

I- OBTENCION DE FERTILIZANTES NITROGENADOS A PARTIR DE CARBON Preparación y caracterización química.

José M. Rincón*, José Gregorio Portilla y Jairo Vanegas.

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

Keywords: Bituminous coal, Humic acids.

RESUMEN

Se realiza la oxidación de un carbón bituminoso con ácido nítrico y la separación de los ácidos húmicos regenerados por solubilización con hidróxido de sodio y posterior precipitación en medio ácido. Con los ácidos húmicos regenerados se prepararon los humatos de amonio, los cuales se transformaron a la forma amida correspondiente, mediante su calentamiento en un reactor tubular entre 150 y 300 °C y tiempo de residencia de 0.5 a 3.0 h. Se encontró que la temperatura es un factor determinante de la reacción mientras que la influencia del tiempo de residencia es poca. El nitrógeno, que inicialmente era de 1.5% en el carbón, se incrementó al 10% en los humatos de amonio y en las amidas correspondientes.

ABSTRACT

A bituminous coal was oxidized with nitric acid and the regenerated humic acids were extracted by solubilization in sodium hydroxide solution followed by precipitation in acid medium.

The ammonium salts were prepared from the regenerated humic acids, and then they were transformed to their amide form by heating between 150-300 °C with 0.5 - 3.0 h of residence time. It was found that temperature is the most important factor in this reaction. The nitrogen contents increased from 1.5% in the coal to 10% in the ammonium salts and in the amide forms.

INTRODUCCION

La oxidación controlada del carbón produce ácidos policarboxílicos que pueden ser utilizados como fertilizantes orgánicos, llamados ácidos húmicos regenerados (AHR) y materiales de intercambio iónico (1)(2)(3)(4)(5)(6). En esta oxidación se utilizan diferentes agentes oxidantes como: Oxígeno, ácido nítrico, permanganato de potasio, peróxido de hidrógeno, dicromato de potasio, etc, (1)(2)(3). De particular importancia es el ácido nítrico pues su acción sobre el carbón cumple tres funciones importantes: incrementa el contenido de sustancias húmicas, el de grupos carboxílicos y sube los niveles de nitrógeno (3). Los AHR son llamados así por presentar características similares a las que presentan los ácidos húmicos naturales del suelo, como alto peso molecular, gran número de grupos polares que contienen oxígeno, elevado poder de retención de agua y de bases minerales, naturaleza coloidal y características espectrales casi idénticas (3)(7).

A pesar de las notables características que despliegan por sí mismos los AHR, ellos solo suministran al suelo cantidades elevadas de oxígeno y carbono, pues el porcentaje de nitrógeno es mas bien escaso, inferior al 3% (5). Por esta razón se ve la necesidad de incrementar el contenido de nitrógeno de los mismos. Ensayos de oxidación de carbón y enriquecimiento de nitrógeno en una

sola etapa, producen sustancias húmicas con alto contenido de nitrógeno, pero en forma no disponible para la planta (8)(9). Se han convertido los AHR en sus correspondientes sales, por la adición de bases catiónicas. Los humatos de calcio (HCa) han dado magníficos resultados en suelos ácidos tanto a nivel de invernadero como de campo (3)(7)(10). De interés especial son los humatos de amonio (HA), pues la adición de nitrógeno en esta forma resulta fácilmente disponible para la planta (11). Sin embargo, dada la alta solubilidad de estas sales es de esperar una pérdida por filtración y lixiviación en suelos de alta precipitación pluviométrica. Una forma de evitar esta pérdida es transformar los HA a la forma amida (FA) correspondiente, menos soluble en agua y por lo tanto, disminuir las pérdidas por drenaje. Así, la FA podría constituir un excelente abono orgánico útil para recuperar suelos ácidos situados en regiones geográficas sometidas a alta actividad pluviométrica. Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo se presenta los resultados de transformación de los HAR a HA y posteriormente estos a FA.

EXPERIMENTACION

Preparación de la muestra.

