

Diego F. Restrepo^{1*}, Angélica García Quintero^{1,2}, Enrique Combatt³

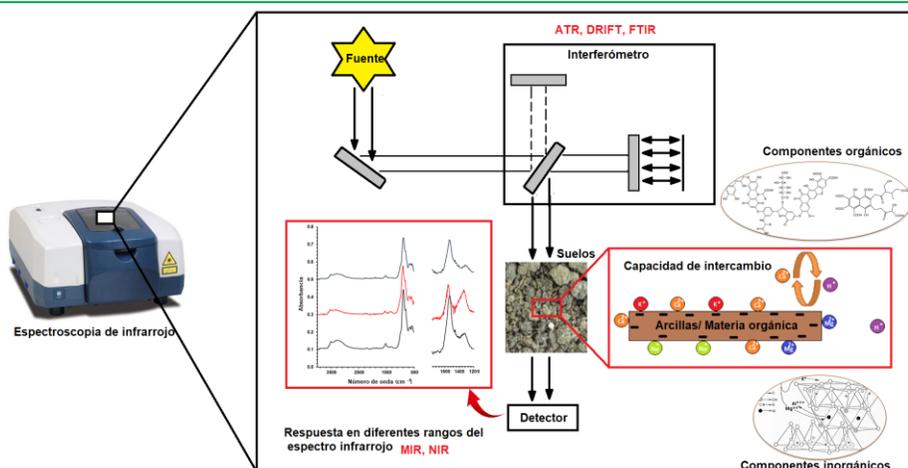
¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali – Colombia

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

³ Departamento de Ingeniería Agrícola y Desarrollo rural, Facultad de Ciencias Agrícolas, Universidad de Córdoba, Montería – Colombia

Corresponding author: diego.restrepo.holguin@correounivalle.edu.co

Graphical abstract



Espectroscopia de infrarrojo en el análisis de la capacidad de intercambio catiónico de los suelos – Una revisión

Resumen

La espectroscopia de infrarrojo ha sido importante para el análisis de las propiedades de los suelos 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 de diferentes propiedades. Sin embargo, uno de los grandes retos en la comunidad científica, es lograr una mejor calidad y consistencia en los resultados de tal manera que puedan ser equivalentes a la calidad que presentan los métodos convencionales, en este sentido muchos investigadores hasta la actualidad han aportado información relevante para la

Palabras claves

Espectroscopia de infrarrojo
Capacidad de intercambio
catiónico
Infrarrojo cercano
Infrarrojo medio

identificación (como la asignación de las posibles bandas de vibración fundamentales en el MIR y los posibles sobretonos y combinaciones en el NIR) y para la estimación bajo el uso de diferentes técnicas y diferentes métodos de análisis. Entre las propiedades más relevantes en los análisis de los suelos, se encuentra la capacidad de intercambio catiónico (CIC), la cual está directamente relacionada con el estado nutricional del suelo y por ende es fundamental en el diagnóstico de la fertilidad. En la presente revisión se abarcan los aportes más relevantes en el empleo de los diferentes rangos (NIR y MIR) y las diferentes técnicas en la espectroscopia de infrarrojo (Transmisión, DR, DRIFT y ATR) especialmente en la determinación de la CIC hasta la actualidad y los retos que aún existen en relación al potencial analítico de las técnicas de infrarrojo.

Infrared spectroscopy in the analysis of cation exchange capacity of soils – A review

Abstract

The Infrared spectroscopy has been important for the analysis of the properties of soils for approximately 3 decades through the development of different analytical applications in the near infrared (NIR) and medium infrared (MIR) ranges as the use of the techniques of diffuse reflectance (DR), diffuse reflectance with Fourier transform (DRIFT), attenuated total reflectance (ATR) and the use of chemometric analysis methods allowing to increase the knowledge of the complex interactions present in soils, as well as to increase the speed of analysis of different properties. However, one of the great challenges in the scientific community is to achieve a better quality and consistency in the results in such a way that they can be equivalent to the quality presented by conventional methods, in this sense many researchers to date have contributed information relevant for the identification (such as the assignment of the possible fundamental vibration bands in the MIR and the possible overtones and combinations in the NIR) and for the estimation under the use of different techniques and different methods of analysis. Among the most relevant properties in the analysis of soils, is the cation exchange capacity (CEC), which is directly related to the nutritional status of the soil and therefore is fundamental in the diagnosis of fertility. This review covers the most relevant contributions in the use of the different ranges (NIR and MIR) and the different techniques in infrared spectroscopy (Transmission, DR, DRIFT and ATR) especially in the determination of the CEC until now and the challenges that still exist in relation to the analytical potential of infrared techniques.

