



UNIVERSIDAD DE MATANZAS
"CAMILO CIENFUEGOS"
FACULTAD DE INGENIERIAS QUÍMICA – MECÁNICA.

MONOGRAFÍA

ÁCIDOS HÚMICOS. FORMAS DE EXTRACCIÓN Y USOS

*Ing. Irina Pedroso Rodríguez
Dr. Felix Juan Domínguez Alonso
Dpto. de Química e Ing. Química*

Noviembre, 2006

Ácidos húmicos. Formas de extracción y usos.
Ing. Irina Pedroso Rodríguez, Dr. Félix Juan Domínguez Alonso
Universidad de Matanzas, Facultad de Ingenierías Química y Mecánica.

INTRODUCCIÓN.

A pesar de sus ventajas, el empleo de fertilizantes químicos solo no ha podido solucionar los múltiples problemas relacionados con la fertilidad del suelo y debido al uso intensivo de este insumo agrícola, en función de métodos inadecuados de manejo de suelos y de los cultivos, se han presentado serios problemas de degradación ambiental, de pérdida de la capacidad productiva de los suelos y la contaminación de los alimentos destinados a la población. Por tales razones resulta imprescindible la búsqueda y evaluación de fuentes alternativas de fertilización, una de las cuales la constituye el uso de materiales orgánicos y el uso de biofertilizantes.

A nivel internacional existe una tendencia a sustituir productos químicos que se utilizan en la fabricación y/o producción de alimentos, por productos naturales, pues se ha expuesto que los productos químicos pueden ser una de las fuentes causantes del incremento de cáncer y otras enfermedades que se observa en la actualidad, por lo que existe una tendencia a disminuir el consumo de los mismos e incrementar la utilización de productos naturales.

Dentro de éste contexto, la producción de fertilizantes orgánicos se ha convertido en una necesidad, para poder realizar producciones de alimentos ecológicos, es decir, libres de productos químicos.

El ácido húmico es el componente activo del humus, por lo que trabajos sobre purificación y usos del mismo, se reportan a nivel internacional, buscándose las vías y métodos más adecuadas para la extracción del mismo, su uso como fertilizante y en terapéutica en el tratamiento del virus de inmunodeficiencia adquirida SIDA y de diferentes tipos de metástasis de cáncer.

El objetivo de este trabajo es realizar una fundamentación teórica sobre la historia, definición, materias primas, métodos de extracción y usos que puede tener los ácidos húmicos. Para esto se realizó búsquedas en Internet, así como en las literaturas especializadas.

1. Historia del Humus:

La palabra “humus” data de la época del Gran Imperio Romano, en el cual se utilizaba para nombrar el suelo (12, 14, 15). Sin embargo, las investigaciones sobre este suelo

comienzan a realizarse hasta el siglo XVIII, apareciendo el primer libro de Walerius como el primer manual de química agronómica en 1761 (12). Aunque las investigaciones sistemáticas de la naturaleza química de las sustancias húmicas se inicia en la primera mitad del siglo XIX, por autores como:

- El alemán, Kart Franz Achard en 1786, es el que descubre los ácidos húmicos, al extraerlos por primera vez de la turba de los pantanos (12).
- Sprengel en el año 1826 realiza las primeras descripciones detalladas y el análisis de ácidos húmicos (12). Así, a los ácidos húmicos poco solubles en álcali lo llama “carbón húmico”, que años después se le llama humina.
- Berzelius en 1839 descubrió los ácidos crénico y apocrénico, hoy en día llamados ácidos fúlvicos(12).
- Morder sistematizó, en 1862, las materias húmicas según el color y su solubilidad en agua y soluciones alcalina.

Ya en esta época Sprengel extrajo los ácidos húmicos del suelo, al igual que Achard, mediante un álcali, desde entonces este es el método más utilizado indiscutiblemente (12).

A través de los años, una gran cantidad de información acerca del humus ha sido acumulada, ciertos componentes han sido identificados; la naturaleza y propiedades han sido ampliamente conocidas y los factores que controlan su existencia son bien aceptados como conocimiento común. De aquí que, hasta en algunos casos, se ha podido determinar ciertas partes de la estructura del mismo (15) obstante, es hasta inicios del siglo XX cuando se realizan la mayoría de las investigaciones significativas (12), de aquí que en 1919, el científico sueco S. Oden sistematizó las materias húmicas propiamente dichas, en cuatro grupos: carbón húmico, ácidos húmicos , ácidos himatomelánico y fulvoácidos.

La aparición de nuevas tecnologías, después de la Segunda Guerra Mundial (químicos, microscopía electrónica, distintos tipos de cromatografía y espectroscopia), aumenta las posibilidades del estudio profundo de la naturaleza y estructura de estas materias.

Muchos investigadores, pensaban que las sustancias húmicas eran productos artificiales que se originaban al tratar el suelo con soluciones alcalinas, las cuales se empleaban para su extracción. Sin embargo, la existencia como compuestos naturales se demuestra gracias a la posibilidad de extraer las mismas de restos vegetales humificados en forma de soluciones acuosas y de suelos, mediante procedimientos suaves (10).

2. Necesidad de ácidos húmicos como biofertilizante orgánico

La industrialización de la agricultura, responde fundamentalmente al empleo de abonos químicos y pesticidas, a la producción de nuevas variedades de aspectos más atractivos y a la progresiva mecanización de la forma de cultivo más practicada: el *monocultivo* (1). Por todo esto, en la actualidad la agricultura convencional está atravesando por una crisis ecológica y socio – económica (1).

