formación aproximados a una pequeña parte de ese modelo macromolecular obtenida mediante ionización suave, espectrometría de masas de los fragmentos y el procesamiento computacional de éstos hasta alcanzar posibles modelos de la estructura general al establecer como condición la menor energía potencial y la agrupación estérica más conveniente para ésta (Schulten y Schnitzer, 1997). Aquí se muestra la representación de la macromolécula húmica, donde pueden verse cadenas alifáticas enlazadas con algunas estructuras aromáticas sustituidas por varios tipos de grupos funcionales oxigenados. Con las líneas se señala el lugar donde se efectuará un corte ideal, a efecto de tener un límite de la estructura que se considerará para el cálculo del calor de formación y de la energía libre. Se hace uso de las energías de los enlaces químicos para el cálculo. La estructura separada del esquema general se muestra en la Figura 2.

1. Energía gastada para disponer de los átomos necesarios:

$$C = 40 \text{ mol} \cdot 523 \text{ kJ mol}^{-1} = 20920 \text{ kJ}$$

$$H = 40/2 \text{ mol} \cdot 431.79 \text{ kJ mol}^{-1} = 8635.8 \text{ kJ}$$

$$N = \frac{1}{2} \text{ mol} \cdot 711.28 \text{ kJ mol}^{-1} = 355.64 \text{ kJ}$$

$$O = 18/2 \text{ mol} \cdot 493.71 \text{ kJ mol}^{-1} = 4443.39 \text{ kJ}$$

$$\text{Total} = 34354.83 \text{ kJ}$$

2. Energía cedida en la estructuración de los enlaces de la molécula:

$$O-H = 7 \text{ mol} \cdot 275.73 \text{ kJ mol}^{-1} = -1930.11 \text{ kJ}$$

$$C-N = 3 \text{ mol} \cdot 275.73 \text{ kJ mol}^{-1} = -827.19 \text{ kJ}$$

$$C-H = 30 \text{ mol} \cdot 412.96 \text{ kJ mol}^{-1} = -12388.8 \text{ kJ}$$

$$C-H \text{ benceno} = 3 \text{ mol} \cdot 421.33 \text{ kJ mol}^{-1} = -1263.99 \text{ kJ}$$

$$C-C = 15 \text{ mol} \cdot 350.62 \text{ kJ mol}^{-1} = -5259.3 \text{ kJ}$$

$$C-C \text{ aromáticos} = 23 \text{ mol} \cdot 587.85 \text{ kJ mol}^{-1} = -13520.55 \text{ kJ}$$

$$C-O \text{ alcohol} = 7 \text{ mol} \cdot 705.84 \text{ kJ mol}^{-1} = -4940.88 \text{ kJ}$$

$$C=O = 9 \text{ mol} \cdot 799.14 \text{ kJ mol}^{-1} = -7192.26 \text{ kJ}$$

$$COOH \text{ resonancia} = 4 \text{ mol} \cdot 117.15 \text{ kJ mol}^{-1} = -468.6 \text{ kJ}$$

$$\text{Éter} = 2 \text{ mol} \cdot 705.84 \text{ kJ mol}^{-1} = -1411.68 \text{ kJ}$$

$$\text{Éster} = 1 \text{ mol} \cdot 100.42 \text{ kJ mol}^{-1} = -100.42 \text{ kJ}$$

$$\text{Aromaticidad benceno} = 2 \text{ mol} \cdot 159.99 \text{ kJ mol}^{-1} = -319.98 \text{ kJ}$$

$$\text{Aromaticidad naftaleno} = 1 \text{ mol} \cdot 313.80 \text{ kJ mol}^{-1} = -313.80 \text{ kJ}$$

$$\text{Total} = -49937.56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{El balance total ofrece} &= \text{Energía gastada} - \text{Energía de formación} \\ &= 34354.83 - 49937.56 = \\ &= -15582.73 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

