

# Utilización de resinas catiónicas en el estudio de sustancias húmicas

por M. R. POZA

Estación Experimental de Aula Dei, Zaragoza

---

Recibido el 10 - VII - 1975

---

## A B S T R A C T

POZA, M. R., 1975. — Use of cationic resins in the study of humic substances. *An. Aula Dei*, **13** (1/2): 179-187.

In this work we study the action of two extractors —cationic resins and solution NaOH 0,5N— on the composition of the humic fractions. We have observed, by analysing the functional groups and by infrared spectroscopy, the humic acids extracted by resin have a higher content of hydroxyl, carbonyl and quinone groups, while the fulvic acids extracted by NaOH have a larger quantity of acid groups.

## I N T R O D U C C I O N

La extracción de la materia orgánica de un suelo se efectúa, generalmente, mediante el tratamiento con soluciones alcalinas a pH elevado. No obstante, según DUCHAUFOR y JACQUIN (1968), la utilización de soluciones alcalinas produce cambios en la composición y estructura de las sustancias húmicas existentes originalmente en el suelo. Por ello se han realizado numerosos estudios para encontrar un extractante que no produzca alteraciones o que sean mínimas. En este sentido, han sido las resinas cambiadoras de iones en forma sódica las que han recibido últimamente la máxima atención.

En este trabajo se estudia la acción de dos extractantes (solución 0,5 N de NaOH y resinas catiónicas) sobre las fracciones húmicas de un suelo rico en materia orgánica, las cuales se han analizado mediante espectroscopía infrarroja y métodos analíticos de grupos funcionales.

### MATERIAL Y METODOS

Para este estudio se utilizó un suelo aluvial, cuyas características vienen dadas en el cuadro 1.

CUADRO 1.—*Características del suelo.*

Carbonatos ... ..	21,27 %
Materia orgánica total ... ..	58,09 %
Materia orgánica oxidable ... ..	20,88 %
C ... ..	12,14 %
N ... ..	1,09 %
pH ... ..	7,55
pH en ClK ... ..	7,20
Contenido en cenizas ... ..	32,55 %

La relación  $C/N = 11,13$ , indica una actividad biológica apreciable.

Para las determinaciones de materia orgánica oxidable y de carbono se siguió el método WALKLEY-BLACK (1934) y para el nitrógeno el método KJELDAHL. Los carbonatos se determinaron utilizando un calcímetro Bertrand. Después de hallar por calcinación el contenido en cenizas, se halló la materia orgánica total.

La primera extracción de sustancias húmicas se realizó mediante el método BLACK (1965). Previamente se eliminó el  $CO_2Ca$  del suelo mediante lavados con HCl al 50 %.

Los ácidos húmicos se precipitaron con HCl concentrado hasta  $pH = 1$ . Se separó el precipitado (ácidos húmicos) del sobrenadante (ácidos fúlvicos) por centrifugado durante 15 minutos a 3.000 r.p.m. Los ácidos húmicos se lavaron varias veces con agua destilada y se secaron al aire. Los fúlvicos se purificaron por diálisis introduciéndolos en bolsas de colodión y se secaron en estufa a 40 °C.

Para la extracción de sustancias húmicas con resina se siguió el método de HERNANDO y col. (1971), utilizando resina Lewatit-S-100 en forma sódica. Las fracciones húmicas se separaron y purificaron según el procedimiento anterior.

Los espectros infrarrojos de las fracciones húmicas se hicieron en un espectrofotómetro Beckman IR-20-A con atmósfera controlada mediante purgador de aire seco y libre de CO<sub>2</sub>.

Los espectros se obtuvieron en la región comprendida entre 4.000 y 300 cm<sup>-1</sup>; para ello se siguió la técnica de las pastillas de KBr (1,5 mg. de muestra + 398,5 mg. de KBr).