Se tomó una muestra de carbón de la mina de San Vicente, y se caracterizó de acuerdo a las normas ASTM. Para la oxidación el carbón se molió a malla 200.

Oxidación.

Se colocaron 145 ml de ácido nítrico de 52% de concentración en un balón de un litro de fondo redondo y se agregan 20 g de carbón manteniendo agitación constante. Terminada la adición se mantuvo la agitación durante una hora y posteriormente se calentó a 70°C por dos horas. El producto de la reacción se filtró y el residuo sólido se lavó con agua destilada hasta fin de nitratos.

Extracción de los AHR.

Al residuo insoluble se le adicionaron 200 ml de solución de NaOH 0.1N. La mezcla se agitó y posteriormente se centrifugó a 5000 rpm durante media hora. El residuo sólido (huminas) se desechó.

Al extracto alcalino se adicionó HCl al 5% hasta alcanzar un pH de 2 y dejó en reposo durante 24 horas, tiempo en el cual se precipitaron los AHR y los ácidos fúlvicos permanecen en fase líquida.

Los AHR se secaron a 50 °C durante 48 horas y el producto una vez seco se molió y caracterizó por análisis elemental, acidez, capacidad de intercambio catiónico (CIC), espectroscopia IR y análisis espectrofotométrico en la región visible.

Preparación de los HA

A una parte de AHR se adicionaron cuatro partes de solución de hidróxido de amonio del 23%. La solución resultante se agitó por tres horas y posteriormente se secó a 50 °C. Los HA secos se molieron, caracterizaron por análisis elemental, y espectroscopia infrarroja.

Preparación de la FA.

Se colocaron 5g de HA en el interior de un horno tubular en atmósfera de nitrógeno y se calentó a temperaturas entre 150 y 300 °C con tiempo de

residencia de 0.5 a 3.0 horas. El producto resultante (FA) se lavó inicialmente con 50 ml de agua, luego con HCl al 5% y finalmente con agua hasta fin de cloruros. El sólido remanente se secó a 50 °C durante 24 horas. Se pesó y caracterizó en la misma forma que la descrita para los HA.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 1, se observan los resultados del análisis elemental del carbón, AHR, HA y FA preparados.

La conversión del carbón durante la oxidación fue de un 75% para los AHR, 4% a ácidos fúlvicos, 11% a huminas y el resto fueron ácidos solubles en agua.

El incremento del contenido de nitrógeno en los AHR comparado con el del carbón inicial, se debe a la formación de grupos nitro y nitrosos (12).

TABLA 1

ANALISIS ELEMENTAL DEL CARBON, AHR, HA Y FA.

	carbón	AHR	HA	FA
% C	71.45	51.93	49.39	58.15
% H	5.40	3.40	4.52	3.59
% N	1.54	4.42	9.93	10.02

Acidos húmicos regenerados.

La tabla 2 muestra los datos característicos de los ácidos húmicos regenerados preparados en el presente trabajo.