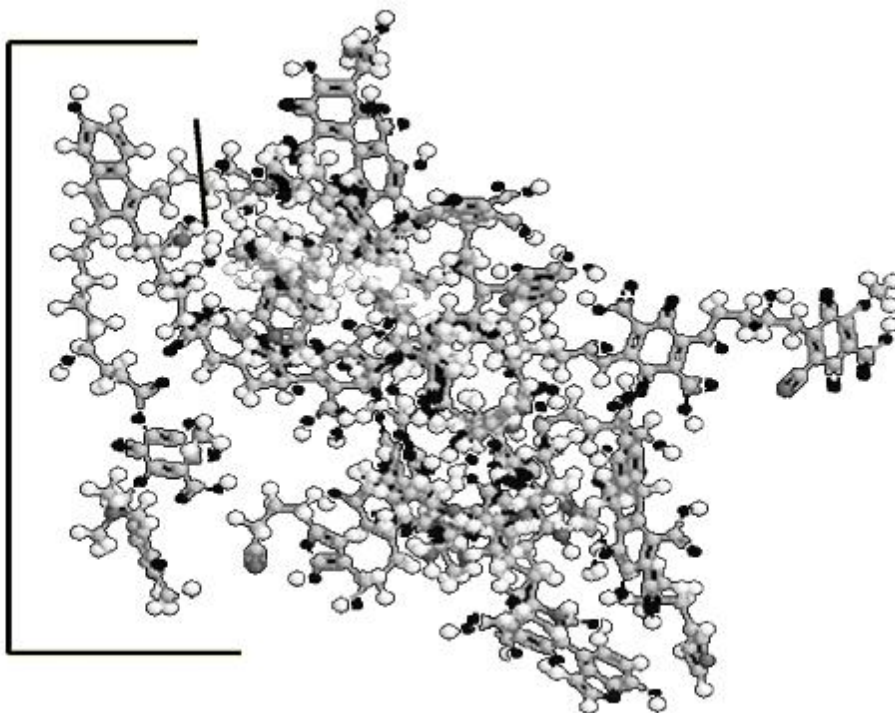


Figura 1. Representación un modelo estructural de molécula húmica ampliada.

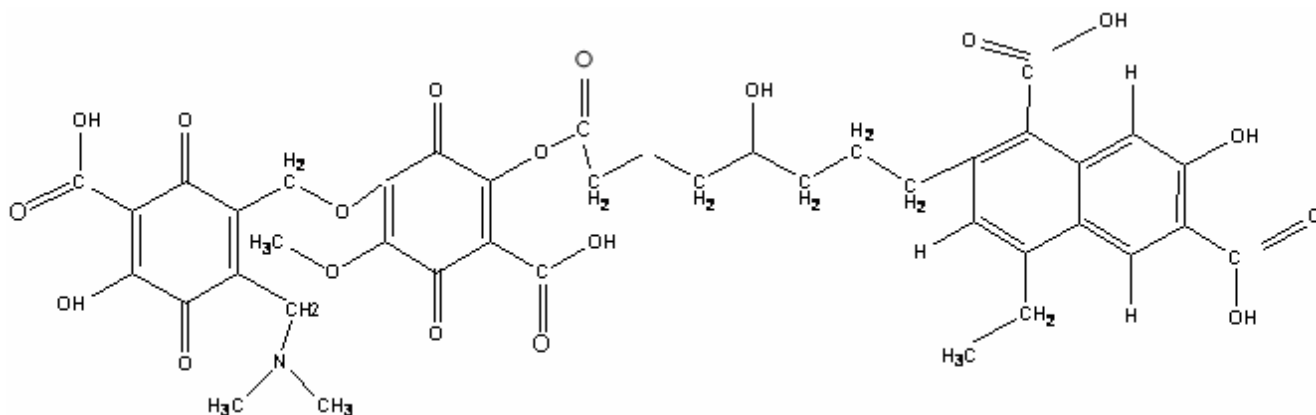


Figura 2. Representación de la fracción molecular seleccionada.