Según BELLAMY (1958) y HERNANDO (1971), las bandas de absorción infrarroja, para ácidos húmicos y fúlvicos más probables son:

- 3.690 cm<sup>-1</sup>. — Vibraciones de valencia de los grupos OH de arcillas.
- 3.400, 1.120, 1.090 cm<sup>-1</sup>. — Vibraciones de valencia de alcoholes y fenoles. La banda 3.400 también puede deberse al agua.
- 2.970, 2.950, 1.460, 1.370 cm<sup>-1</sup>. — Vibraciones de valencia y deformación de los CH<sub>3</sub> alifáticos.
- 2.920, 2.850, 1.460 cm<sup>-1</sup>. — Vibraciones de valencia y deformación de CH<sub>2</sub> alifático.
- 1.715, 1.410, 1.240, 920 cm<sup>-1</sup>. — Grupos ácidos.
- 1.650, 1.625 cm<sup>-1</sup>. — Vibraciones de los enlaces C=C, C=O de quinonas, grupos ácidos, C=N y agua.
- 1.600, 1.540, 1.500 cm<sup>-1</sup>. — Vibración del anillo aromático.
- 1.265, 1.240 cm<sup>-1</sup>. — Vibraciones de enlace C—O de éteres aromáticos.
- 1.028, 688, 620, 578, 528, 460 cm<sup>-1</sup>. — Vibraciones del enlace Si—O de arcillas.

Para la determinación de acidez total y grupos carboxílicos se siguieron los métodos de DRAGUNOV y KUKHARENKO, dados por KONONOVA (1966); para los grupos quinona el método de SCHNITZER y RIFFALDI (1972).

## RESULTADOS Y DISCUSION

En el cuadro 2 viene dado el resultado de los análisis de grupos funcionales (carboxilos, fenoles y quinonas) que hay en los

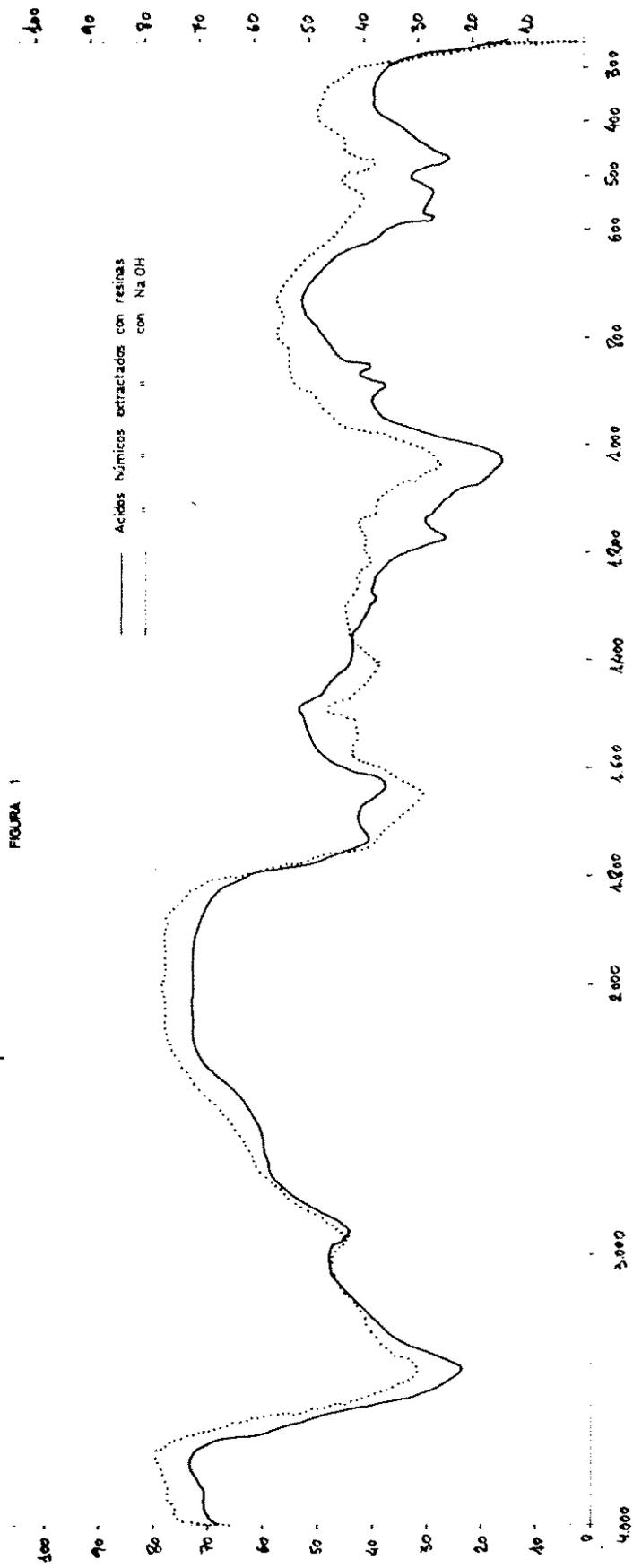


FIG. 1. Espectros infrarrojos de ácidos húmicos extraídos con resina catiónica y NaOH 0,5 N.