TABLA 2

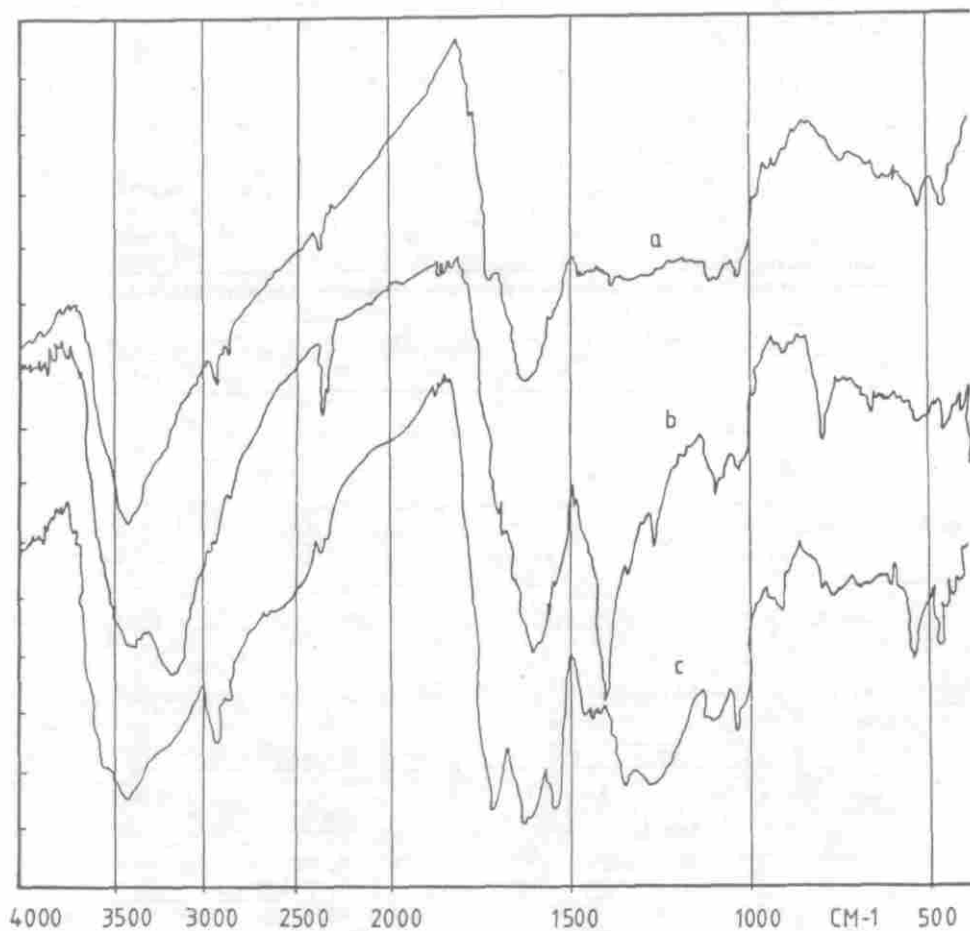
CARACTERIZACION DE LOS AHR

E 465	=	0.200
E 664	=	0.976
E / E	=	4.8
CIC (meq/100g)	=	237.4
Acidez (meq/g)	=	5.0
-COOH (meq/g)	=	1.9
-OH (meq/g)	=	2.9
-Lactónico (meq/g)	=	0.2

Se cree que la magnitud de la razón E_2/E_1 , esta relacionada con el grado de condensación del enrejado aromático (13)(14). El valor hallado de E_2/E_1 , esta dentro de la razón establecida, entre 3 y 5 (15), cercano al límite superior, indicando un grado de condensación, explicable por provenir de una matriz de anillos policondensados como lo es el carbón (16).

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de los AHR, es ligeramente inferior a la que presentan los ácidos húmicos naturales, los cuales están entre 300 y 600 meq/100g, esto se debe al bajo contenido de grupos carboxili-

Figura 1: Espectro infrarrojo de: a.- ácidos húmicos regenerados, b.- humatos de amonio, c.- forma amina preparados



cos, 1.9 meq/g, comparada con 2.8 y 3.4 meq/g de los ácidos húmicos naturales (15).

El espectro IR de los AHR, figura 1a, presenta las siguientes bandas de absorción características: a) bandas alrededor de 3410 cm^{-1} debido a OH fenólico y carboxílico; b) bandas a 2925 y 2850 cm^{-1} correspondientes a la tensión C-H alifático; c) banda a 1718 cm^{-1} debido a los grupos C=O; bandas a 1620 cm^{-1} debidos a grupos aromáticos; e) bandas a 1541 y 1342 cm^{-1} debidas al grupo nitró.

Humatos de amonio

Cuando los AHR se convierten por neutralización con amoniaco a HA, el contenido de nitrógeno aumento de 4.42 en los AHR a 9.93 en los HA. La introducción de nitrógeno en esta forma permite que la solubilización de la

sal de amonio en agua sea elevada. Esta propiedad hace de los HA un fertilizante de rápida disponibilidad de nitrógeno, pero de fácil lavado con las aguas lluvias.