Keywords

Infrared spectroscopy
Cationic exchange capacity
Near infrared
Mid infrared

Received: 05-06-2018

Accepted: 08-09-2018

Publishing date: 15 - November - 2018

Revision Code: 20160908-MSPL [Pag. 55-65]

Corresponding author:

diego.restrepo.holquin@correounivalle.edu.co

Espectroscopia de infrarrojo en el análisis de la capacidad de intercambio catiónico de los suelos – Una revisión

Diego F. Restrepo^{1*}, Angélica García Quintero^{1,2}, Enrique Combatt³

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*

³ *Departamento de Ingeniería Agrícola y Desarrollo rural, Facultad de Ciencias Agrícolas, Universidad de Córdoba, Montería – Colombia*

Corresponding author: diego.restrepo.holguin@correounivalle.edu.co

Resumen

La espectroscopia de infrarrojo ha sido importante para el análisis de las propiedades de los suelos 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 de diferentes propiedades. Sin embargo, uno de los grandes retos en la comunidad científica, es lograr una mejor calidad y consistencia en los resultados de tal manera que puedan ser equivalentes a la calidad que presentan los métodos convencionales, en este sentido muchos investigadores hasta la actualidad han aportado información relevante para la identificación (como la asignación de las posibles bandas de vibración fundamentales en el MIR y los posibles sobretonos y combinaciones en el NIR) y para la estimación bajo el uso de diferentes técnicas y diferentes métodos de análisis. Entre las propiedades más relevantes en los análisis de los suelos, se encuentra la capacidad de intercambio catiónico (CIC), la cual está directamente relacionada con el estado nutricional del suelo y por ende es fundamental en el diagnóstico de la fertilidad. En la presente revisión se abarcan los aportes más relevantes en el empleo de los diferentes rangos (NIR y MIR) y las diferentes técnicas en la espectroscopia de infrarrojo (Transmisión, DR, DRIFT y ATR) especialmente en la determinación de la CIC hasta la actualidad y los retos que aún existen en relación al potencial analítico de las técnicas de infrarrojo.

Palabras Claves

Espectroscopia de infrarrojo
Capacidad de intercambio
catiónico
Infrarrojo cercano
Infrarrojo medio

Contenido

1. Introducción
2. Aspectos fundamentales sobre el análisis espectroscópico y la CIC
3. NIR y MIR en la determinación de la CIC en los suelos
 - 3.1 Estudios realizados por NIR
 - 3.2 Estudios realizados por MIR
4. Características relevantes de las técnicas empleadas: Transmisión, DR, DRIFT y ATR
5. Conclusiones
6. Referencias

1. Introducción

El suelo, desde una perspectiva química y agrícola, puede definirse como un sistema complejo y dinámico, con un amplio rango de propiedades físicas y químicas, que de manera conjunta proporcionan un medio natural para el crecimiento de las plantas. De esta forma, el suelo como sistema de análisis, es una matriz altamente compleja cuya variabilidad está ligada a factores químicos, físicos y biológicos; las múltiples interacciones de estos factores están correlacionadas con propiedades como: textura, humedad, pH, contenido de materia orgánica (MO), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y conductividad eléctrica (CE) [1-4].

De esta forma, la creciente demanda de análisis eficientes de propiedades de suelos a un bajo costo para su uso en los monitoreos ambientales, los estudios de variabilidad espacial y temporal, y la agricultura de precisión junto a la necesidad de comprender las complejas interacciones que se llevan a cabo en el suelo, han generado un gran interés por la aplicación de técnicas espectroscópicas en el análisis de suelos; por ejemplo, actualmente muchos autores destacan el especial potencial que poseen las espectroscopias visible (VIS) y de infrarrojo (IR) en la estimación de diferentes propiedades del suelo para estudios que requieren de un muestreo extenso y de análisis periódicos en campo o en laboratorio [5,6]. La capacidad de dichas técnicas para predecir diferentes propiedades ha sido ampliamente estudiada bajo la implementación de métodos de análisis multivariado en los cuales se han abarcado diferentes estimaciones, como: pH, textura, humedad, CIC, C (Total, inorgánico y oxidable), N (Total e inorgánico), relación C/N, bases de intercambio, elementos disponibles y biomasa. Para ello, se han estudiado principalmente las respuestas espectrales en NIR predominando métodos de estimación como: la regresión de componentes principales (PCR) y la regresión de mínimos cuadrados parciales (PLSR) mediante los cuales se han obtenido valores de coeficientes de correlación de Pearson (R^2) que oscilan entre 0,53 y 0,96; esta variabilidad en los coeficientes de correlación ha sido atribuida a diferentes características asociadas con el muestreo, la calibración del modelo y la capacidad de respuesta de la

técnica a una propiedad específica; dichos aspectos se discuten con más detalle en la sección 3.0 de la presente revisión en la cual también se expone el panorama real que establecen diferentes investigadores acerca del alcance que tienen los modelos quimiométricos en la estimación de las propiedades mencionadas y los nuevos desafíos en este campo. Por otro lado, el MIR aunque ha sido menos explorado en el análisis de las propiedades de los suelos, ha sido empleado por varios autores desde un punto de vista estructural y de composición y tiene la ventaja de que las señales espectrales resultantes de esta técnica poseen una interpretación más directa en relación con la naturaleza estructural de la muestra a nivel molecular, ya que las vibraciones de los enlaces e interacciones existentes entre grupos de átomos puede ser fácilmente monitoreada; sin embargo, para muestras de gran complejidad en su composición, se dificulta la interpretación de las señales como resultado del solapamiento de las señales espectrales [5-8]. Es así como la extracción de información espectral en muestras de suelos se ha convertido en un reto de la comunidad científica, pues es difícil asociar bandas de vibración con una propiedad en particular, una de las propiedades más estudiadas es la CIC debido a su estrecha relación con el estado nutricional del suelo, lo cual permitiría desarrollar monitoreos de fertilidad con alta frecuencia.