Los fertilizantes minerales tienen un impacto negativo sobre las propiedades físicas del suelo y la fertilidad. La acumulación de cargas contaminantes en los suelos supone un riesgo para el futuro inmediato y a largo plazo, ya que el aumento progresivo de dicha carga puede transformarlos en sistemas inestables (degradación del ecosistema) y un aumento en los costos de producción (1, 2). La conservación de los suelos se ha convertido en una necesidad imprescindible para el mantenimiento de la vida en la tierra (8)

Una solución ha sido la genética, la cual ha brindado una enorme mejora productiva de muchas especies vegetales. Sin embargo, resulta obvio que la creciente capacidad de control de los parásitos y el mayor conocimiento de la fisiología vegetal, sobre todo desde el punto de vista nutricional, han contribuido de manera muy significativa, a dichos avances. Y es aquí donde entran a jugar un papel decisivo productos tales como las sustancias húmicas, que exaltan la capacidad de absorción y movilización de nutrientes por las plantas, de manera que cada proceso de biosíntesis se ve optimizado con beneficios productivos y cualitativos. Hasta ahora, las sustancias húmicas se han venido empleando mayoritariamente como mejoradores de las condiciones de fertilidad de los suelos, es decir, para optimizar la estructura, permeabilidad, niveles de materia orgánica, entre otros, de los suelos. O sea, se han aprovechado sus efectos indirectos sobre los cultivos (10).

En muchos sentidos la agricultura orgánica es más preservadora de los recursos naturales y más protectora del medio ambiente que la agricultura convencional. La agricultura orgánica es un sistema de producción que sostiene la producción agrícola eliminando o excluyendo en gran medida los fertilizantes y pesticidas sistémicos, los sistemas orgánicos bien manejados usan menos pesticidas, fertilizantes, y antibióticos sintéticos por unidad de producción que los convencionales, lo que hace que los costos se reduzcan y disminuyen los efectos ambientales y de salud, sin que decrezcan los rendimientos de los cultivos (1).

Otra razón muy importante es el exceso de nitratos en las plantas, causados por fertilizantes y pesticidas químicos, los cuales dan lugar a la formación de nitritos en las plantas, que posteriormente se transforman en nitrosaminas, es decir, agentes cancerígenos. Este problema, ha llevado a la aparición de un mercado nuevo como lo es, el mercado de los productos orgánicos; el cual, en países como Japón, ha mostrado una gran dinámica al pasar de 200 millones de dólares en 1990, a 1 billón de dólares en 1996 y a 1.4 billones de dólares en 1997 (11).

Este mercado también, ha sido una respuesta a las siguientes problemáticas:

- Contaminación de los recursos naturales y del medio ambiente: Debido al empleo indiscriminado de fertilizantes y todo tipo de productos químicos se presentan los siguientes problemas en las aguas tanto superficiales como subterráneas (11):
- Pérdida de la calidad natural de los alimentos: Se entiende por calidad toda aquella relacionada con el contenido nutritivo (proteínas, vitaminas, oligoelementos, etc.) y con la simultánea ausencia de productos tóxicos o contaminantes (pesticidas, drogas, etc.). Es decir, no solamente los aspectos puramente externos del producto, aunque estos también puedan tener su importancia (11).

3. Sustancias húmicas:

Según Stevenson, se utiliza este término como nombre genérico para denominar la materia coloreada o las fracciones de esta, basándose en sus características de solubilidad (16).

Aunque también se puede decir que son una serie de sustancias de un peso molecular relativamente grande, coloreadas desde amarillo hasta negro, formadas por reacciones de síntesis secundarias (16, 10,11)

Además son los productos orgánicos de biosíntesis, de mayor distribución en el planeta, actualmente se conoce que constituyen el 95% del total de la materia orgánica disuelta en sistemas acuáticos, actuando como el gran sistema buffer, el cual tiene serias implicaciones la acidez de lagos y ríos. También se puede decir que son los compuestos de mayor actividad química en los suelos con una capacidad de intercambio de cationes y

aniones superior a las arcillas (5, 6). Sin embargo, son componentes de larga duración en sistemas de suelos naturales, persistiendo por cientos y hasta miles de años, que pueden ser destruidos en menos de 15 años realizando prácticas agronómicas (5, 6).

Aunque las sustancias húmicas pueden ser encontradas en cada cucharada de suelo y cada gota de agua en el planeta tierra, nadie ha tenido éxito en los últimos 200 años en describir su estructura. La complejidad intrínseca de estos materiales debida a la variabilidad de factores que intervienen en su formación (material original, microorganismos del suelo, condiciones ambientales...), hace que el estudio de las estructuras químicas que las conforman y de sus efectos sobre las plantas sea realmente complicado (10). Las sustancias húmicas cambian su arreglo molecular junto con los cambios en las condiciones del sistema circundante (6).

Las sustancias húmicas primero fueron de gran prominencia en la agricultura, debido a sus influencia en la estructura, propiedades de retención de agua, y el estado de nutrientes de los suelos. Son moléculas complejas, orgánicas y ácidas formadas por la descomposición de plantas, animales y material microbiano (5).

Son abundantes y persisten en la biosfera y la superficie inmediata del suelo, al estar presentes en forma particular y disuelta en los suelos, aguas y sedimentos (4, 10, 16), además de interactuar con variedad de solutos adheridos a su superficie, y son fotoquímicamente activos (3).

Entre un 60% y un 90% de la materia orgánica del suelo está constituida por estos materiales de naturaleza lignoprotéica (4,10).

En conclusión, el humus está formado por sustancias húmicas y no húmicas, aunque los términos humus y sustancias húmicas son empleados como sinónimos por algunos autores (10, 16).