La energía calculada corresponde a una fracción de la macromolécula, cuya masa molar es 838 Da y fórmula $C_{40}H_{40}N_1O_{19}$, lo cual significa que en promedio se aportan -18.60 kJ g^{-1} .

La macromolécula de la Figura 1 tiene una masa molar de 7753 Da y fórmula $C_{349}H_{401}N_{26}O_{173}S$; esta masa está en el rango de la reportada a los AF o los AH de reciente formación, si se utiliza la masa molar y la energía media evolucionada en forma de calor de formación, se tiene que esta macromolécula puede realizar un aporte como calor de formación de:

$$-18,60 \text{ kJ g}^{-1} * 7753 \text{ g mol}^{-1} = -144\,205.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A continuación, suponiendo que se cumple la ecuación de Aliev (1970)

$$Q = \{ 90 [C] + 34.4 [H] - 50 (0.84 [O] - 4 [N]) \} \quad (10)$$

$$4,184 \text{ J g}^{-1}$$

se calculará el calor de combustión de la fracción molecular seleccionada para este trabajo, el cual resultó ser de $-23\,321.62 \text{ J g}^{-1}$. Por lo tanto, a 25°C , como el proceso es inverso, es decir, de estructuración de la molécula

$$\Delta S = Q_p / T = 23\,321.62 \text{ J g}^{-1} / 298^\circ\text{K} = 78.26 \text{ J g}^{-1}^\circ\text{K}^{-1}$$

Como un mol de esta sustancia tiene una masa de 838 Da

$$\Delta S = 78.26 \text{ J g}^{-1}^\circ\text{K}^{-1} * 838 \text{ g mol}^{-1} = 65\,581.88 \text{ J mol}^{-1}^\circ\text{K}^{-1} = 65.58 \text{ kJ mol}^{-1}^\circ\text{K}^{-1}$$

Entonces puede ahora calcularse la energía libre de esta sustancia mediante la Ecuación 9:

$$\Delta G = -15\,582.73 \text{ kJ mol}^{-1} - (298 \text{ K} * 65.58 \text{ kJ mol}^{-1}^\circ\text{K}^{-1})$$

$$\Delta G = -35\,125.57 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Es decir, el proceso de formación de la fracción seleccionada de la molécula es termodinámicamente espontáneo. Los microorganismos, acoplando su actividad de biosíntesis con el consumo de parte de las

sustancias orgánicas que ingresan al suelo, aportan la mayor parte de la energía para facilitar la formación de las sustancias húmicas, por eso se dice que en la naturaleza el proceso es espontáneo.

Si, como consecuencia de la estructuración espacial de esa fracción, se cede una cantidad importante de energía al medio en forma de calor, la estructura alcanzada se estabiliza ante el ataque de agentes exteriores puesto que descomponerla implica aportar energías equivalentes aun a través de sistemas enzimáticos, los cuales, al ser específicos de un sistema vivo no pueden actuar con la eficiencia que exhiben en sus sustratos naturales, en la descomposición o transformación de estas sustancias que proceden de especies vegetales, animales y microorganismos diversos. Por otra parte, si la macromolécula alcanza una configuración espacial aún más compacta, la estabilidad por distribución espacial aumenta, se vincula mediante distintos tipos de enlaces a los metales o a la fase sólida del suelo, entonces, la estabilización aumenta más y el proceso de mineralización se prolonga hasta por cientos e incluso miles de años. El proceso descrito, que debe aproximarse a lo que ocurre en el suelo, debe dar lugar a una estabilización por cesión de energía que no puede calcularse completamente, debido a la cantidad de parámetros que deben considerarse; la sumatoria total deberá ofrecer un balance de energía libre negativa de una magnitud elevada.

