

Biblioteca

NÚMERO DE PUBLICACIONES	
Nº 2	AÑO 1984

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación

DETERMINACION Y FRACCIONAMIENTO
DE
MATERIA ORGANICA

Dr. Fernando H. LARUMBE; Tec. Oscar LUCONI; Tec. Ricardo CARRION;
Tec. Francisco PARERA y Lic. Guido TOMELLINI.

Buenos Aires

1984

RESUMEN

El procedimiento propuesto consiste en una separación de la materia orgánica bajo forma de ácidos húmicos y fúlvicos, a través de una solución extractante formada por mezcla de pirofosfato de sodio e hidróxido de sodio.

En etapas posteriores, se separan los componentes citados procediéndose a la determinación titulométrica del carbono correspondiente a cada especie, mediante oxidación con solución de dicromato de potasio.

ABSTRACT

A method for the separation of organic matter in form of humic and fulvic acids by means of an extracting solution consisting of a mixture of sodium pyrophosphate and sodium hydroxide is proposed.

In subsequent stages the components species are separated by titration of their respective contents through oxidation with a potassium dichromate solution.

DETERMINACION Y FRACCIONAMIENTO DE MATERIA ORGANICA

I - CONSIDERACIONES

- I - 1 - En los laboratorios químicos del Departamento Regional Cuyo, se trabajó sobre el tema, de acuerdo al "método provisorio" elaborado por el Laboratorio Analítico de la Gerencia de Exploración.

Posteriormente y de acuerdo con la bibliografía consultada, se admitieron otras variantes operativas de las cuales se escogieron y profundizaron aquellas cuyos procedimientos permiten obtener resultados compatibles con los objetivos perseguidos, además de simplificar la extracción y valorización de los ácidos y fúlvicos.

I - 2 - Soluciones extractantes

Se empleó una mezcla de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ y NaOH , que representa las siguientes ventajas con respecto a la solución de NaOH :

- a) mejor separación de las fases, obteniendo líquidos completamente transparentes,
- b) una sola extracción permite separar igual cantidad de ácidos húmicos y fúlvicos que cinco extracciones de solución de NaOH ,
- c) se trabaja con menores volúmenes, disminuyendo considerablemente los tiempos de operación.

II - VALORIZACION DE LOS ACIDOS HUMICOS Y FULVICOS

Se determinaron por titulometría. Ello permitió varias repeticiones sobre una misma extracción con la innegable ventaja de comparación de resultados. Además presenta la posibilidad de determinar carbono en el extracto, y luego los ácidos húmicos. Los fúlvicos se obtienen por diferencia. Esta alternativa fue confirmada en los ensayos realizados.

III - DESCALCIFICACION DE LA MUESTRA

En aquellos casos de alto contenido de carbonatos, deberá realizarse un tratamiento previo con HCl o H_2SO_4 en solución de baja concentración (por ej. 0,1 N). Se prefiere el empleo de ácido sulfúrico, ya que el clorhídrico puede conducir a error por exceso en la titulación. La experiencia demuestra que se obtienen valores algo más elevados, cuando se realiza la descalcificación clorhídrica.

IV - COMPARACION DE METODOS DE EXTRACCION DE MATERIA ORGANICA

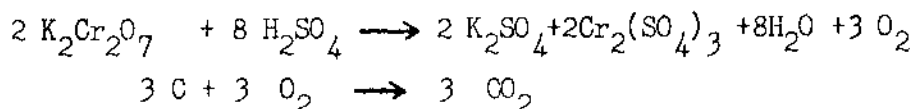
Sobre la muestra ensayada se realizaron determinaciones de carbono, ácidos húmicos y fúlvicos mediante el método primitivo con extracciones de NaOH (pero con agregado de sulfato de sodio). Los valores obtenidos mediante titulación fueron coincidentes con los logrados por el método del pirofosfato.

V - DETERMINACION DEL CONTENIDO TOTAL DE CARBONO ORGANICO

V - 1 - Fundamento

Representa una de las modificaciones del método volumétrico para determinación de carbono orgánico en suelos, mediante una oxidación con dicromato de potasio en medio fuertemente ácido, hasta la formación de dióxido

de carbono, según la ecuación siguiente:



La cantidad de dicromato utilizado para oxidar el carbono orgánico, se valora mediante una titulación por retorno con solución de sulfato de hierro II y ortofenantrolina ferrosa como indicador.

