

OBTENCION DE ACIDOS HUMICOS POR OXIDACION DE CARBON CON PERMANGANATO DE POTASIO Y SU EFECTO SOBRE LA DISPONIBILIDAD DE FOSFORO PROVENIENTE DE ROCA FOSFORICA.

Josué Quintero* Q. y Luis Jorge Bonilla C.

* Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, A.A. 14490
Santafé de Bogotá.

Keywords: Synthetic Humic acid, Humic substances, Phosphorus availability.

RESUMEN

Mediante oxidación de carbón mineral con permanganato de potasio se obtuvieron sustancias húmicas a partir de las cuales se separaron los ácidos húmicos por extracción con hidróxido de sodio, estos fueron purificados por diálisis y luego liofilizados. Los ácidos húmicos obtenidos presentaron características similares a los ácidos húmicos naturales.

Se evaluó el efecto de los productos obtenidos sobre la disponibilidad de fósforo proveniente de roca fosfórica en un suelo de baja fertilidad utilizando rabanito rojo (*Raphanus sativus*) como planta indicadora bajo condiciones de invernadero. Las sustancias húmicas y los ácidos húmicos mostraron respuesta positiva incrementando los rendimientos por encima del 50%.

ABSTRACT

Coal oxidation with potassium permanganate, humic substances were obtained from these substances, humic acids were extracted with sodium hydroxide, purified by dialysis, and then freeze-dried. The isolated humic acids showed characteristics similar to those of natural humic acids.

Greenhouse assays were realized in order to evaluate the effect of the obtained products on phosphorus availability, using a low-fertility soil and red radish (*Raphanous sativus*). The humic substances and humic acids showed a positive response increasing the yields over 50%.

INTRODUCCION

En suelos pobres en materia orgánica el fósforo se encuentra fuertemente retenido en la fracción mineral del suelo, el cual puede ser desorbido ante la presencia de moléculas orgánicas que forman uniones específicas con las superficies adsorbentes (5).

El mecanismo que puede afectar la desorción de fósforo podría ser la remoción de hierro y/o del aluminio inicialmente asociado al fósforo mediante el proceso de quelación.

Algunos trabajos realizados en Estados Unidos, Rusia, Japón, Alemania y Canadá, han encontrado que el carbón se degrada a sustancias similares a los ácidos húmicos nativos del suelo por acción de agentes oxidantes como el ácido nítrico, el oxígeno, el permanganato de potasio, etc. (2); y que su naturaleza química les permite actuar como agentes complejantes con metales tales como el aluminio, el hierro y el calcio.

Un alto porcentaje de suelos de nuestro país que están localizados en la región media y alta de la zona andina y en las zonas bajas de la Orinoquía y la Amazonía, presentan deficiencias de fósforo, alta capacidad de fijación de este elemento, alta acidez y en general baja fertilidad. Una vez que se superan estas limitaciones mediante el empleo de sustancias orgánicas, enmiendas y fertilizantes, estas tierras pueden ser incorporadas al proceso de producción agrícola.

En Colombia se encuentran depósitos de roca fosfórica en el Huila, Norte de Santander y Boyacá. La evaluación agronómica y económica de estas fuentes de fósforo han indicado que algunas de estas rocas parcialmente aciduladas tienen buen potencial agronómico (3).

Además nuestro país cuenta con abundantes yacimientos de carbón distribuidos en la mayor parte del territorio nacional. Este recurso se está explotando para utilizarlo en el campo energético y para la obtención de materias primas de uso industrial.

Una de las alternativas para solucionar los problemas de un país eminentemente agrícola como el nuestro, consistiría en hacer más aprovechable el fósforo proveniente de una fuente natural como es la roca fosfórica, por efecto de la adición de sustancias húmicas y ácidos húmicos sintéticos provenientes de la oxidación de carbones de bajo rango con agentes oxidantes.

Existen algunos trabajos exploratorios sobre estos aspectos realizados en la Universidad Nacional de Colombia; Bedoya R. y Quintero C. (1) y Osorio J. (6), encontraron mejores rendimientos en una variedad de pasto y en rabanito rojo cuando aplicaron ácidos húmicos sintéticos procedentes de la oxidación de carbón con ácido nítrico. Torres J. (7), trabajando in vitro, encontró un efecto positivo de los ácidos húmicos sintéticos sobre la disolución de roca fosfórica.

Los objetivos de la presente investigación son los siguientes:

- a) Obtención y purificación de sustancias húmicas y ácidos húmicos a partir de carbones sub-bituminosos por oxidación controlada con permanganato de potasio,
- b) Evaluación mediante ensayos de invernadero del efecto de las sustancias húmicas y ácidos húmicos sintéticos obtenidos por oxidación del carbón sobre la disponibilidad del fósforo proveniente de la roca fosfórica en un suelo de baja fertilidad.