Fig. 2. Espectros infrarrojos de ácidos fúlvicos extraídos con resina catiónica y NaOH 0,5 N.

ácidos húmicos y fúlvicos en relación con el extractante utilizado. Los resultados se expresan en meq./100 g. de muestra. Los valores son la media de cuatro repeticiones.

La figura 1 representa el espectro infrarrojo de los ácidos húmicos extraídos con resina y con NaOH 0,5 N. La figura 2 es el espectro infrarrojo de los ácidos fúlvicos extraídos con resina y solución NaOH 0,5 N.

De la observación del cuadro 2 y las figuras 1 y 2, se puede deducir que tanto los análisis de grupos funcionales como las ban-

CUADRO 2.— *Análisis de grupos funcionales (en meq/100 g. de muestra).*

<i>Fración empleada</i>	<i>Extractante</i>	<i>Grupos carboxílicos</i>	<i>Grupos fenólicos</i>	<i>Grupos quinona</i>
Ac. húmicos	Resina	194,84	403,37	473,98
	NaOH 0,5 N	190,66	363,79	343,01
Ac. fúlvicos	Resina	109,66	419,99	608,40
	NaOH 0,5 N	162,83	323,01	569,95

das de los espectros de absorción infrarroja son distintos para los dos extractantes, de donde resulta que existe una acción del extractante sobre la fracción húmica extraída.

En la región correspondiente a  $890\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda de absorción solamente en los ácidos húmicos extractados con resina.

Esta banda corresponde a grupos  $\text{>C=CH}_2$ . La desaparición de este grupo en los ácidos húmicos extraídos con NaOH podría explicarse como el resultado de un proceso de oxidación. HANSCH y HELMKAP (1968) indican la posibilidad de que en este grupo, en medio alcalino, se produzca una ruptura de la molécula por el doble enlace, pasando el grupo terminal  $\text{=CH}_2$  a  $\text{CO}_2$  y el resto a cetona o quinona.

En la región de  $1.180\text{ cm}^{-1}$  en que presentan absorción los grupos aldehído, existe una absorción para los ácidos húmicos extractados con resina que no existe para los extractados con NaOH.

Las bandas de  $3.400$  y  $1.240\text{ cm}^{-1}$  son más intensas en el caso de los ácidos húmicos extractados con resina, lo que indica una mayor proporción de radicales OH. También los extractados con resinas presentan una absorción más intensa a  $1.240$  y  $908\text{ cm}^{-1}$  que indica una mayor cantidad de grupos carboxilos. Todo esto

viene confirmado con los resultados del análisis de grupos funcionales.

La absorción a 1.025, 680, 525 y 466  $\text{cm}^{-1}$  es mayor para los ácidos húmicos extractados con resina, lo que indica una mayor cantidad de sílice.

Los ácidos fúlvicos extractados con NaOH, presentan una absorción más intensa en las zonas de 3.600 a 2.500  $\text{cm}^{-1}$ , que es la correspondiente a  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  alifáticos, CH aromáticos, CO de ésteres alifáticos y alcoholes y fenoles.

Las bandas correspondientes a absorción de grupos ácido: 1.715, 1.416, 1.248 y 110  $\text{cm}^{-1}$  son más pronunciadas para los ácidos fúlvicos extractados con NaOH. El análisis de grupos funcionales también nos da una mayor proporción de COOH para los ácidos fúlvicos extractados con la solución alcalina.

El análisis de grupos funcionales nos da una mayor proporción de grupos OH y quinonas para los ácidos fúlvicos extractados con resina.