El espectro infrarrojo, figura 1b, de los HA presenta las bandas características debido a la introducción de grupos amonio como son, bandas a 3405 cm^{-1} y 3176 cm^{-1} y las bandas a 1750 cm^{-1} del grupo carbonílico.

Transformación de los humatos de amonio a la forma amida.

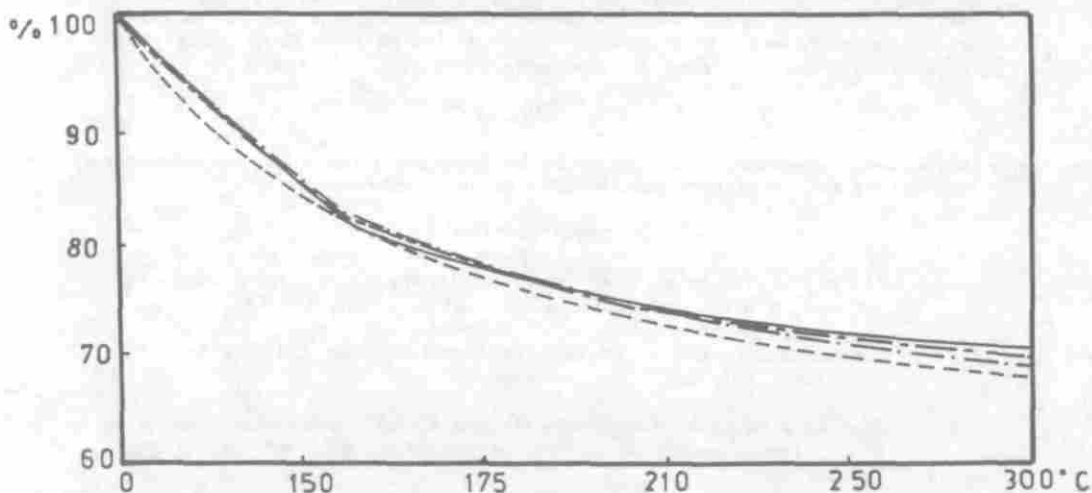
Se ha establecido que cuando la sal de amonio de un ácido carboxílico se calienta, esta pierde agua y se forma la amida correspondiente (17) de acuerdo a la siguiente reacción:



En la figura 2 se presenta la pérdida de peso debido a la deshidratación de la sal de amonio y formación de la amida correspondiente. De esta figura se deduce que la pérdida en peso depende exclusivamente de la temperatura y no del tiempo de reacción. En la figura 3, se muestra el incremento del porcentaje de nitrógeno en función de la temperatura y tiempo de residencia, como en el caso anterior, se deduce que el factor determinante de esta reacción no tiene una influencia directa sobre la reacción. El incremento del porcentaje de nitrógeno por encima de $175\text{ }^\circ\text{C}$ es relativamente lento.

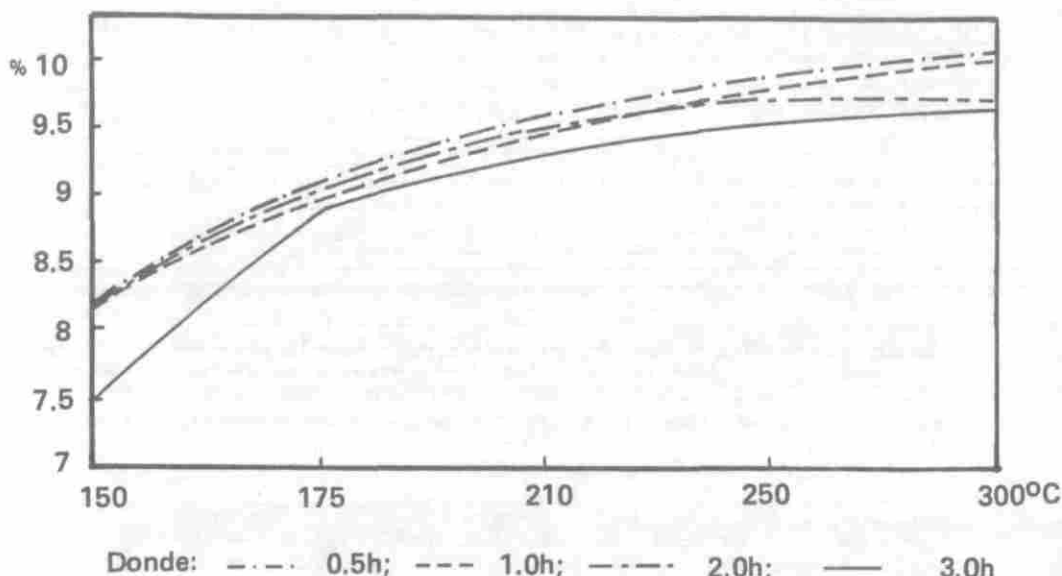
El espectro IR, figura 1c, verifica la desaparición de la absorbancia debida al grupo amonio. Así mismo se observan las absorciones debida al grupo amonio. Así mismo se observan las absorciones en 1718 cm^{-1} y 1618 cm^{-1} evidenciándose la presencia de grupos carboxílicos y amida respectivamente.