MATERIALES Y METODOS

Para la realización del presente trabajo se utilizaron los siguientes materiales:

- a) Carbón Mineral: Procedente del departamento del Norte de Santander; área de Zulía; suministrado por el laboratorio de carbones de INGEOMINAS. Esta

muestra tiene las siguientes características: humedad = 0.49%; Carbono= 84.60%; Hidrógeno = 5.54%; Nitrógeno = 1.62%; Azufre= 0.43%; Cenizas =2.62%; tamaño de partícula = 200 mallas.

b) Roca fosfórica: Procedente de Pesca (Boyacá), finamente molida y con un contenido del 17% de P_2O_5 .

c) Suelo: Procedente del Departamento del Meta. Asociación La Libertad, con las siguientes características: pH =4.7; materia orgánica =2.3%; fósforo (Bray11) =4.6 ppm; aluminio intercambiable =1.9 me/100 g; capacidad de intercambio catiónico = 10.1 me/100g.; calcio intercambiable = 0.47 me/100g; magnesio intercambiable = 0.13 me/100g.

d) Reactivos: Permanganato de potasio, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, hidróxido de sodio. Todos estos reactivos grado comercial.

METODOLOGIA

Oxidación controlada con permanganato de potasio en medio ácido:

Se realizaron varios ensayos para establecer la mejor relación carbón-oxidante y tiempo de reacción. Finalmente se suspendieron 30 g de carbón en 100 ml de una solución al 3% de permanganato de potasio en ácido sulfúrico al 25%, sometiendo a un calentamiento con agitación constante hasta alcanzar un reflujo moderado, luego se agregaran gota a gota 100 ml mas de solución oxidante con agitación y reflujo constantes; este proceso dura aproximadamente hora y media. Al cabo de este tiempo se deja enfriar, se filtra y se lava con agua destilada hasta fin de sulfatos. Este material constituye lo que denominamos SUSTANCIAS HUMICAS (SH).

Obtención de ácidos húmicos:

Las sustancias húmicas obtenidas en la etapa anterior se someten a extracción con hidróxido de sodio 0.5 N con agitación vigorosa y reposo durante la noche. A continuación se centrifuga durante 15 minutos a 6,000 rpm. Luego se precipitan los ACIDOS HUMICOS (AHS) con ácido clorhídrico a un pH 2.0. Estos ácidos se separan por centrifugación.

Los ácidos húmicos se purifican por diálisis hasta fin de cloruros y finalmente se liofilizan. El rendimiento obtenido por este procedimiento fue aproximadamente del 18%.

Caracterización parcial de los ácidos húmicos:

A los ácidos húmicos obtenidos en el proceso anterior se les determinó el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, la relación C/H y el espectro infrarrojo.

Ensayos biológicos de invernadero:

Con el propósito de evaluar el efecto de los productos obtenidos por oxidación del carbón sobre la disponibilidad de fósforo procedente de la roca fosfórica, se planearon ensayos de invernadero con un suelo de baja fertilidad y utilizando como planta indicadora rabanito rojo (*Raphanus sativus*).

utilizando materas plásticas con un Kg de suelo, se llevó a cabo una

incubación durante 15 días, agregando las siguientes sustancias: cal equivalente a 2 Ton/Ha, ácidos húmicos sintéticos 100 ppm, sustancias húmicas 500 ppm y ácidos húmicos naturales 100 ppm. En el momento de la siembra se aplicaron los siguientes fertilizantes: superfosfato triple equivalente a 400 Kg P_2O_5 /Ha., nitrógeno equivalente a 200 Kg N/Ha. y potasio equivalente a 100 Kg K_2O /Ha.

Con el mismo diseño experimental anterior se llevó a cabo una segunda cosecha para evaluar el efecto residual.

RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización parcial de los ácidos húmicos sintéticos

Según los datos del análisis elemental (C=57.14%, H=3.21%, N=1.47%, C/H=17.80%) y el espectro infrarrojo de los ácidos húmicos sintéticos, se puede anotar que sus características son muy similares a las de los ácidos húmicos naturales. (4).

Ensayos biológicos de invernadero

Primera cosecha: Según los datos de la tabla N°1, tratamientos 2,3 y 4; podemos observar que cuando se utiliza superfosfato triple, el efecto de los

Tabla N° 1 Efecto de los AHS y de las SH provenientes de la oxidación con $KMnO_4$ sobre el rendimiento del rabanito Rojo (*Raphanus sativus*) cuando se utiliza SFT y RF.