Las sustancias húmicas constituyen el complejo de compuestos orgánicos de color marrón, pardo y amarillo, que se extraen del suelo por diversos solventes: soluciones de álcalis, sales neutras de los ácidos minerales (en particular el pirofosfato de sodio) y sales neutras de los ácidos orgánicos. (11)

Las sustancias húmicas son extremadamente versátiles. Proveen una forma económica y concentrada de materia orgánica que puede reemplazar el agotamiento de humus causado por métodos de fertilización convencionales en los suelos, además puede estimular el crecimiento más allá de los efectos de la utilización de nutrientes minerales solamente (6, 15). Algunos autores excluyen de la totalidad de la materia orgánica, la fracción orgánica soluble en agua y la materia orgánica estabilizada: el humus. (10, 16)



FIGURA 1: Fraccionamiento de materiales orgánicos del suelo (9, 10, 16)

Actualmente se conoce, dentro de ciertos intervalos, la composición elemental de las sustancias húmicas. Por consiguiente, la incapacidad de definir las sustancias húmicas en términos químicos específicos nos fuerza a usar definiciones imprecisas, en base únicamente a las características observadas en los procesos de su fraccionamiento. (10)

En este sentido, es posible realizar un fraccionamiento de las sustancias húmicas en distintos componentes que presentan propiedades físicas y químicas diversas. La técnica de fraccionamiento más común y aceptada, es la basada en las diferentes solubilidades en agua de valores de pH. Así, Ramos distingue entre (10):

- **Ácidos húmicos:** la fracción de las sustancias húmicas insolubles en agua bajo condiciones ácidas ($\text{pH} < 2$), pero soluble a valores mayores de pH.
- **Ácidos fúlvicos:** la fracción soluble en agua en todo el intervalo de pH.
- **Humina:** Fracción insoluble a cualquier valor de pH.

Las sustancias húmicas presentan gran complejidad en cuanto a su composición y estructura. Para conocer la composición de estas sustancias han sido necesarios grandes esfuerzos, dependiendo esta de su origen, método de extracción y otros parámetros. La mayoría de los datos obtenidos indican que estos materiales están constituidos, en gran medida, por anillos aromáticos unidos entre sí y a otras estructuras de carácter alifático. Las similitudes entre diversas sustancias húmicas son más numerosas que sus diferencias (10), de aquí que estos productos sean identificados como un mismo grupo de sustancias. Debido a las diferencias existentes en estas sustancias,

los resultados de las mediciones de las propiedades de dichas sustancias deben ser valores medios o rangos, como se muestran en la siguiente tabla.

TABLA 1: Intervalos usuales para la composición elemental de las sustancias húmicas.

(6, 10)

Elemento	Ácidos Húmicos (%)	Ácidos Fúlvicos(%)
Carbono	53,8 - 58,7	40,7 - 50,6
Oxígeno	32,8 - 38,3	39,7 - 49,8
Hidrógeno	3,2 - 6,2	3,8 - 7,0
Nitrógeno	0,8 - 4,3	0,9 - 3,3
Azufre	0,1 - 1,5	0,1 - 3,6

Se puede observar como las sustancias húmicas con mayor contenido de oxígeno y menor contenido de carbono, son los ácidos fúlvicos. (10)

3.1 Ácidos húmicos.

Por ácidos húmicos se entiende:

El grupo en el que se engloban las materias que se extraen del suelo por disolventes (NaOH, KOH, NH₄OH, Na₂HCO₃, Na₄P₂O₇, NaF, oxalato sódico, urea, y otros) y que al acidificar con ácidos minerales, se precipitan de las soluciones obtenidas en forma de un gel oscuro. (11)

Al observar detenidamente la definición de ácidos húmicos se puede decir sin temor a equivocarse que el ácidos húmicos aislados, en realidad no se un ácido, pues es el

producto de la adición de un ácido a una solución alcalina, y el producto de esta reacción es una sal (6).

Los ácidos húmicos son según Michael Music en el 2003 “Una compleja mezcla de polímeros y copolímeros” y, por tanto, están constituidos por monómeros, que a su vez están formados por otras unidades estructurales. Entre las unidades citadas, destacan según lo publicado por Romera en le 2004 “los compuestos aromáticos de tipo fenólicos y nitrogenados, tanto cíclicos (indol, pirimidina, purinas y otros), como aminoácidos alifáticos” (10).

Los compuestos aromáticos de tipo fenólicos, constituyen la rejilla de carbono. A su vez existen átomos aislados (-O-, -N=) o agrupaciones (-NH-, -CH₂-), que sirven de puentes, los cuales unen el sistema de anillos formando una estructura porosa, “esponjosa” (8, 9, 10). Aunque el enlace puede efectuarse también directamente a través del carbono (10, 11, 17).

La heterogeneidad propia de los polímeros de los ácidos húmicos, no permite especificar un peso molecular definido. Por esta razón, los índices obtenidos por distintos autores, dependen, sobre todo, de la desagregación de las partículas de los ácidos húmicos que se alcanzan empleando un disolvente u otro. (11)

Lo anteriormente dicho puede observarse al ver como mediante técnicas de osmometría, crioscopía, viscosimetría y el método de difusión, se han obtenido valores de peso molecular que oscilan entre 700 y 1400. Sin embargo los datos obtenidos por ultracentrifugación hablan de magnitudes del orden de 30 y 50 mil (Romera,2004; Susic, 2003). De aquí se puede decir que en dependencia de la técnica usada se obtienen pesos moleculares diferentes, estos pueden variar de varios miles para los ácidos fúlvicos hasta los cientos de miles para lo ácidos húmicos (10, 13).

Actualmente, ya no existen dudas en cuanto a si la estructura es amorfa o cristalina, pues según (11) “se ha demostrado convincentemente la estructura amorfa de dichos ácidos”.