En el Cuadro 4 aparecen los calores de combustión de las sustancias húmicas de algunos suelos de Cuba y en el Cuadro 5 se muestran los calores de combustión de sustancias húmicas obtenidas de vermicompost. Comparando ambos cuadros se ponen de manifiesto las marcadas diferencias que existen entre el humus de los

suelos y el humus de un compost. El humus del vermicompost, dado que no ha alcanzado la estabilización química ni la física con menor proporción de enlaces intramacromoleculares adecuadamente estructurados, condiciona que posea una menor energía de combustión.

En las sustancias húmicas de los suelos se observa que, en todos los casos, los mayores calores de combustión los poseen los AH con respecto a los AF, lo que indica que las estructuras de las macromoléculas, además de tener mayor masa molar (Garcés, 1993), tienen mayor complejidad estructural. Los mayores valores de los calores de combustión son los de los AH de los suelos FRt, el Pmcl y la RRcl, mientras que para los AF son los suelos FRt y el HCt.

Orlov (1995) reporta que en suelos de países templados de Europa los calores de combustión de los AH varían entre 18 000 y 22 000 J g⁻¹ y de los AF varían entre 6 000 y 12 000 J g⁻¹; de acuerdo con esto, una parte de las sustancias húmicas del presente trabajo están en el intervalo superior de estas magnitudes.

En el Cuadro 6 se aplicó el procesamiento de Tiurin basado en la combustión de la MO con dicromato de potasio, conociendo que 1 cm³ de solución 0.1 N de dicromato de potasio evoluciona de 21.7 a 22.6 J de energía.

Observando los datos, puede apreciarse que la MO de la RRcl posee la mayor energía de combustión de los AH, del total de la MO, la no hidrolizable, la extraída y también el mayor calor de reacción por el desplazamiento de la MO fuera del suelo. Estos parámetros permiten conocer las condiciones

energéticas que caracterizan a la MO de estos suelos y diferenciarlos entre sí. Se puede, además, predecir cómo debemos tratarlos en el laboratorio para procesar la MO a fin de estudiarla y, a su vez, cómo se puede afectar o conservar al realizar labores agrícolas, puesto que algunas son más lábiles que otras.

En los casos resueltos antes se mostraron dos vías por las que puede alcanzarse este objetivo, el cual puede resultar extremadamente importante para predecir la estabilidad y el comportamiento de las sustancias húmicas a partir de sus parámetros energéticos, ante factores adversos del medio ambiente o de la actividad antrópica.

Movimiento de Materia y Energía en la Materia Orgánica del Suelo

La interpretación del proceso general de evolución de la energía en el sistema de la vida, las sustancias orgánicas y el humus a partir de la Ecuación 1 se presenta en la Figura 3.

Puede apreciarse que el estado energético de los componentes orgánicos de la vida son superiores a cualquier otro estado de la MO en el suelo; inmediatamente después con un contenido energético inferior se encuentra el humus y más abajo los componentes de la degradación de sustancias orgánicas desde la vida o desde el humus. Es decir, desde una cualidad se pasa a otra, que contiene elementos de la anterior pero que es distinta, asegurando siempre la nueva vida y la recirculación de sustancias y energía. Así, es más complejo el proceso de creación de la MO del suelo que la simple integración, reagrupamiento, reestructuración e interacción de los componentes

Cuadro 4. Calores de combustión de sustancias húmicas de suelos cubanos calculados a partir de la composición elemental.

Suelos [†]	Ácidos húmicos	Ácidos fúlvicos
	- - - - - J g ⁻¹ - - - - -	
FRt	-20 865	-15 107
Pmcl	-20 090	-9 919
PmsC	-17 45	-12 276
HCt	-14 411	-14 338
VPt pasto ^s	-11 854	-8 057
VPm bosque	-18 005	-10 020
RRcl	-18 028	nd

Calculados por el método de Aliev (1970) Ecuación 10 con los datos del Cuadro 1. [†]Suelos = FRt = Ferralítico rojo típico éutrico; Pmcl = Pardo mullido medianamente lavado; PmsC = Pardo mullido sin carbonatos; HCt = Húmico calcimórfico típico carbonatado; VPt = Vertisol pélico típico (pastos); VPm = Vertisol pélico mullido; RRcl = Rendzina roja carbonatado y lítica.