En la presente revisión se abarcan las diferentes investigaciones y perspectivas acerca del uso de la espectroscopia de infrarrojo en dos diferentes regiones de análisis: MIR y NIR para la determinación de la CIC en los suelos.

2. Aspectos fundamentales sobre el análisis espectroscópico y la CIC

La espectroscopia de infrarrojo comprende la región espectral desde 12800 hasta 25 cm^{-1} , a su vez, de acuerdo con el tipo de transición vibratoria relacionada se pueden observar tres regiones de análisis tal como se indica en la Tabla 1.

De acuerdo con lo anterior, la información analítica presente en cada una de estas regiones es fundamentalmente diferente y por lo tanto exige una interpretación distinta. Es así como en el caso del NIR, las bandas observadas en los espectros corresponden principalmente a sobretonos que son

Tabla 1. Regiones de análisis en el infrarrojo

Región espectral (cm ⁻¹)	Tipo de información analítica
12800- 4000	NIR Sobretonos y combinaciones de bandas de vibración fundamentales [8]
4000-400	MIR Transiciones vibracionales fundamentales[8]
400-25	FIR Transiciones rotacionales [8]

Tabla 2. Valores de la CIC en diferentes arcillas, la MO y los tipos de texturas de los suelos

	Componente/ textura	CIC (meq/100 g)
MO	MO humificada	130-500
	Vermiculita (2:1)	100-150
	Montmorillonita (2:1)	60-150
Arcillas^a	Illita (2:1)	10-40
	Clorita (2:2)	10-40
	Halosita (1:1)	5-10
	Caolinita (1:1)	3-15
	Arenoso	3-5
Textura	Franco arenoso	10-20
	Franco	15-25
	Franco arcilloso	20-30
	Arcilloso	30-50

^a (1:1), (1:2) y (2:1) son las relaciones estructurales de las arcillas

transiciones de mayor energía que las transiciones fundamentales, es decir, transiciones vibracionales superiores a ± 1 nivel vibracional; este tipo de transiciones están normalmente asociadas con enlaces de tipo X-H donde X= C, N, O o S.

En esta región las bandas no son únicas de cada especie molecular y por ende suelen ser anchas y poco resueltas por lo cual no presentan utilidad para la interpretación estructural aunque si presentan utilidad para la evaluación de cambios y la estimación cuantitativa de propiedades en muestras específicas con ayuda de métodos quilométricos de análisis; un ejemplo de esto es la determinación de rutina de humedad, grasas y proteínas en forrajes y granos por medio de NIR, para lo cual es necesario calibrar el equipo en función de un grupo de muestras en una cantidad superior a 50 muestras a las cuales previamente se les ha determinado estos parámetros por los métodos de secado, método de SOXHLET y método KJELDAHL respectivamente [9,10]. Por otro lado, en el caso del MIR es posible observar las bandas de vibración que están relacionadas con las transiciones vibracionales fundamentales, las

cuales son inherentes al tipo de enlace, razón por la cual es una región espectral apta para la interpretación de grupos funcionales o enlaces característicos de cada ente molecular presente en las muestras [8,11].

Lo anterior explica además las grandes diferencias instrumentales que hay para la utilización de estos rangos de medida ya que la composición de los sistemas ópticos (las fuentes, los filtros y los detectores) empleados para los equipos NIR se asemejan más a aquellos de un espectrofotómetro de ultravioleta que a los de un equipo de infrarrojo. Estas diferencias instrumentales permiten que existan adaptaciones de sistemas ópticos portátiles para mediciones por DR-NIR haciendo posible su extensión al uso en campo, lo cual hace de esta, una de las técnicas espectroscópicas mayoritariamente empleadas en el análisis de suelos [12-14].

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 constituyen la fase sólida del suelo y los cuales son capaces de interactuar electrostáticamente con cationes presentes en la solución del suelo. Por lo general, los cationes que ocupan las posiciones de intercambio son los siguientes: Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, H⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, NH₄⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ y Zn²⁺, de igual manera, la capacidad para intercambiar estas especies catiónicas se encuentra ligada a la forma química, la solubilidad y la movilidad de las mismas, por lo cual intervienen de manera conjunta otras propiedades como el pH y la textura. Por ejemplo, a valores de pH fuertemente ácidos se favorecen las formas disponibles Al³⁺ y H⁺ y se disminuye el porcentaje de saturación de bases (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ y Na⁺) disminuyendo en gran medida los rendimientos de los cultivos; por el contrario, a valores de pH entre 5,5 y 7,5 las especies químicas predominantes son las bases de intercambio y los microelementos haciendo de este un rango apto para la actividad agrícola. Así, las principales fuentes de grupos intercambiadores presentes en el suelo, son las

arcillas que generan cargas netas negativas en su superficie cuando se presentan sustituciones isomórficas y la MO mediante la presencia de grupos intercambiadores presentes principalmente en ácidos húmicos y fúlvicos. En la tabla 2 se pueden apreciar los valores típicos de la CIC que presentan la MO y algunos tipos de arcillas así como los valores promedio presentes en suelos con diferentes texturas [15,17].