El contenido de las moléculas de ácidos húmicos, según (11), refiriéndose a un análisis por difracción, es el siguiente:

- Rejillas atómicas de carbono aromático.
- Carbono no organizado en rejillas aromáticas que entra en composición de los radicales (cadenas).

Las moléculas de los ácidos húmicos no son compactas, sino que poseen una estructura blanda “esponjosa”, con multitud de poros internos. Estos grados de estructura

determinan de forma significativa su capacidad de retención de agua y sus propiedades de absorción. De este modo, la hidrofilia depende de la proporción de rejillas aromáticas del carbono en las moléculas, ya que poseen propiedades hidrófobas, y de los radicales laterales, portadores de los grupos hidrófilos. También la presencia de grupos hidrófilos determina la tendencia de las materias a formar compuestos intracomplejos (quelatos) con cationes polivalentes (11).

Sin embargo, hoy en día, existen trabajos que indican que no se puede esperar un comportamiento específico de estas sustancias, solo se pueden predecir tendencias de este. (3)

Con lo que respecta a su toxicidad, La Agencia de Protección al Medioambiente de Estados Unidos, recibe peticiones para establecer la tolerancia de ciertos químicos contenidos en los pesticidas. Teniendo como resultado el análisis de los ácidos húmicos obtenidos por extracción de sales de sodio. (8)

Toxicidad oral: LD50 > 5 000 miligramos/kilogramo (mg/kg), ninguna irritación primaria de la piel y una irritabilidad media en los ojos. (8)

Basados en estudios agudos de toxicidad, muy conocidos, los ácidos húmicos obtenidos a partir de sales de sodio no son tóxicos para los humanos. No ha habido reportes de toxinas asociados a estos compuestos. Varios estudios de toxicidad han demostrado que es no tóxico ni irritante, en pruebas en animales. La literatura publicada reporta que es no genotóxico, no teratogénico y no mutagénico, también probado en animales. (8)

3.2 Ácido Fúlvico

Los ácidos fúlvicos son la fracción de las sustancias húmicas solubles en agua bajo cualquier condición de pH. Ellos permanecen en solución después de removido el ácidos húmicos por la acidificación. (6, 10,16)

Estos compuestos se diferencian de los ácidos húmicos por su coloración más clara (Ver Anexo 4), por su contenido relativamente bajo en carbono (menos del 55 %), y su buena solubilidad en agua, alcohol, álcalis y ácidos minerales. (11)

Estos contienen sustancias reductoras y posiblemente en cantidades mayores que los ácidos húmicos, aproximadamente entre un 20 y 25 % (11, 16).

Las propiedades comunes de los ácidos húmicos y fúlvicos son su heterogeneidad y posibilidad de separación en una serie de fracciones por distintos procedimientos

(mediante precipitación fraccionada por ácidos y soluciones buffer, métodos de ultracentrifugación, electroforesis y cromatografía).

Para concretar, los ácidos fúlvicos, poseen en esencia unidades estructurales similares a los ácidos húmicos, se caracterizan por la presencia de una fracción nuclear poco pronunciada (rejillas aromáticas de carbono) con predominio de cadenas laterales. Esto da fundamento para considerarlos como los representantes menos “maduros” del grupo de los ácidos húmicos (11).

3.3 Huminas del humus.

Bajo el término huminas, se engloba, la fracción de las sustancias húmicas que no es soluble en agua bajo ninguna valor de pH. (8, 10 11 16)

Esto en otras palabras, las huminas son las sustancias que no se extraen con soluciones alcalinas, de un suelo descalcificado (incluso por tratamientos múltiples). (11)

En la actualidad, se ha aceptado el concepto de que las huminas son ácidos húmicos que han perdido la capacidad de disolverse en álcalis en las condiciones del suelo, pudiendo ser esto resultado de la alteración de las propiedades químico-coloidales, provocada por la desecación e interacción de los ácidos húmicos con la parte mineral del suelo. (11)

Aunque no siempre se puede decir que las huminas son, en su totalidad, ácidos húmicos, porque pueden contener restos vegetales que no están del todo humificados. (11)

La siguiente figura sintetiza las propiedades más importantes de las sustancias húmicas.