La extracción con resinas de la materia orgánica humificada se realiza mediante un proceso de intercambio de cationes, con lo que las fracciones húmicas pasan a la solución sin experimentar cambio alguno en su constitución fisico-química o éste es mínimo.

La acción extractante de la sosa depende de los cationes asociados al complejo arcillo-húmico y fundamentalmente al grado de saturación del calcio. La utilización de la solución alcalina como extractante produce reacciones químicas que modifican tanto los grupos funcionales como la longitud de las cadenas de los compuestos heteropolicondensados que constituyen las fracciones húmicas.

Si la extracción se realiza sin atmósfera inerte se favorece la acción oxidante del extractante alcalino.

En el caso de que la solución extractante tenga un  $\text{pH} = 10$  o mayor, se provoca una neoformación, puramente artificial, de compuestos húmicos a expensas de la materia orgánica fresca que se oxida en presencia de NaOH, según indican DUCHAUFOR y JACQUIN (1968). Los compuestos húmicos así formados son siempre poco polimerizados y pueden ser ácidos fúlvicos o ácidos húmicos pardos.

Para los ácidos fúlvicos habrá que tener en cuenta que al lavar el suelo con HCl para eliminar carbonatos, se ha producido una

disolución parcial de estos ácidos, que se ha eliminado junto con las aguas de lavado.

LEVESQUE y SCHNITZER (1967) llegaron a la conclusión de que la relación C ácidos húmicos/C ácidos fúlvicos, es mayor cuando se utiliza resina como extractante que cuando se emplea NaOH, lo que interpretan como que los ácidos húmicos extraídos con resina tienen un peso molecular más elevado. Los resultados obtenidos mediante el estudio de los espectros infrarrojos y el análisis de grupos funcionales nos dan una confirmación de esta teoría.

### CONCLUSIONES

- 1.<sup>a</sup> Los ácidos húmicos, extractados con resina, de un suelo aluvial, tienen un mayor contenido en grupos oxhidrilo, carbonilo y quinona que los extractados con NaOH 0,5 N, así como una mayor cantidad de silicatos.
- 2.<sup>a</sup> Los ácidos fúlvicos extractados con NaOH, presentan mayor cantidad de grupos ácido, mientras que los extractados con resina tienen más cantidad de grupos fenoles y quinona.

### RESUMEN

En este trabajo se estudia la acción de dos extractantes (resinas catiónicas y solución 0,5 N de NaOH) sobre la estructura de las fracciones húmicas. Se observa, por análisis de grupos funcionales y espectroscopía infrarroja, que los ácidos húmicos extraídos con resina tienen mayor contenido en grupo oxhidrilo, carbonilo y quinona, mientras que los fúlvicos extraídos con NaOH presentan mayor cantidad de grupos ácido.

### REFERENCIAS

- BELLAMY, L. J.  
1958 The infrared spectra of complex molecules. Wiley, New York.

- BLACK, C. A. and col.  
1965 Methods of soil analysis II. *Am. Soc. of Agron. Inc. Publisher. Madison, Wisc.*
- DUCHAUFOR, Ph., JACQUIN, F.  
1968 Nouvelles recherches sur l'extraction et le fractionnement des composés humiques. *Bull. de l'Ecole Nat. Sup. Agron. de Nancy*, VIII fasc. I.
- HANSCH, C. C., HELMKAMP, G.  
1968 Síntesis de química orgánica. Ed. del Castillo, Madrid.
- HERNANDO, V., ORTEGA, C., FORTÚN, C.  
1971 Aplicación de la espectroscopía infrarroja al estudio de la acción de los extractantes: hidróxido sódico y resina Lewatit-S-100 sobre la fracción húmica de la materia orgánica. *Anal. Edaf.*, XXX (11-12).
- KONONOVA, M. M.  
1966 Soil Organic Matter. Pergamon Press. London.
- LEVESQUE, M., SCHNITZER, M.  
1967 The extraction of soil organic matter by base chelating resins. *Can. J. Soil. Sci.*, 47: 1.
- SCHNITZER, M., RIFFALDI, R.  
1972 The determination of quinone groups in humic substances. *Soil Sci. Amer. Proc.*, vol. 36.
- WALKLEY, A., BLACK, A.  
1934 An examination of the Dedjareff method for determining of soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.*, 37.