3. NIR y el MIR en la determinación de la CIC en los suelos

Las regiones en las cuales es posible encontrar información espectral útil acerca de las propiedades de los suelos, son aquellas comprendidas entre 12800- 4000 cm^{-1} (NIR) y entre 4000-400 cm^{-1} (MIR) debido a que en estas regiones se presentan las vibraciones de la mayoría de enlaces involucrados en la matriz, además, tal como fue descrito anteriormente, la técnica DR-NIR ha sido especialmente útil para la identificación de los cambios y la estimación de diferentes propiedades de los suelos bajo la utilización de modelos de calibración quimiométricos mientras el MIR ha sido destacado como una región más específica para la dilucidación de los componentes moleculares de la muestra; sin embargo, los diferentes trabajos realizados hasta la actualidad han mostrado que definitivamente la técnica más utilizada para la obtención de información espectral de los suelos es DR-NIR, aunque varios autores destacan el potencial analítico que existe en el MIR debido a la relación directa de sus bandas con la naturaleza de los componentes de los suelos, la región de huella dactilar y la posibilidad de tomar bandas de vibración específicas para el seguimiento de una propiedad en particular [11,18, 19]. En lo que concierne a la presente revisión; a continuación, se describe el panorama actual de las técnicas empleadas tanto en NIR como en MIR para la determinación de la CIC en los suelos:

3.1 Estudios realizados por NIR

Como ha sido descrito anteriormente, en este rango las bandas de vibración que pueden ser percibidas corresponden a transiciones vibratorias más energéticas que las fundamentales (sobretonos) y a la combinación de diferentes modos de vibración

fundamentales en las especies moleculares presentes, estando ausentes las vibraciones fundamentales de grupos funcionales característicos en las muestras, razón por la cual, la información espectral en NIR resulta difusa y compleja dificultando su interpretación directa, sin embargo, las alteraciones de diferentes propiedades físicas y químicas del suelo tales como: su composición mineralógica, contenido de materia orgánica, nitrógeno total, humedad, textura, entre otras propiedades, generan cambios que se pueden percibir en esta región espectral; así, con la ayuda de otras técnicas y la aplicación de modelos quimiométricos como el análisis multivariado, ha sido posible correlacionar aquellos cambios con magnitudes asociadas a las propiedades del suelo [5-7].

Los primeros trabajos en NIR enfocados hacia el análisis de propiedades de los suelos fueron realizados con el fin de estudiar cualitativamente la relación entre varias regiones de sobretonos con cambios en la composición física, mineralógica y química del suelo empleando la técnica DR-NIR; Así, Condit en 1970, Stoner y Baumgardner en 1981 trabajaron sobre las variaciones que presentaron diversos espectros en DR-NIR y estudiaron la manera en que estas variaciones podrían relacionarse con la clasificación de los tipos de suelos, por su parte Ben-Door y Banin en 1995 emplearon mediciones por la misma técnica en muestras de suelos para la obtención de información geológica adicional a la obtenida por un sistema de teledetección como ayuda en el monitoreo de cambios y en 1997 Ben Door y colaboradores estudiaron los cambios espectrales en muestras de materia orgánica durante un proceso de compostaje, los resultados obtenidos les permitió concluir que algunos parámetros relacionados con el contenido de materia orgánica, como la relación C/N podrían ser predichos mediante la apreciación de cambios en regiones específicas del espectro con ayuda de los métodos de la primera y segunda derivada; las regiones destacadas en este trabajo fueron las correspondientes a: el segundo sobretono del agua y de grupos OH que aparecen solapados en la región entre 1358-1500 nm, y la región entre 1500-2500 nm donde se aprecian los segundos sobretonos de C-H aromáticos cerca a 1669 nm, las bandas de combinación de grupos CONH_2 cerca a 1932 nm y los terceros sobretonos

Tabla 3. Descripción de las estimaciones de la CIC por NIR realizada por diferentes investigadores [23-29].