Cuadro 5. Valores de calores de combustión calculados a partir del análisis de composición elemental de ácidos húmicos (AH) y ácidos fúlvicos (AF) presentes en el extracto de sustancias húmicas (SH) obtenido a partir de vermicompost de estiércol vacuno (Caro y Garcés, 2005).

Muestra [†]	C	H	O	N	Calor de combustión (Q)
	- - - - - % - - - - -				J g ⁻¹
AHM	46.6	4.7	42.4	3.9	-3290
AHB	43.9	4.7	44.2	2.7	-2729
AFM1	37.2	4.5	48.7	6.5	-2683
AFB1	35.3	4.8	51.2	5.2	-2514
AFM2	41.5	5.3	45.4	5.5	-3041
AFB2	40.3	5.4	47.5	4.3	-2605

Cuadro 6. Calores de combustión y de reacción de la materia orgánica (MO) de suelos de Cuba.

Parámetro	Magnitud del parámetro para los suelos			
	FRT [†]	PmsC [‡]	HCt [§]	RRc [¶]
Calor de combustión de los ácidos húmicos a partir de su acidez (kJ g ⁻¹ de ácido)	-13.6	-13.4	-13	-13
Calor de combustión de la MO de los suelos (kJ 100 g ⁻¹)	-66.9	-47.7	-53.6	-132.6
Calor de combustión del resto no hidrolizable (kJ 100 g ⁻¹ suelo)	-31.8	-23.9	-26.8	-69.9
Calor de combustión de la MO desplazada (kJ 100 g ⁻¹ suelo)	-25.5	-18.4	-14.6	-38.9
Calor de reacción por el desplazamiento de la MO por el Na ₄ P ₂ O ₇ (kJ 100 g ⁻¹ suelo)	-9.6	-5.4	-12.1	-23.9

[†]FRT = Ferralítico rojo típico éutrico; [‡]PmsC = Pardo mullido sin carbonatos; [§]HCt = Húmico calcimórfico típico carbonatado; [¶]RRc = Rendzina roja carbonatado y lítica. Calculado por el método de Tiurin (1973).

orgánicos más simples con la participación de los microorganismos. Es necesario que los componentes se encuentren cerca o juntos, que la temperatura ambiental

(ingreso de energía) esté en el intervalo que permita una adecuada actividad biológica y que las reacciones puedan alcanzar una velocidad adecuada, que el tiempo