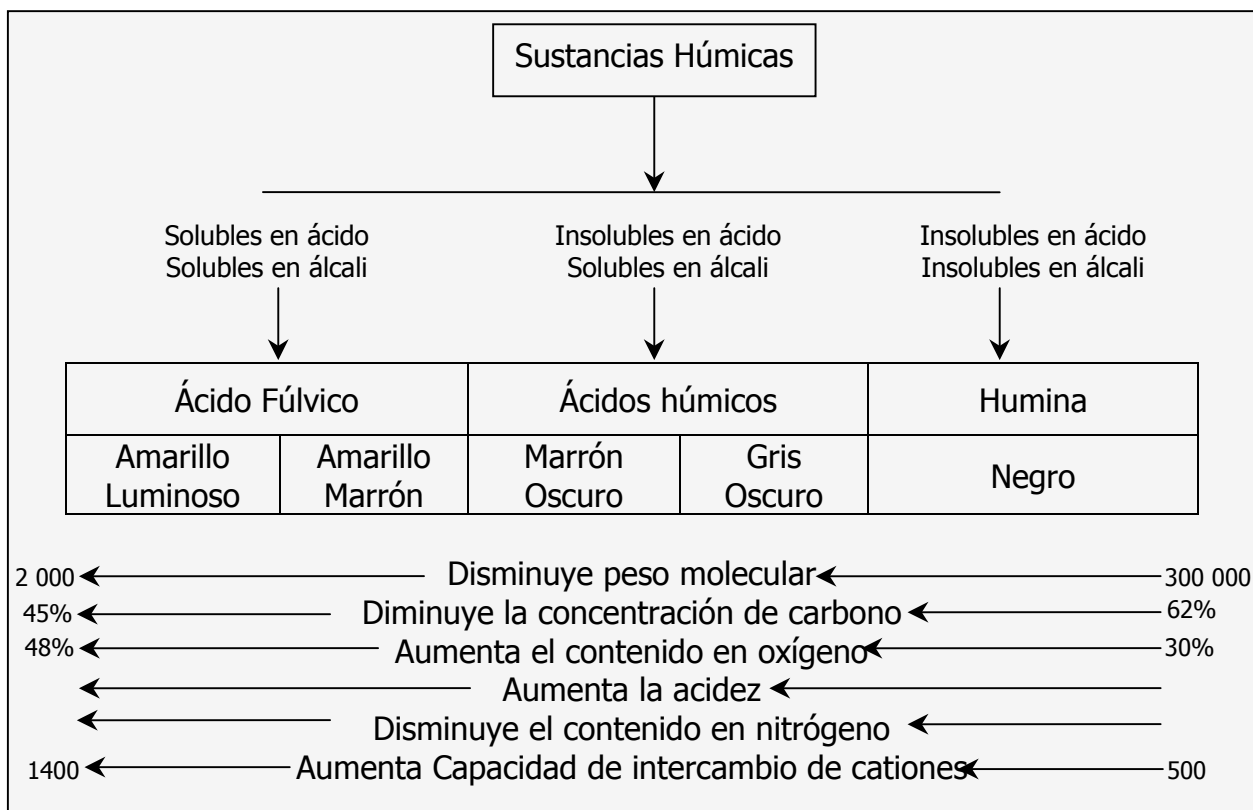


FIGURA 2. Fraccionamiento y propiedades de las sustancias húmicas (7, 10, 16)

Es importante tener claro que en la actualidad, se cree que todas las sustancias húmicas son ácidos húmicos, que difieren en sus propiedades y tienen un papel diferente en el suelo. Desde los que tienen una mayor movilidad y menor dimensión molecular (ácidos fúlvicos), que son representantes menos maduros de los ácidos húmicos, hasta los que tienen mayor dimensión y no se diluyen en agua a ningún valor de pH, por estar más arraigados a las sustancias del suelo, estas son las huminas (7,11).

4. Metodología de extracción de ácidos húmicos.

Luego de haber hecho una definición de las sustancias húmicas y habernos detenido en los ácidos húmicos en particular, se puede pasar a citar las diferentes metodologías de extracción que se encuentran en la literatura consultada.

La mayor parte de la materia orgánica de los suelos y sedimentos se encuentra en formas insolubles: complejos macromoleculares aislados o unidos mediante cationes divalentes o trivalentes (Ca^{2+} , Fe^{3+} y Al^{3+}), en combinación con otros componentes

inorgánicos como arcillas para formar el complejo arcillo – húmico o atrapada entre láminas de arcillas expandidas (10, 16).

Dado que las sustancias húmicas son polielectrolitos, permanecen insolubles en el agua del suelo cuando sus cargas están saturadas por los cationes, antes mencionados, o por hidrogeno. Cuando estos se remplazan por cationes monovalentes como Na^+ o K^+ , tiene lugar la solvatación de los polianiones, que se disuelven en agua. (10)

Para darse una idea de lo que se quiere, al hacer con los diferentes métodos de extracción, se definirán los requisitos de un método de extracción ideal (7, 10):

1. Conseguir extraer las sustancias húmicas sin alterarlas.
2. Que las sustancias húmicas extraídas no contengan contaminantes inorgánicos tales como arcillas o cationes polivalentes.
3. La extracción debe ser completa, siendo por tanto representativa de todas las fracciones de distinto peso molecular.
4. El método debe ser aplicable a todos los suelos.

Existen una gran variedad de técnicas, que dependen del extractante y material a extraer. Los extractantes más empleados se encuentran en la Tabla 2. (3, 10)

TABLA 2: Extractantes para los constituyentes orgánicos del suelo.

Tipo de material	Extractante	Materia Orgánica Extraída(%)
Sustancias Húmicas	Extractantes Fuertes:	
	NaOH	80
	Extractantes Medios:	
	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ y otros	30
	Extractantes Suaves:	
	Quelatos Orgánicos: acetilacetona, cupferrón, hydroxiquinoleína	30
	Ácido Fórmico (HCOOH)	55

Las metodologías de extracción de ácidos húmicos se clasifican en tres tipos, en correspondencia con la agresividad del reactivo que se utilizará para disolver las sustancias húmicas del suelo, estas son extracciones con (10):

- Extractantes Fuertes
- Extractantes Medios
- Extractantes Suaves

4.1 Extractantes fuertes.

Como extractantes fuertes se conocen el hidróxido de sodio (NaOH) o también puede utilizarse el hidróxido de potasio (KOH). Es el procedimiento más utilizado para la extracción de sustancias húmicas de tipo comercial. Para obtener mayor rendimiento se realizan extracciones sucesivas. También se realiza un lavado con ácido clorhídrico diluido (HCl_{ac}), para eliminar los cationes polivalentes, lo cual aumenta la eficiencia de extracción. (10, 11)

La mayor ventaja de este método es el alto por ciento de extracción que se obtiene siendo de 80%, debido a esto es el más utilizado en la industria (3, 10, 16).

Aunque es la más efectiva de las extracciones, presenta algunas desventajas de consideración (3, 10, 16):

- Disuelven fracciones minerales (arcillas) que contaminan la materia orgánica.
- Disuelven componentes estructurales y protoplasmáticos de la biomasa y tejidos frescos que se mezclan con la materia humificada.
- Se producen autooxidaciones de algunos constituyentes orgánicos al contactar con el aire
- Se producen condensaciones entre aminoácidos y grupos carbonilo de aldehídos aromáticos o quinonas para formar compuestos tipo húmico.