Mediante este método es posible llegar a determinar un 90% del carbono orgánico (con relación al método de Gustavson, por ignición). Tal rendimiento puede llegar a un 95% si se cataliza la oxidación mediante sulfato de plata.

La cantidad de muestra pesada está en relación con el contenido de materia orgánica presente, como así también el volumen y concentración de la solución de dicromato de potasio utilizada.

V - 2 - Método

En un erlenmeyer se pesa una cierta cantidad de muestra (en nuestro caso 50,0 mg), se agregan 50 mg. de sulfato de plata y 100 mg de piedra pomez (previamente molida y lavada repetidas veces con solución de ácido clorhídrico). A continuación, se agregan 10,0 ml de solución de dicromato de potasio 0,4 N. Se mezcla cuidadosamente, se coloca un embudo sobre el erlenmeyer y se lleva a ebullición durante cinco minutos sobre plancha calefactora (con plancha de amianto). Después de ese tiempo se retira de la plancha y se deja enfriar a temperatura ambiente en baño de agua.

Una vez frío se lavan cuidadosamente con agua las paredes del embudo y del erlenmeyer.

El color del líquido al finalizar la oxidación, debe ser amarillo anaranjado o pardo verdoso. Un color verdoso definido indica insuficiencia del reactivo oxidante o exceso de muestra; variando estos parámetros se comienza nuevamente el ensayo.

La tabla siguiente indica relación de pesadas respecto al contenido de carbono:

<u>Contenido de materia orgánica</u>	<u>Muestra pesada</u>
%	gr
10 - 15	0,0500
7 - 10	0,1000
4 - 7	0,2000
2 - 4	0,3000
2	0,5000

En caso de rocas con bajo contenido en humus, la pesada de muestra puede llegar hasta 1,000 gr. Cuando el contenido fuese superior al 15%, este método no provee resultados seguros, debido a la imposibilidad de oxidar totalmente el carbono existente.

La valorización por retorno se realiza con solución de sulfato de hierro II 0,2 N empleando unas cinco gotas de ortofenantrolina ferrosa como indicador y 10 gotas de ácido fosfórico. El cambio de color es nítido.

El método descripto resulta aplicable a la determinación de carbono orgánico en suelos, rocas, extractos acuosos y soluciones húmicas. La presencia de carbonatos no interfiere. En cambio, la existencia de cloruros y compuestos de hierro II o manganeso hace inaplicable este método, ya que parte del dicromato se consume en oxidar tales elementos.

V - 3 - Cálculo

$$\% C = \frac{(A - B) \times N \times 0,003 \times 100}{C}$$

donde:

A = número de mililitros de solución de sulfato de hierro II consumidos en valorar 10,0 ml de solución de dicromato de potasio 0,4 N (blanco).

B = número de mililitros de solución de sulfato de hierro II consumidos en la valoración de la muestra.

N = normalidad de la solución de sulfato de hierro II.

C = peso de la muestra en gramos.

El resultado puede expresarse en % de carbono orgánico o en "materia orgánica". Sobre el particular, para esta última expresión, cabe destacar que algunos investigadores llegan a ella multiplicando el % de carbono obtenido por el factor 1,33 ,mientras otros usan 1,72.

V - 4 - Soluciones

a) solución de dicromato de potasio 0,4 N

en matraz aforado de 2 litros disolver 39,2280 gramos de dicromato de potasio p.a. con solución de ácido sulfúrico (1+1).

b) solución de sulfato de hierro II aproximadamente 0,2N

pesar 56 gramos de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ y disolver en un litro de agua destilada que contiene 20 ml de ácido sulfúrico concentrado ($d=1,84$). Esta solución, debido a su inestabilidad,deberá ser titulada diariamente.

c) solución de O-fenantrolina ferroso 0,025 N

pesar 1,485 gr de o-fenantrolina mono hidratada y disolverla en 100 ml de agua que contiene 0,695 gramos de sulfato de hierro II heptahidratado.