Rango espectral (cm ⁻¹)	Técnica	Método de calibración ^a	Técnica	n _{cal} /n _{val} ^b	R ²	Autores
10000-4000	NIR	MRA	DR-NIR	35/ 56	0,64	Ben-Dor et al. (1995)
25000-4000	VIS-NIR	PCR	DR-NIR	30/ 119	0,81	Chang et al. (2001)
28571-4000	UV-VIS-NIR	MRA	DR-NIR	493/247	0,88	Shepherd et al. (2002)
40000-4000	UV-VIS-NIR	PCR	DR-NIR	121/40	0,67	Islam et al. (2003)
12800-4000	NIR	PCR	DR-NIR	121/40	0,64	Islam et al. (2003)
33000-5882	UV-VIS-NIR	PLS	DR-NIR	86/ 86	0,78	Mouazen et al. (2006)
28571-4000	UV-VIS-NIR	PLS	DR-NIR	86/ 86	0,81	Mouazen et al. (2006)
12048-3802	NIR	PLS	DR-NIR	238/ 27	0,92	Zornoza, R et al. (2008)
28571-4000	UV-VIS-NIR	PLS	DR-NIR	130/ 64	0,90	Shepherd et al. (2008)
12800-3600	UV-VIS-NIR	PLS	DRIFT-NIR	136/120	0,70	Waruru et al. (2014)
25000-5555	VIS-NIR	PLS	DR-NIR	74/18	0,72	Ulusoy et al. (2016)

^a Las abreviaciones para los métodos de calibración quimiométricos son definidas como: Análisis por regresión múltiple (MRA), regresión por componentes principales (PCR) y mínimos cuadrados parciales (PLS).

^b n_{cal} es el número de muestras de calibración y n_{val} el número de muestras de validación.

asociados con C=C, COOH con enlaces de hidrógeno y C-H asociados con C=O cetónicos [20-22]. A partir de lo anterior, numerosos estudios se han realizado en función de evaluar la capacidad del NIR en conjunto con métodos de análisis multivariado para la estimación de diferentes propiedades del suelo, los cuales se han constituido en la principal herramienta para la predicción de numerosas propiedades del suelo por medio de DR-NIR, de esta forma se han podido predecir diferentes propiedades aunque con coeficientes de correlación variables; como en el caso de la humedad (R² entre 0,62-0,97), C total (R² entre 0,86-0,96), N total (R² entre 0,85-0,95) % MO (R² entre 0,55-0,86), la CE (R² entre 0,23-0,65) entre otras; algunos autores han dividido las propiedades de análisis en primarias y secundarias para aquellas que generan una respuesta directa en el NIR y aquellas que se pueden predecir únicamente de manera indirecta, esto implica que los niveles de exactitud de las predicciones dependen de las propiedades evaluadas y en función de lo anterior se deben definir las características instrumentales y de los modelos de calibración, como por ejemplo: el sistema óptico del equipo (Filtros, rejillas de difracción, prismas o interferómetros), el número de muestras de calibración del modelo, el número de muestras para evaluación, y el tipo de muestras para calibrar. En este sentido, la CIC ha sido considerada por diferentes autores como una propiedad secundaria debido a que su respuesta en NIR está ligada directamente con los cambios de

otras propiedades como los contenidos de MO, pH y textura, los diferentes trabajos realizados alrededor de la estimación de la CIC han arrojado coeficientes de correlación de Pearson relativamente bajos y variables; es el caso de los trabajos reportados por Ben-Dor y Banin en 1995; Chang, Laird, Mausbach y Hurburgh en 2001; Mouazen, De Baerdemaeker, y Ramon en 2006; Awiti, Walsh, Shepherd, y Kinyamario en 2008 y Waruru, Shepherd, Ndegwa, Kamoni, y Sila en 2014 donde se reportaron valores de R² que variaron entre 0,64-0,90. Estas variaciones han sido atribuidas a diferentes causas como: la óptica de los instrumentos empleados, los tipos de suelos, los números de muestras utilizadas para calibrar los modelos y los diferentes métodos de calibración quimiométrica empleados [23-26]. A continuación en la tabla 3 se resumen los diferentes trabajos en los cuales se ha estimado la CIC por medio de NIR y los diferentes coeficientes de correlación obtenidos por distintos investigadores.

3.2 Estudios realizados por MIR

Por otro lado, en el MIR se lleva a cabo la mayoría de las aplicaciones analíticas para la identificación de las bandas de vibración de los grupos funcionales característicos siendo esta región aquella que presenta la información cualitativa más relevante para la caracterización de las muestras de suelos debido a que las bandas de vibración en el MIR se generan a frecuencias específicas para

Tabla 4. Asignación de bandas de vibración en espectros de suelos [32-36]