Tanto las alteraciones como la cantidad de materia orgánica extraída, son mayores cuanto más concentrada es la base y cuanto mayor es el tiempo de contacto (3, 10)

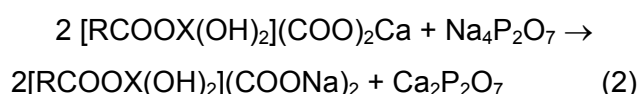
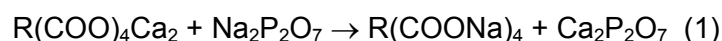
Para minimizar los cambios debidos a procesos de autooxidación, que puede producirse al contacto con el dioxígeno (O_2) del aire, toda la extracción debe hacerse en atmósfera inerte o de dinitrógeno (N_2).

Inclusive en trabajo con turbas, según É. Garnier-Sillam, S. Hairyento y Baurezgui en 1999, "Es indeseable, para turbas agrias, recomendar el uso de extractantes alcalinos fuertes para el estudio de elementos solubles en álcali,... Estos extractantes crean productos nuevos de gran dimensión molecular."(3)

4.2 Extractantes medios.

En muchos suelos y sedimentos, son algunos cationes como el calcio (Ca^{2+}), hierro ($\text{Fe}^{2+;3+}$) y aluminio (Al^{3+}) los que mantienen a la materia orgánica floculada. Por consiguiente, aquellos productos que inactiven dichos iones formando precipitados insolubles o complejos de coordinación solubles conseguirán solubilizar la materia orgánica. Algunos de estos ejemplos son el pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), el oxalato amónico y algunas otras sales neutras. De todos ellos, sin duda, el más utilizado es el pirofosfato sódico, que aunque muestra una efectividad extractiva de tan sólo un 30%, produce mínimas alteraciones en la materia orgánica. En algunos casos se emplean junto a productos alcalinos para aumentar su efectividad, así García et al. (1993b) muestran que la mezcla 0,1N NaOH/ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ es la más efectiva en la extracción de sustancias húmicas de ciertos tipos de turbas. (10)

Con el objetivo de minimizar las modificaciones de los materiales húmicos esta extracción debe ocurrir a pH mayor que 7. Las reacciones que ocurren en este caso fueron postuladas por Alexandrova (16), las cuales se muestran a continuación:



donde, X es un catión trivalente. Los ácidos húmicos recuperados del suelo por extracción con pirofosfato de sodio, usualmente, contienen hierro y aluminio como contaminantes.

Sin embargo según Deborah Pinheiro Dick y Peter Burba en 1999, “el rendimiento de la extracción de sustancias húmicas no solo depende del extractante elegido, sino, en gran parte, en el tipo de suelo. De acuerdo con los mecanismos de dilución, los extractantes diluyen diferentes fracciones de sustancias húmicas, pero los rendimientos de los procedimientos examinados (extracción alcalina y neutral con pirofosfato, respectivamente) fueron parcialmente equivalentes.” (8)

En investigaciones publicadas por Journal Brazilian Society (8), han concluido que las sustancias húmicas extraídas con pirofosfato de sodio tiene un mayor peso molecular que las sustancias húmicas obtenidas por extracción con hidróxido de sodio.

4.3 Extractantes suaves.

Como alternativa a la agresividad de los extractantes alcalino, se han venido utilizando algunos procedimientos más suaves. Entre otros agentes complejantes como EDTA, acetilcetona, cupferrón y disolventes orgánicos de varios tipos como el

tetrahidrofurano. Una manera de aumentar la efectividad es la mezcla de estos reactivos con otros productos, como la urea a altas concentraciones. Obviamente, aunque las alteraciones que se producen en la materia orgánica extraída son menores, la efectividad que muestran estos productos es mucho menor. (10)

5. 5. Materias primas para la extracción de ácidos húmicos.

Existen diversos materiales de los que se puede extraer sustancias húmicas y en particular los ácidos húmicos. A continuación se hará referencia a algunos:

- A partir de leonardita, es homogenizado y filtrado para garantizar mejor calidad en el producto final (6).
- A partir del humus de lombriz (11).
- A partir de la turba (12, 17).

6. Usos de los ácidos húmicos.

El uso principal de las sustancias húmicas es en la agricultura, como fertilizante orgánico, por las grandes ventajas que le brinda tanto al suelo como a las plantas, entre las que se pueden mencionar las siguientes (Disponible en: 3,4,10):

- Liberación biológica de nutrientes por parte de minerales insolubles.
- Fuerza, vigorosidad y crecimiento de la raíz de la planta
- Respiración
- Fotosíntesis
- Biohabilidad mineral y estabilización
- Estabilización del nitrógeno y eficiencia fertilizante
- Resistencia a las enfermedades.
- Mejora las propiedades físicas del suelo.
- Incrementa la energía para plantas y suelos.
- Incrementa la velocidad de germinación de las semillas.
- Elimina toxinas.
- Incrementa los rendimientos y la calidad de las plantas.
- Agrega oxígeno al suelo.
- Incrementa las poblaciones de microorganismos en el suelo.
- Reduce el uso de herbicidas entre un 25 – 50 % (5).