V - 5 - Resultados logrados

El promedio de una serie de determinaciones realizadas sobre una muestra perteneciente a la Mina Huemul, fue el que a continuación se detalla:

sin agregado de sulfato de plata	6,80 % de C
con agregado de sulfato de plata	7,16 % " "
muestra descalcificada	7,12 % " "

VI - EXTRACCION DE MATERIA ORGANICA EN SUELOS Y ROCAS (sustancias húmicas)

VI-1- Fundamento

Se escogió dentro de un gran marco de variables, el método del pirofosfato de sodio para extraer del suelo las sustancias húmicas.

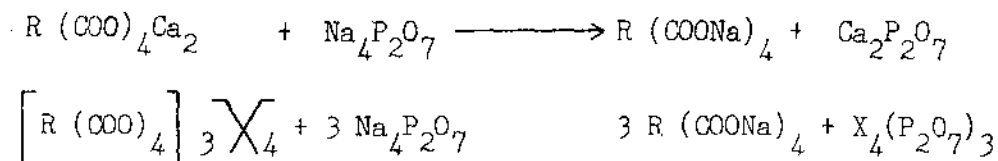
El empleo de esta sal - como así también de otras - se fundamenta en su capacidad de formar compuestos insolubles o complejos solubles, con calcio, hierro, aluminio y algunos otros cationes polivalentes a los cuales están unidas las sustancias húmicas.

La extracción con pirofosfato, se realiza en un período de tiempo menor que cuando se usa hidróxido de sodio. Además presenta la ventaja de evitar la descalcificación de la muestra con soluciones diluidas de ácido sulfúrico en aquellos casos de alto contenido de calcio o carbonato.

Un parámetro importante es el pH de la solución extractante. A medida que éste aumenta, se incrementan los rendimientos porcentuales de sustancias húmicas. Los valores más elevados se obtienen a pH cercano a 13, razón por la cual a la solución de pirofosfato se agrega hidróxido de sodio.

Se destaca que con un solo tratamiento de la muestra con solución de pirofosfato de sodio e hidróxido de sodio, el rendimiento de extracción de ácidos húmicos y fúlvicos resulta próximo al logrado por el método de Tyurin (extracciones reiteradas con solución de hidróxido de sodio 0,1 N).

Aplicando el sistema de extracción del pirofosfato, ocurre la sustitución de calcio, hierro y aluminio por sodio, con formación de humatos y fulvatos solubles, además de los pirofosfatos correspondientes:



Siendo X = Fe³⁺ o Al³⁺

VI-2- Solución de Na₄P₂O₇ · 10 H₂O - 0,1 M + NaOH 0,1 M

Pesar 44,6 gr de pirofosfato y 4 gr de hidróxido de sodio, disolver y llevar a un litro con agua destilada.

VI-3- Método

Se pesan 5, 10 o más gramos de muestra, según el contenido de carbono total. Se introduce en un tubo de centrifuga y se agregan 100 ml de solución extractante (Na₄P₂O₇ · 10 H₂O 0,1M - NaOH 0,1 M). Se agita durante un minuto y se coloca a baño maría a temperatura de 60-70°C durante una hora, agitando cada diez minutos.

Se deja enfriar, se centrifuga y luego se filtra a través de papel S y S banda azul. El líquido filtrado (extracto) se reserva. Repetir esta operación tantas veces como sea necesario, hasta que el extracto obtenido sea incoloro; en nuestro caso cinco extracciones fueron suficientes.

VI-4- Determinación de carbono total en el extracto

Se mide con pipeta una alícuota adecuada (en función del color del extracto: a mayor coloración menor volumen). Se vierte en un erlenmeyer de 150 ml y se agregan unas gotas de ácido sulfúrico hasta que la solución tenga un pH 2-3.

El erlenmeyer se coloca en baño maría hirviente, hasta que el extracto llegue a sequedad.

Seguidamente, se agrega: 0,1 gr de piedra pomez, 10,0 ml de solución de dicromato de potasio 0,4 N; continuar según V-2.

El promedio de una serie de determinaciones realizadas sobre la muestra ensayada indicó 0,12% carbono.

VI-5- Separación de los ácidos húmicos y fúlvicos del extracto

Se toma una alícuota del extracto convenientemente elegida según el contenido de carbono (en nuestro caso 250 ml que se colocan dentro de un vaso de precipitados y se llevan a pH 2-3 con ácido sulfúrico concentrado). Se coloca en plancha calefactora a temperatura de 80°C durante 30 minutos y luego se deja enfriar en reposo hasta el día siguiente para facilitar la precipitación de los ácidos húmicos.