Absorción (cm ⁻¹)	Asignación de bandas de especies orgánicas	Asignación de bandas de especies inorgánicas
3600		Tensión O-H de grupos Si-OH
3400-3300	Región ancha debida a la Tensión O-H de grupos fenólicos, OH alifáticos, carboxilos y N-H (se encuentran solapados con los mismos grupos asociados con enlaces de H)	Tensión O-H de agua
3030	Tensión de C-H aromático	
2940-2900	Tensión asimétrica de enlaces C-H de -CH ₂ .	
2300-2000		Tensión Si-H, B-H, P-O y CO ₂ en muestras altamente porosas.
1725-1720	Tensión C=O de carboxilos y cetonas	
1690-1630	Tensión C=O de amidas y C=O de carboxilos y cetonas, asociado con enlaces de hidrógenos, tensión -NH ₂ de amidas	Flexión de enlaces Si-O de Si-OH
1620-1600	Tensión C=C de aromáticos y COO ⁻ asimétrica	
1590-1517	Tensión simétrica de grupos COO ⁻ , deformación N-H,	
1525	Tensión C=C de aromáticos	
1460-1420	Vibración de deformación C-H de -CH ₃ , vibración de flexión -CH ₂ , tensión asimétrica de C-O-C, banda asociada con la vibración de CO ₃ ²⁻ en suelos calcáreos	
1350	Tensión asimétrica de COO ⁻ , y flexión de -CH alifáticos	
1270	Tensión C-OH de grupos fenólicos	
1260-1200	Tensión -C-O- y vibración de deformación de OH de grupos COOH, Vibración de tensión C-N de aminas	
1170-950	Tensión de C-OH alifático, flexión de -CH aromático fuera del plano	
1070	Tensión C-C de grupos alifáticos	Tensión Si-O-Si en varios minerales de arcilla, vibraciones asociadas con grupos PO ₄ ³⁻
1050	Tensión C-O en polisacáridos	Tensión Si-O-Si en varios minerales de arcilla
830	Vibración fuera del plano de N-H de aminas	Vibraciones de enlaces Mg-O, Al-O, Fe-O
775	Vibración C-H fuera del plano	

grupos químicos particulares, lo que permite describir los componentes orgánicos e inorgánicos de las muestras. Por lo tanto, los espectros MIR presentan información invaluable para proporcionar una visión rápida y un medio para visualizar las diferencias entre los suelos. Diferentes investigadores han comparado la espectroscopia MIR con la NIR en cuanto a la capacidad de predicción de las propiedades de diferentes suelos; de esta forma lo ha hecho R. Viscarra y colaboradores en 2006 los cuales concluyeron que de manera general el MIR proporciona mejores resultados en la estimación de las propiedades de los suelos y en el caso particular del trabajo realizado por Janik y

colaboradores en 1998 en el cual fue realizada la estimación de la CIC usando espectroscopia de reflectancia difusa en el infrarrojo medio (DR-MIR) obteniéndose el mejor coeficiente de correlación para la determinación de esta propiedad ($R^2 = 0,88$) al igual que lo hicieron Masserschmidt y colaboradores en 1999 para la estimación del contenido de materia orgánica con un $R^2 = 0,98$ y Revés y colaboradores en 2010, quienes sugirieron que los espectros en el MIR proporcionan perfiles químicos más completos para las muestras de suelos y la información espectral presenta mayor facilidad de interpretación presentando además bandas de vibración ausentes en el NIR como las

que involucran grupos inorgánicos [7,19,30,31]. Aunque en la actualidad existen menos trabajos en relación con la estimación de la CIC por espectroscopia MIR, los antecedentes mencionados son muy prometedores y lo anterior se suma al hecho de que el estudio de la información espectral ha permitido un conocimiento más completo de la matriz por medio de la asignación de las bandas de vibración en esta región, tal como se muestra en la recopilación de la tabla 4, la cual reúne las diferentes asignaciones realizadas por varios autores para grupos orgánicos e inorgánicos presentes en los suelos basados en distintos espectros y en la teoría relacionada con la asignación de bandas de vibración en el infrarrojo.

4. Características relevantes de las técnicas empleadas: Transmisión, DRIFT y ATR

Las técnicas empleadas en infrarrojo influyen en alto grado en la calidad de los resultados debido a que los fenómenos ópticos medidos en cada una de estas son fundamentalmente diferentes y se ven alterados en mayor o menor grado por las características físicas de las muestras; Surovell y colaboradores en 2001 emplearon la técnica de transmisión para el estudio de minerales óseos, sin embargo en su estudio concluyen que tener una buena reproducibilidad en transmisión para este tipo de muestras se dificulta debido a las alteraciones físicas y químicas que puede sufrir en la preparación de pellets con KBr, lo anterior debido a las variaciones de presión en la preparación de los pellets, que pueden causar diagénesis (Alteraciones químicas y físicas debidas a la presión). Por lo tanto las principales opciones en el análisis de suelos son el DR, el DRIFT y el ATR. En este sentido, el DRIFT ha sido empleado en muchas ocasiones por diferentes autores; Niemeyer y colaboradores en 1992 realizaron la caracterización de muestras de sustancias húmicas usando DRIFT y transmisión lo cual les permitió identificar algunas regiones de bandas características en el espectro de ácidos húmicos y fúlvicos, sin embargo, no fue posible establecer una estimación cuantitativa aceptable, atribuyendo dicho resultado a la incertidumbre que introduce el cambio de unidades a unidades de Kubelka Munk. Por otro lado, una de las principales ventajas del ATR-MIR es la amplia gama de muestras sólidas y

líquidas que pueden ser medidas sin necesidad de una preparación muy compleja de la muestra; a comparación de la técnica de transmisión, en esta se evitan los errores asociados a la preparación de la pastilla de KBr o el uso de celdas líquidas. En términos generales la técnica se basa en el fenómeno de reflexión interna de la muestra, para lo cual se requiere únicamente que exista un medio (cristal de ZnSe) con un índice de refracción mucho mayor al de la muestra y un íntimo contacto su superficie con el cristal.