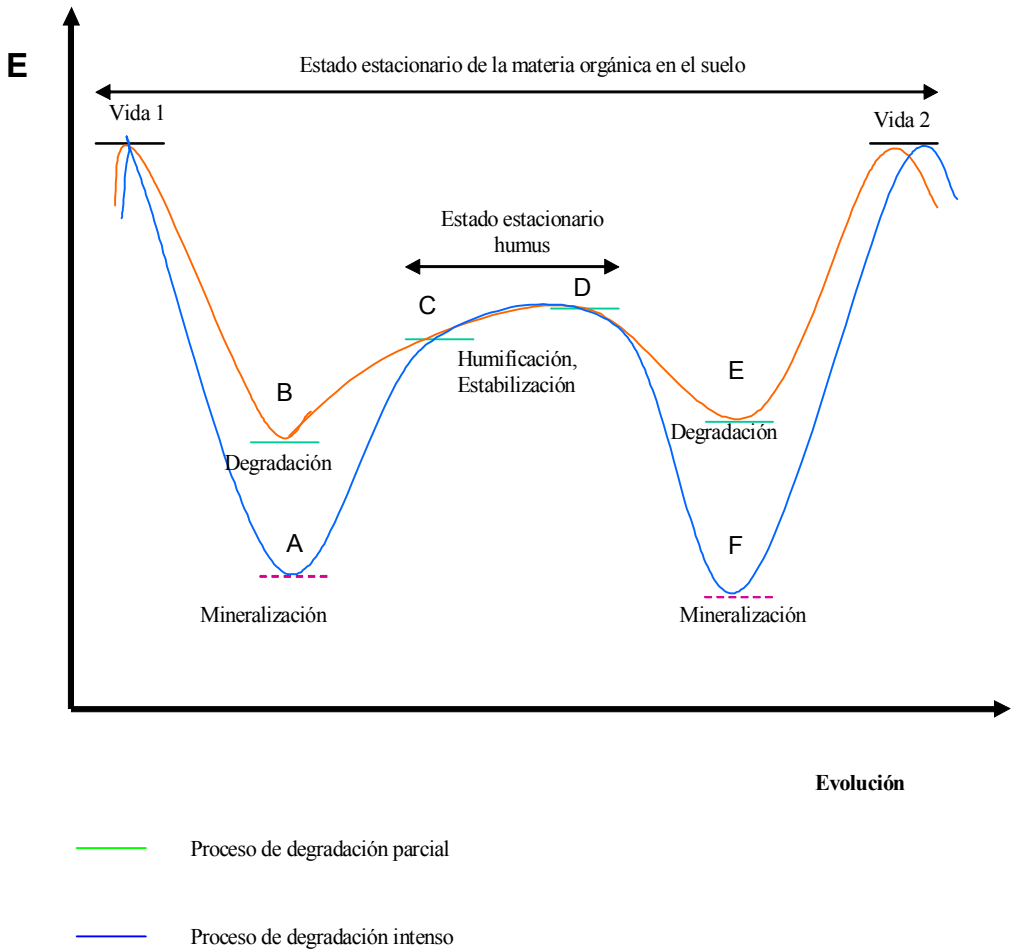


Figura 3. Esquema representativo de la idea de evolución de la energía (E) a lo largo del proceso: Vida-A (degradación a especies atómicas y moleculares sencillas), Vida-B (degradación a agrupaciones moleculares), B-C (reorganización-mezcla-estabilización de SH), C-D (semi-equilibrio, estructuración del complejo de sustancias húmicas), D-E (degradación parcial), E-F (mineralización), E-Vida (aporte de agrupaciones moleculares a la vida), F-Vida (aporte de estructuras atómicas y moleculares sencillas a la vida).

de vigencia de ese intervalo de temperaturas sea suficiente para la acumulación gradual de las nuevas estructuras y que en la naturaleza el ciclo se repita; es necesario que, además de la temperatura ambiental, haya radiación solar que pueda actuar y favorecer un transporte de electrones hacia las macromoléculas cercanas a la superficie (Polewsky *et al.*, 2005). También es imprescindible que la cantidad disponible de oxígeno no sea excesiva, pues así se evita la oxidación acelerada, cosa que ocurre al invertir el prisma del suelo y con el excesivo desmoronamiento de su estructura.

CONCLUSIONES

- Los ácidos húmicos de algunos suelos de Cuba poseen energías de combustión y entropías semejantes entre sí, y con sustancias húmicas de países con clima templado; algunos de ellos tienen energías inferiores, lo que puede ser interpretado como una mayor labilidad. Los ácidos fúlvicos, por su parte, presentan calores de combustión que superan, en algunos casos, a los reportados para países templados en Europa, lo que debe hacerlos más estables.
- Los suelos estudiados estaban dentro de ecosistemas conservados, no transformados por el cultivo, lo que hace suponer que en otras condiciones las magnitudes energéticas deben disminuir, facilitando su destrucción; una muestra de ello es la disminución del contenido de la materia orgánica en estos suelos con el laboreo continuado, según se reporta en Cuba y en casi todos los países del mundo.
- La complejidad de las determinaciones y cálculos energéticos del sistema materia orgánica y humus del suelo, lleva a tratar el problema de dos formas: macroscópicamente observando las tendencias del movimiento material de los componentes y su efecto sobre sistemas biológicos (plantas), tratando de representar las leyes del movimiento por una explicación aproximada de cómo debe comportarse y, a partir de ahí, describir los procedimientos para su manejo. La otra, abordando cada uno de los subsistemas con procedimientos de estudio macroscópico-microscópico, regulando parte de las variables que los afectan y llevándolos a condiciones estándar que permitan, entonces, conocer con mayor precisión su composición, estructura, propiedades y funciones; tratando luego de reconstruir el proceso inverso de las interacciones e influencias con el medio del cual procede; de esta forma, el conocimiento de estos sistemas alcanzaría un nivel más avanzado.