La diferencias entre ácidos húmicos y fúlvicos según el Dr. José Mario García (6) desde el punto de vista de aplicación, son principalmente relacionadas con su peso

molecular y su movilidad en la solución del suelo. Así, los ácidos húmicos con alto peso molecular tienen mayor impacto en las propiedades físicas y efectos biológicos locales del suelo, mientras que los ácidos fúlvicos con bajo peso molecular pueden primeramente influir en el transporte de micronutrientes en la solución del suelo así como tiene efectos biológicos en la rizhósfera. Utilizándose el ácido húmico como tratamiento contra la erosión de los suelos por sus propiedades de absorción y retención de agua. (6, 11)

6.1 Otros usos del ácidos húmicos:

- Industria del cemento o concreto: Puede usarse como agente licuante en concreto u hormigón, pues no reacciona con concreto, solo puede retardar o acelerar la aplicación de formulaciones. No solo reduce el consumo de concreto, además mejora las propiedades físico-mecánicas. También tienen potencial como aditivo especial de control de densidad (peso ligero) en cemento. Disminuye la tensión superficial de agua, favoreciendo a una mejor utilización de partículas sólidas en el concreto. (6,12)
- Industria del papel: es usado para colorear el papel, mientras mejora el grosor y elimina la penetración de sustancias tóxicas en las aguas residuales, todo esto al mismo tiempo. Además puede ser usado como aditivo especial para ciertos tipos de papeles oscuros, particularmente los papeles que requieren el uso de aceites, ceras, resinas, entre otros. (6,12).
- Agua de perforado: Los ácidos húmicos tienen tres tipos de funciones cuando son usados en fluidos de perforación; primero, reducen la viscosidad y la concentración de materiales gelatinosos formados por coagulación (gel); segundo, como disolvente, anticoagulante, dispersante y como agente de control reológico; tercero, como un emulsificante (6,12).
- Tratamiento de aguas residuales: puede ser usado el ácidos húmicos y sus derivados para eliminar metales tóxicos y sus iones de dichas aguas. Ayuda a la eliminación de grasas, aceites, líquidos orgánicos y materia suspendida. Puede ser considerado como una ayuda especial en la coagulación, y además ser usado en conjugación con polímeros floculantes solubles en agua para eliminar materia orgánica soluble. Su mayor efecto es observado en la eliminación de plomo, mercurio, cadmio, cobre, zinc, níquel y cromo. (6,12)
- Utilizados como adsorbentes: Los ácidos húmicos tiene una superficie porosa. Son materiales con un área superficial relativamente alta, presentando diferentes tipos

de terminales reactivos como los grupos de hidroxifenoles, grupos ácidos carboxílicos y tiene la habilidad de adsorber, absorber y extraer de forma selectiva varios materiales orgánicos así como algunos compuestos inorgánicos. Debido a estas propiedades, pueden ser usados como medios para filtros especiales, extractantes selectivos y sustancias cromatográficas; además, para eliminar cantidades de trazas de líquidos no acuosos tales como aceites, de corrientes acuosas y trazas de contaminantes de dichas corrientes (6,12).

- **Mejoramiento de las características del Asfalto:** Los ácidos húmicos pueden modificar los productos base del asfalto, como compuestos de cubrimiento, mátiqes, recubrimientos, etc. Debido a sus características dispersantes, tienen el potencia de mejorar las cargas de sólidos inertes. También tienen un uso potencial como agentes de resistencia de craqueo, aditivos para el control del flujo, agentes para la resistencia al hundimiento, modificadores de adhesión y como agentes para controlar la penetración y evaporación de los solventes asfálticos. Además de mejorar las características de envejecimiento y la estabilidad térmica de los sistemas de base asfáltica. Los ácidos húmicos ayudan a estabilizar ciertos tipos de asfaltos basados en compuestos a prueba de sonido y compuestos que van antes del recubrimiento. (6,12)
- **Prolongar la vida útil de las baterías:** Como materiales de superficie activa, los ácidos húmicos influyen en el tamaño y la morfología del plomo y el sulfato de plomo durante los ciclos de carga y descarga, y produce un incremento en el potencial de la carga del acumulador de plomo así como la capacidad de descarga y produce una reducción en la descarga de la batería y esto prolonga su vida. (6,12)
- **Cerámica:** Los ácidos húmicos han sido utilizados tradicionalmente en cerámica como agentes dispersantes y licuantes. Considerando que en el pasado eran usados, también para licuar vidrio, en el presente su uso se ha limitado para licuar y diluir la masa de la cerámica. La masa de cerámica preparada en estado líquido, necesita de agentes que la licuen, para optimizar el comportamiento reológico del lodo producido. (6,12)
- **Arenas para fundición:** Los ácidos húmicos puede ser usados como aditivos para la arena de las fundiciones, debido a sus propiedades dispersantes y características ligantes ambos en arenas de fundición con base de aceite y agua. (6,12)

- Grasa y lubricantes: Debido a la naturaleza organofílica y estabilidad, incluso a altas temperaturas, los ácidos húmicos pueden ser usados como un aditivo especial para modificar la estructura gelatinosa y otras propiedades saponíficas de las grasas y lubricantes. (6,12)
- Inmovilización de enzimas: Debido a las características hidrofóbicas y superficie potencialmente reactiva, los ácidos húmicos pueden inmovilizar ciertos tipos de enzimas. (6,12)
- Pinturas y recubrimientos industriales: Los ácidos húmicos pueden ser utilizados como agentes de color negro, pigmentos especiales y aditivos de control reológico en pinturas con base de aceite, recubrimientos industriales, barnices y lacas. Pueden ser especialmente usados en el coloreado de madera, cuero y alfombras. (6,12)
- Farmacéuticos y Cosméticos: Los ácidos húmicos pueden cambiar la actividad de las enzimas, por ejemplo en la piel. Son tradicionalmente usados en la industria farmacéutica en la preparación de sales para el baño y lodos de baño artificiales. En combinación con diferentes preservantes, los productos que contiene ácidos húmicos son aplicados en el tratamiento de enfermedades reumáticas y ginecológicas. También tiene un uso potencial en el tratamiento del cáncer. En el tratamiento contra el virus de inmunodeficiencia humana (VIH), las preparaciones de ácidos húmicos son útiles en el tratamiento del síndrome de inmunodeficiencia adquirida (SIDA) y se describen particularmente útiles solas o como adyuvantes para ser administradas en inmunovacunas contra el VIH (18).
- Tratamientos terapéuticos: algunos productos médicos con contenidos de ácidos húmicos son utilizados con este objetivo. Por ejemplo (4):
 - Atletas: para mejorar su desempeño mental y físico.
 - Aumentar las defensas del organismo
 - Deficiencia de macro y micro-elementos típica de una alimentación deficiente
- Tintas para impresión: Los ácidos húmicos pueden ser aplicados para modificar las propiedades reológicas de las tintas para impresión de color oscuro o negro. Estos tienen propiedades dispersantes (control de flujo) en ciertos tipos de sistemas basados en solventes. Pueden ser usados como agentes de teñido coloidales debido a su color negro. Una propiedad importante de los ácidos