El primer uso de la espectroscopia de ATR-MIR en los suelos fue reportado en 2001 en la predicción de la concentración de nitratos en muestras de suelo seco, en el cual se evidenciaron dificultades en establecer un buen contacto de la muestra con el cristal de ATR, en 2003 se desarrolló un método de preparación basado en la formación de una pasta de suelo al nivel de saturación de agua que efectivamente mejoraba las características de contacto con el cristal y las intensidades de las bandas en el espectro, sin embargo se comprobó que las bandas de vibración del agua no solo ocultaban bandas características de importancia cualitativa sino que además provocaba distorsión de otras bandas apreciables; en función de lo anterior, Linker y colaboradores en 2005 desarrollaron un procedimiento para la eliminación escalada del espectro del agua que permitía realizar con mejor precisión la predicción de la concentración de nitratos usando pastas de suelo; quienes también en 2008 han referido la técnica como una herramienta útil en la clasificación de suelos; de la misma manera, otros autores han realizado estudios comparativos sobre el uso del ATR-MIR vs técnicas de uso frecuente en este tipo de análisis, como la reflectancia difusa en el infrarrojo cercano (DRIFT-NIR) y NIRS, coincidiendo en que con ATR-MIR se obtienen resultados más precisos en muestras diferentes gracias a que los efectos producidos por cambios en la textura son mucho menores que en DRIFT-NIR y por lo cual su aplicación podría tener un alcance mucho mayor al que tienen DRIFT-NIR y vis-NIR [6,7,33,38-42].

5. Conclusiones

Actualmente, el uso de la espectroscopia de infrarrojo en el análisis de propiedades de los

suelos hace parte fundamental de los estudios de variabilidad espacial y temporal, estos están especialmente basados en el uso de la técnica DR-NIR, sin embargo, los análisis por DR-NIR muestran ciertas limitaciones para la estimación de propiedades como la CIC arrojando coeficientes de correlación relativamente bajos y variables, muchos investigadores han atribuido estos resultados a que la CIC no es una propiedad que responda directamente al rango NIR y los parámetros de escogencia de los modelos quimiométricos de calibración no se encuentran bien definidos. Por otro lado, los trabajos realizados por MIR evidencian un gran potencial para la determinación de la CIC con una menor dependencia de los modelos de predicción y un mejor conocimiento de las características estructurales en las muestras de suelos; por ejemplo: realizar seguimiento a las bandas asociadas específicamente a grupos funcionales que permiten la CIC. Por último, entre las técnicas empleadas, el DRIFT y el ATR han presentado los resultados más precisos y exactos, sin embargo algunos investigadores han indicado que los análisis por DRIFT se ven más afectados por la textura de los suelos y sus alcances cuantitativos por medio del uso de unidades de Kubelka-Munk.

Agradecimientos

Los autores agradecen a 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. 2 ed. Mundi-prensa. 2003.
- [2] R. Weil, C. Brady. The Nature and Properties of Soils. 15 ed. Pearson. 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] K. A. Sudduth, J.W. Hummel. Evaluation of reflectance methods for soil organic matter sensing. Transactions of ASAE. 34 (1991) 1900–1909.
- [6] E. Ben-Dor, Y. Inbar, Y. Chen. The reflectance spectra of organic matter in the visible near-infrared and shortwave infrared region (400-2500 nm) during a controlled decomposition process. Remote sensing of Environment. 61 (1997) 1-15.
- [7] R. Viscarra, T. Walvoortb, A. McBratneya, L. Janikc, G.J. Skjemstadc. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. Geoderma. 131 (2006) 59-75.
- [8] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Niemann. Principios de Análisis Instrumental. McGraw-Hill. 2001.
- [9] R. Tkachuk. Oil and protein analysis of whole rapeseed kernels by near infrared reflectance spectroscopy. Journal of the American Oil Chemists Society. 58 (1981) 819-822.
- [10] I. Prashant, C. Roney, P. Piyush, V. Zarraga, E. Handley, K. Freel, A. Saleem. Determination of protein content by NIR spectroscopy in protein powder mix products. Journal of AOAC International. 99 (2016), 360-363.
- [11] R. McDonald. Infrared spectrometry. Analytical Chemistry. 54 (1982) 1250-1275
- [12] A. Sanchez, W. Couto, S.W. Buol1. The fertility capability soil classification system: Interpretation, applicability and modification. Geoderma. 27 (1982) 283-309.
- [13] L. Kooistra, R. Wehrens, L. Buydens. Possibilities of visible–near-infrared spectroscopy for the assessment of soil contamination in river floodplains. Analytica Chimica Acta. 446 (2001) 97-105.
- [14] A. Gholizadeh, A. Amin, L. Borůvka, M. Saberionb. Models for estimating the physical properties of paddy soil using visible and near infrared spectroscopy. Journal of Applied Spectroscopy. 81 (2014) 534-540.
- [15] R.B.Villarroel. Diagnostico de la fertilidad del suelo. Instituto de Investigaciones Agropecuarias Centro Regional de Investigación Remehue. 2000.
- [16] N.E. Ahmed, Factors affecting cation exchange capacity of soils. FAO. Roma. 2001.
- [17] V. Shevnin, O. Rodríguez, A. Mousatov, D. Hernández, H. Martínez, A. Ryjov. Estimation of soil petrophysical parameters from resistivity data: Application to oil–contaminated site characterization. SciELO Analytics. 45 (2006) 179-193.
- [18] R. Linker. Soil classification via mid-infrared spectroscopy. Computer and Computing Technologies In Agriculture. 2 (2007).
- [19] B. Reeves. Near- versus mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil analysis emphasizing carbon and laboratory versus on-site analysis: Where are we and what needs to be done. Geoderma. 158 (2010) 3–14.