TRATAMIENTO	PESO VERDE g	% relat	PESO SECO	% relat
Primera Cosecha				
1- Testigo	4.10	75	0.42	84
2 $N_2 P_4 K_1$	13.30	243	1.27	254
3 $N_2 P_4 K_1$ + AHS	11.60	212	1.08	216
4 $N_2 P_4 K_1$ + SH	14.80	271	1.40	280
5 $N_2 RF K_1$	5.47	100	0.50	100
6 $N_2 RF K_1$ + AHS	8.40	154	0.75	150
7 $N_2 RF K_1$ + SH	8.67	158	0.77	154
8 $N_2 P_4 K_1$ + AHN	9.80	179	1.05	210
9 $N_2 RF K_1$ + AHN	7.00	128	0.71	142
Segunda Cosecha				
1- Testigo	5.5	43	0.60	60
2 $N_2 P_4 K_1$	24.5	193	2.0	200
3 $N_2 P_4 K_1$ + AHS	27.6	217	2.3	230
4 $N_2 P_4 K_1$ + SH	20.9	165	1.8	180
5 $N_2 RF K_1$	12.7	100	1.0	100
6 $N_2 RF K_1$ + AHS	18.7	147	1.4	140
7 $N_2 RF K_1$ + SH	17.7	139	1.3	130
8 $N_2 P_4 K_1$ + AHN	23.9	188	2.3	230
9 $N_2 RF K_1$ + AHN	10.7	84	0.9	90

ácidos húmicos sintéticos sobre el rendimiento es negativo y cuando se utilizan sustancias húmicas hay un moderado incremento en el rendimiento tanto en peso verde como en peso seco. Este comportamiento se debe posiblemente a una acción temporal complejante de los ácidos húmicos sobre la forma soluble del fósforo.

Cuando se utiliza roca fosfórica, el efecto de los ácidos húmicos sintéticos y de las sustancias húmicas, es muy notorio, incrementándose el rendimiento en un 50% aproximadamente tanto en peso verde como en peso seco. (ver tabla 1, tratamientos 5, 6 y 7).

Por otra parte se puede observar que el efecto de los ácidos húmicos naturales fue menor que cuando se utilizan ácidos húmicos sintéticos. (ver tabla 1, tratamientos 3 y 8, 6 y 9).

segunda cosecha: Según la tabla 1, podemos observar que los rendimientos se incrementaron aproximadamente en un 100% para casi todos los tratamientos con relación a la primera cosecha. Este comportamiento nos muestra que el efecto residual fue altamente positivo.

CONCLUSIONES

1. Los ácidos húmicos sintéticos obtenidos por oxidación del carbón con permanganato de potasio presentan características similares (Composición elemental y espectro infrarrojo) a las de los ácidos húmicos naturales.
2. Los ácidos húmicos sintéticos y las sustancias húmicas incrementaron en un 50% los rendimientos del rabanito rojo (*Raphanus sativus*), cuando se utiliza roca fosfórica.
3. El efecto residual fue altamente positivo, ya que los rendimientos se duplicaron con relación a la primera cosecha.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CINDEC - UNIVERSIDAD NACIONAL y al Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia por la financiación y el apoyo que hizo posible la realización de este estudio.

BIBLIOGRAFIA

1. Bedoya, R.; Quintero, C. "Efecto de la aplicación de ácidos húmicos sintéticos en un suelo pobre en materia orgánica" Tesis de grado. Facultad de Agronomía, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. 1988.
2. Kinney, C.R.; Ockert, K.F. "Nitric acid oxidation of bituminous coal". *Industrial and Engineering Chemistry*, 1955, 48-2, 327.
3. Martínez, R.A. "Uso potencial de reservas domésticas de fósforo. El caso de Colombia", *Soc. Col. de ciencia del suelo- Comité regional de Antioquia*. Medellín 1988.
4. Mortensen, J.L.; Himes, F.L. "Soil organic matter. In Bear", F.E. ed. *Chemistry of the Soil* 2ª ed. New York, Reinhold, 1964 p 206-241.

5. Ortega, B.A.; Ortega, M.C. "Estudio del poder rizógeno de los ácidos húmicos". Suelos ecuatoriales. 1983, XIII 1,14.

6. Osorio, J.A. "Obtención de ácidos húmicos por oxidación controlada de carbón con ácido nítrico" Tesis de grado. Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá 1984.

7. Torres, C.J. "Efecto de los ácidos húmicos obtenidos de algunos carbones colombianos sobre la solubilidad de la roca fosfórica beneficiada de Sardinata (Norte de Santander)" Tesis de Magister. Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia, Medellín. 1988.