húmicos es la propiedad de limitar la penetración de ciertos aceites en los poros de los sustratos. (9)

- Los ácidos húmicos introducidos en la comida de animales o humanos presentan las siguientes ventajas: (9)
 - Estabilizan la flora intestinal.
 - Promueven el crecimiento.
 - Estimulan el sistema inmunológico.

Conclusiones.

Con este trabajo se puede concluir que:

- La materia orgánica del suelo está compuesta por sustancias húmicas (ácidos húmicos y fúlvicos) y por sustancias no húmicas (humina).
- Para la extracción de las sustancias húmicas existen tres grupos de extractantes: fuertes (NaOH, KOH), medios ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) y suaves (EDTA, acetilcetona, disolventes orgánicos).
- Los ácidos húmicos tienen muchos usos., entre los que se destacan como fertilizante orgánico (aplicando tanto en el suelo como de forma forial), en la industria del papel, en la farmacéutica, en tratamientos terapéuticos para atletas, entre otros. Es un compuesto con un alto valor por su impacto económico pero también social (salud)

Bibliografía

1. Almeida, M. (2004) Un enfoque ambiental para la cultivo de la papa. In: Facultad de Ingenierías Química y Mecánica. Universidad de Matanzas Camilo Cienfuegos, Matanzas.
2. Bioanéz, C.M. (1999) Contaminación del suelo: Estudio, tratamiento y gestión. Madrid.
3. Campitelli, P.A., Velasco, M.I. and Ceppi, S.B. Charge development and Acid - Base characteristics of soil and compost Humic Acids.LOPMENT AND ACID-. Journal of the Chilean Chemical Society . 2033. Vol. 48. pp: ISSN 0717-9707 .

4. Christopher, T.B.S. Humic substances. 1996. Disponible en Internet en: http://www.agri.upm.edu.my/jst/resources/as/om_humicsubs.html.
5. Faust, R.H. Humisolve-USA Brand Humate - The space agesoil treatment in our future. 1998. Disponible en Internet en: <http://www.humic.com/products/humisolve-usa.php>.
6. Karl-Heinz, H. and Vinzenz, B. (2005) Humic Acids as object of environmental research. 2005. Disponible en Internet http://www.humintech.com/001/articles/article_humic_acids_as_object_of_environmental_research.html.
7. Kolonovav Ácidos Húmicos: origen y sus beneficios. 2003. Disponible en Internet en: <http://www.corpmisti.com.pe/novedades/ARTICULOACIDOHUMICOS2.htm>.
8. Pinheiro, D. and Burba, P. Extraction Kinetics and Molecular Size Fractionationof Humic Substances From Two Brazilian Soils. 2005. Disponible en Internet en: http://www.jbcs.sbg.org.br/jbcs/1999/vol10_n2/77.pdf.
9. Plaschke, M. (2004) Soft X-ray spectromicroscopy of humic acid europium (III) complexation by comparison to model substances. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena pp.: 135. Disponible en Internet en: http://www.xray1.physics.sunysb.edu/micros/publications/papers/plaschke_jesrp_2004.pdf.
10. Ramos, R. Aplicación de sustancias húmicas comerciales como productos de acción bioestimulantes. Efectos frente al estrés salino. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante, España. 2000.
11. Romera, María del Pilar. Agricultura Ecológico. España. 2004. Disponible en Internet en: www.infoagro.com.
12. Sachs, P. (2005) Humus: still a mystery?. 20005. Disponible en Internet en: http://www.humintech.com/001/articles/article_humus_still_a_mystery.html
13. Saifuddin, N. and Chua, K.H. (2003) Extraction of Tetrachloroethylene from Weathered Soils: A Comparison between Soxhlet Extraction and Microwave - Assisted Extraction. Malaysian Journal of Chemistry Vol. 5. Disponible en Internet en: http://www.ikm.org.my/Journal_articles/Vol5_No1/030-033_Saifuddin%20N.doc.

14. Senn, T.L. and Kingman, A.R. A review of Humus and Humic Acids. 2003.
Disponible en Internet en: <http://www.unifiedsystems.com/humus.htm>.
15. Senn, T.L. and Kingman, A.R. A Review of humus and humic acids.2005.
Disponible en Internet en:
http://www.humintech.com/001/articles/article_a_review_of_humus_and_humic_acids.html.
16. Stevenson, F.J. Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions. New York. 1994.
17. Susic, M. Structure and origin of Humic Acids and their relationship to kerogen, bitumen, petroleum and coal. 2003. Disponible en Internet en:
<http://www.fortunecity.com/skycraper/solomon/1735/structurams/humicsms.htm>
18. Zanetti, Mauricio. (1994) Tratamiento de una infección VIH con ácido húmico. Estados Unidos. A61K35/10,A61K39/39. # 4448560. 1984