Se filtra por papel S y S banda azul. El líquido filtrado se almacena en envase plástico rotulado: ácidos fúlvicos.

El precipitado retenido en el papel (ácidos húmicos), se disuelve en solución caliente de NaOH 0,1 M y se almacena en matraz aforado (en nuestro caso de 50 ml) rotulado: ácidos húmicos.

VI-6- Determinación de carbono en los ácidos húmicos y fúlvicos:

a) en los ácidos húmicos

se mide con pipeta una alícuota adecuada del matraz correspondiente (en nuestro caso 25,0 ml), se lleva a pH 2-3 con ácido sulfúrico concentrado, se coloca en baño maría hasta sequedad y se deja enfriar.

Se continúa según V-2. El contenido de carbono correspondiente a ácido húmico en la muestra ensayada arrojó un valor de 0,02%.

b) en los ácidos fúlvicos

se mide con pipeta una alícuota adecuada (25,0 ml) del filtrado proveniente de la separación de los ácidos fúlvicos y húmicos, se lleva a baño maría hasta sequedad y se enfría. Se continúa según V-2.

El promedio de determinaciones indicó un valor de 0,09% de carbono.

VI-7- Notas

Se observa que el valor de carbono en el extracto obtenido según VI -4 es de 0,12 %.

El carbono valorado en ácidos húmicos (VI-6-a) ...0,02%.

El carbono valorado en ácidos fúlvicos (VI-6-b) ..0,09%.

La suma de ácidos (0,12% C) y la correspondiente a las valoraciones parciales (0,11% C) permiten comparar por su cercanía la precisión del trabajo. Deben considerarse algunas pérdidas durante el proceso de separación de ácidos.

CUADRO COMPARATIVO

<u>Soluciones extractantes empleadas</u>	<u>Acidos fúlvicos</u>	<u>Acidos húmicos</u>	<u>Húmicos + fúlvicos</u>	<u>Carbono en extracto</u>
NaOH 0,1 N + Na ₂ SO ₄	0,08	0,04	0,12	0,12
Na ₄ P ₂ O ₇ 0,1 M + NaOH 0,1 N	0,09	0,02	0,11	0,12

Los datos expresan C% y fueron logrados por titulometría.

CARBONO TOTAL EN LA MUESTRA

-	Determinación por oxidación y titulación (sin sulfato de plata)		6,80
-	" " " (con sulfato de plata)		7,16
-	" " " (con muestra descalcificada)		7,12
-	" " pérdida por calcinación (700° C)		6,61

Datos que expresan C%

VII - BIBLIOGRAFIA

- 1) CAPUS, G. - PORTAL, J.M. - BRUCKERT, S.
"Los ácidos húmicos particulares: productos de la transformación en el afloramiento de materias orgánicas de sedimentos uraníferos (Pérmicos de la Aumace, Alliers-Francia)".
Comptes Rendus des Sciences de l'Academie des Sciences. Tomo 288 - Serie D-20-1979.
- 2) BLACK, C.A. "Methods of soil analysis".
MADISON-WISCONSIN-USA- American Society of Agronomy. 1965.
- 3) TAMHANE, R.V. - MOTIRAMANI, D.P - BALI, P.
"Suelos: su química y fertilidad en zonas tropicales"
Ed. DIANA-Méjico-1a. Ed. 1978.
- 4) KONONOVA, M.M. "Materia orgánica del suelo, su naturaleza, propiedades y métodos de investigación".
Ed. OICO-TAU-Soc. Anónima. Barcelona-Ed. 1982.
- 5) JACKSON, M. "Análisis de suelos". Ed. OMEGA-S.A.
Barcelona- 2a. Ed. 1970.
- 6) LARUMBE, F.H. "Determinación y fraccionamiento de materia orgánica en mineral de Mina Huemul" Gerencia de Exploración-CNEA-1982.
- 7) SCHMIDT, J. "Investigation of the relationship between organic matter and uranium deposits" University of Denver Research Institute- 1978.
- 8) RADKE, M. - SITTARDT, H.G. y WELTE, D.H.
"Removal of soluble organic matter from rock samples with a flow-through extraction cell".
Analytical Chemistry-Vol. 50-Nº 4-1978.