- [20] H. Condit. The spectral reflectance of american soils. National Academy of Sciences. 36 (1970) 955-966.
- [21] R. Stoner, F. Baumgardner. Characteristic variations in reflectance of surface soils. Soil Science Society of America Journal. 45 (1981) 1161-1165.
- [22] E. Ben-Dor, A. Banin. Near-Infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties. Soil Science Society of America. 59 (1995) 364-372.
- [23] W. Chang, D. Laird, M. MAusbach, R. Hurburgh. Near-Infrared Reflectance Spectroscopy-Principal Components Regression Analyses of Soil Properties. Soil Science Society of America Journal. 65 (2001) 480-490.
- [24] A. Mouazen, J. De Baerdemaeker, H. Ramon. Effect of wavelength range on the measurement accuracy of some selected soil constituents using visual-near infrared spectroscopy. 14 (2006) 189-199
- [25] A. Awiti, M. Walsh, D. Sheperd, J. Kinyamario. Soil condition classification using infrared spectroscopy: A proposition for assessment of soil condition along a tropical forest-cropland chronosequence. Geoderma. 143 (2008) 73-84.
- [26] D. Waruru, D. Shepherd, M. Ndegwac, T. KamoniaAndrew, M. Silab. Show more Rapid estimation of soil engineering properties using diffuse reflectance near infrared spectroscopy. 121 (2014) 177-185.
- [27] K. Islam, B. Singh, B. McBratney. Simultaneous estimation of various soil properties by ultra-violet, visible and near-infrared reflectance spectroscopy. Australian Journal of Soil Research. 41 (2003) 1101-1114.
- [28] K. Shepherd, M. Walsh. Development of Reflectance Spectral Libraries for Characterization of Soil Properties. Soil Science Society of America Journal. 66 (2002) 988-998.
- [29] Y. Ulusoy, Y. Tekin, Z. msavas, A. Mouazen. Prediction of soil cation exchange capacity using visible and near infrared spectroscopy. Biosistem Engineering. 152 (2016) 79-93
- [30] L. Janik, O. Skjemstad, D. Raven. Characterization and analysis of soils using mid infrared partial least-squares. I. Correlations with XRF-determined major-element composition. Australian Journal of Soil Research. 33 (1995) 621-636.
- [31] I. Masserschmidt, J. Cuelbas, J. Poppi, C. De Andrade, A. De Abreu, U. Davanzo. Determination of organic matter in soils by FTIR/diffuse reflectance and multivariate calibration. Journal of Chemometric. 13 (1999) 265-273.
- [32] A. Baes, P. Bloom. Diffuse reflectance and transmission fourier transformation infrared (DRIFT) spectroscopy of humic and fulvic acids. Soil Science Society of America Journal. 53 (1989) 695-700.
- [33] J. Niemeyer, Y. Chen, J. Bollag. Characterization of Humic Acids, Composts, and Peat by Diffuse Reflectance Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. Soil Science Society of America Journal. 56 (1992) 135-140.
- [34] T. Filepa, D. Zacháryb, K. Baloga. Assessment of soil quality of arable soils in Hungary using DRIFT spectroscopy and chemometrics. Vibrational Spectroscopy. 84 (2016) 16-23.
- [35] R. Silverstein, F. Webster, D. Kiemle, D. Bryce. spectrometric identification of organic compounds. John Wiley & Sons. Canada. 2014
- [36] B. Madari, J. Reeves, P. Machado, C. Guimaraes, E. Torres, G. McCarty. Mid- and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols. Geoderma. 136 (2006) 245-259.
- [37] M. Parolo, M. Savini, R. Loewy. Characterization of soil organic matter by FT-IR spectroscopy and its relationship with chlorpyrifos sorption. Journal of Environmental Management. 196 (2017) 316-322.
- [38] T. Surovell, M. Stiner. Standardizing infra-red measures of bone mineral crystallinity: an experimental approach. Journal of Archaeological Science. 28 (2001) 633-642.
- [39] 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. 61 (2005) 652-8.
- [40] R. Linker, I Seginer. Water Stress Detection in a Greenhouse by a Step Change of Ventilation. Biosystems Engineering. 84 (2003) 79-89.
- [41] 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. 76 (2008) 42-8.
- [42] R. Linker. Application of FTIR Spectroscopy to Agricultural Soils Analysis, Fourier Transforms -New Analytical Approaches and FTIR Strategies. (2011) DOI: 10.5772/15732.