LITERATURA CITADA

- Aliev, S. A. 1970. Ecologia gumusoabrasovania v pochvah Azerbaidhzana, Isviestia A.N. Azerbaidhzana 5: 78-82.
- Baldock, J. A. and J. O. Skjemstad. 2000. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. *Org. Geochem.* 31: 697-710.
- Bauerfeldt, G. F., G. Arabilla, and E. C. da Silva. 2005. Evaluation of reaction thermochemistry using DFT calculating molecular properties: application to trans-HONO ($X^1 A'$) $\rightarrow$ HO($X^2 P$) + NO($X^2 P$). *J. Braz. Chem. Soc.* 12: 190-196.
- Canellas L. y G. Araujo. 2007. Humosfera. Tratado preliminar sobre química de las sustancias húmicas. UENF. Río de Janeiro, Brasil.
- Caro I. y N. Garcés. 2005. Propiedades químico-físicas de las sustancias húmicas obtenidas de vermicompost de estiércol vacuno. Monografías UNAH. <http://www.unah.edu.cu>. (Consulta: marzo 28, 2009).
- Chernikov, V. A. y V. A. Kasatirov. 1977. Derivatographic study of humic acids in soils of a solonetz complex. *Soviet Soil Sci.* 9: 231-236.
- Chernikov, V. H. y V. A. Konchits. 1978. Parámetros cinéticos de la pirólisis de los ácidos húmicos aislados por diferentes técnicas. *Timiriazev Sel's Akad* 3: 131-141.
- Chip, A., D. Rhue, M. Lena, and B. Reve. 2002. Heats of K/Ca and K/Pb exchange in two tropical soils as measured by flow calorimetry 1. *Soil Sci.* 167: 773-781.
- Deckers, J., O. Spaargaren y F. Nachtergaele. 1999. Base referencial mundial del recurso suelo. Informe sobre recursos naturales No. 84. FAO, ISRIC, SICS. Roma, Italia.
- DeLapp, R., E. Le Boeuf, and K. Bell. 2004. Thermodynamic properties of several soil- and sediment- derived natural organic materials. *Chemosphere* 54: 527-539.
- Dell'Abate, M. T., A. Benedetti, and P. C. Brookes. 2003. Hyphenated techniques of thermal analysis for characterisation of soil humic substances. *J. Separation Sci.* 26: 433-440.
- Donisaa, C., R. Mocanub, and E. Steinnes. 2003. Distribution of some major and minor elements between fulvic and humic acid fractions in natural soils. *Geoderma* 111: 75-84.
- Garcés, N. 1975a. Valoración agronómica de algunas características químico-físicas de sustancias húmicas de algunos tipos de suelos de Cuba. Publicación CENIC. Orbe. La Habana, Cuba.
- Garcés, N. 1993. Estabilidad térmica de las sustancias húmicas de los suelos. *Ciencias Agrícolas*. INCA. La Habana, Cuba.
- Hernández, A., A. Cárdenas, D. Bosch y A. Obregón. 1973. Estudio de los suelos de la región de Campo Florido. Serie Suelos No. 18. Academia. La Habana, Cuba.
- Hernández, A., J. M. Pérez, D. Bosch, L. Rivero, N. Garcés y L. Fernández. 1999. Nueva versión de clasificación genética de los suelos de Cuba. Instituto de Suelos, AGRINFOR. La Habana, Cuba.
- Instituto de Suelos. 1973. Génesis y clasificación de los suelos de Cuba. Ed. ACC. La Habana, Cuba.
- Káurichev, I. S., N. P. Panov, M. V. Stratonovich, J. P. Grachin, V. I. Savich, N. F. Ganzara y A. P. Merzhin. 1986. Prácticas de Edafología. MIR, Moscú, Rusia.
- Kireev, V. 1969. Curso de físico-química. Cártago. Buenos Aires, Argentina.