Figura 2 - Pérdida de peso de humatos de amonio a diferentes tiempos de residencia



Donde: --- 0.5 h; --- 1.0 h; --- 2.0 h; — 3.0 h

Figura 3 - Porcentaje de nitrógeno a diferentes temperaturas y tiempos de residencia de las aminas preparadas



CONCLUSIONES

Se logró aumentar el porcentaje de nitrógeno desde 1.54 para el carbón inicial hasta 10% para las formas amidas y los HA. Se muestra igualmente que el factor determinante en la reacción de conversión de los HA a la forma amida es la temperatura y que el tiempo de residencia tiene poca influencia.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración del programa ICFES-BID y del profesor J. Quintero en los ensayos preliminares de invernadero.

BIBLIOGRAFIA

1. Elliot, A.M. *Chemistry of coal utilization*, second supplementary volumen, A wiley Interscience Publication, 1981, 455-469.
2. Lowry, H.H., *Chemistry of coal utilization*, John Wiley & Son, Inc, N.Y. 1963, 227, 1088
3. Osorio, J. "Obtención de ácidos húmicos a partir del carbon". Tesis de grado, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1984
4. Bone, W.; Himus, G., *Coal its constitution and uses*, Longmans, Green and Co, Londres, 1936.

5. Jensen, E.; Wood, W.; Berkowitz, N. "The Dry oxidation of subbituminous coal". *Coal Science*, advances in Chemistry series 55, Washington D.C. 1966
6. Steelink, E. *J.Chem.Ed.*, 1963, 40, 379.
7. Bedoya, R.; Quintero, C. "Efecto de la aplicación de ácidos húmicos sintéticos en un suelo pobre de materia orgánica". Tesis de grado, Facultad de Agronomía, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1988.
8. Chakrabartty, S.; Berkowitz, N., *Fuel*, 1969, 48, 151-160
9. Guruz, K., *Fuel*, 1970, 59, 772
10. Rincón, J.M.; Quintero, M.; Quintero, J.; Bedoya, G. *International Chemical Congress of Pacific Basic Societies*, co 229, Honolulu 1989.
11. Schartz, L.; Asfeld, L.; Green, R., *Fuel*, 1965, 44, 417.
12. Charmburry, B.; Eckerd, J.; Latorre, J.; Kinney, C. "The Chemistry of nitrogen in humic acids from nitric acid treated coal" *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 67, 625.
13. Schinitzert, M.; Khan, S.U., *Soil Organic Matter*, Elsevier Scientific Publishing Comp., N.Y. 1978, 55.
14. Konova, M.M. *Soil Organic Matter*, Pergamon Press, Oxford, 1961 pp. 544.
15. Bendeck, L.M. "Caracterización de ácidos húmicos en dos suelos colombianos" Tesis Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1978.
16. Rincon, J.M. *Rev. Col. Quím.*, 1983, 12, 49.
17. Gómez J.M. *Química Organica*, Universidad Nacional de Colombia, 1985, 322