- Kononova, M. M. 1966. Soil organic matter. Pergamon Press. Oxford, UK.
- Lopez-Capel, E., S. P. Sohi, J. L. Gaunt, and D. A. C. Manning. 2005. Use of thermogravimetry-differential scanning calorimetry to characterize modelable soil organic matter fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69: 136-140.
- Marbot, R. y N. Garcés. 1998. Caracterización de las sustancias húmicas de suelos cubanos por PY-CG/EM. *Rev. Cubana de Química* 10: 255.
- Orlov, D. S. 1975. The determination of molecular mass, size and shapes of humic substances. *In: Metody Izucheniya Mineralogicheskogo i Organicheskogo Veshchestva Pochv.* Ashkhabad, TKM.
- Orlov, D. S. 1995. Humic substances of soils and general theory of humification. A. A. Balkema. Rotterdam, The Netherlands.
- Ortega, F. 1982. La materia orgánica de los suelos y el humus de los suelos de Cuba. Academia. La Habana, Cuba.
- Piccolo, A. 2002. The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Adv. Agron.* 75: 57-134.
- Polewsky, K., D. Salawinska, J. Salawinsky, and A. Pawlak. 2005. The effect of UV and visible light radiation on natural humic acids EPR spectral and kinetics studies. *Geoderma* 126: 291-299.
- Santos, G. A. y F. A. O. Camargo. 1999. Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Genesis. Porto Alegre, Brazil.
- Savich, V. I. 1972. Química física del humus. CENIC. La Habana, Cuba.
- Schnitzer, M. and M. Khan. 1972. Humic substances in the environment. Marcel Dekker. New York, NY, USA.
- Schulten, H.-R. and P. Leinweber. 1993. Influence of the mineral matrix on the formation and molecular composition of soil organic matter in a long-term, agricultural experiment. *Biogeochemistry* 22: 1-22.
- Schulten, H. R. and M. Schnitzer. 1997. Chemical model structures for soil organic matter and soils. *Soil Sci.* 162: 115-130.
- Siewert, C. 2004. Rapid screening of soil properties using thermogravimetry. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68: 1656-1661.
- Soil Survey Staff. 1999. Soil Taxonomy. US Department of Agriculture. Washington, DC, USA.
- Sparks, D. L. 1995. Environmental soil chemistry. Academic Press. San Diego, CA, USA.
- Stevenson, F. J. 1994. Humus chemistry: genesis-composition-reactions. New York, NY, USA.
- Tardy, Y., R. Schaul, et J. Duplay. 1997. Domaines de stabilité thermodynamiques des humus, de la microflore et des plantes. *C.R. Acad. Sci.* 4-II: 969-976.
- Tiurin, J. V. 1937. Organicheskoe veshchestvo pochv. Selshkozgiz. Leningrado, URSS.
- Turner, R. C. and M. Schnitzer. 1962. Thermogravimetry of organic matter of a podzol. *Soil Sci.* 93: 225-232.
- Wu, F. C., R. D. Evans, and P. J. Dillon. 2002. Fractionation and characterization of fulvic acid by immobilized metal ion affinity chromatography. *Analytica Chimica Acta* 452: 85-93.