

LA QUÍMICA DELS ÀCIDS FÚLVICS APLICADA A L'APROFITAMENT DELS RESIDUS URBANS

per

JOSEP M. ROQUÉ I MARGENAT

Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Agrícola
Barcelona

RESUM

A causa de llurs especials característiques físiques i químiques (grau d'oxidació, contingut en nitrogen, pes molecular, solubilitat), els àcids fúlvics tenen un paper molt important en l'evolució del sòl i en el desenvolupament de les plantes. El coneixement de llurs propietats i reaccions en el medi natural en possibilita l'ús racional per a noves tècniques de control químic (en el cas de plaguicides d'aportació lenta) i bioquímic (en el cas d'enzims del sòl).

Tant els mètodes d'extracció com els de purificació dels àcids fúlvics no estan estandarditzats, la qual cosa porta a l'actual controvèrsia sobre llur pròpia natura química.

Les, comparativament, poques anàlisis elementals d'àcids fúlvics conegudes en la bibliografia ens porta a establir-ne tres categories atenent a llur caràcter aromàtic. Aquesta classificació ens permetrà d'escollir la substància model que més ens interessi segons les propietats que vulguem mimetitzar. En un treball experimental preliminar he preparat diversos polímers alifàtics i he comprovat la possibilitat d'obtenir-ne a la mida d'aquelles propietats, la qual cosa aporta una nova visió de l'aprofitament dels fangs de depuradora i llur evolució en el sòl agrícola o forestal.

És un coneixement universalment reconegut que la matèria orgànica dels sòls és un factor important en llur fertilitat. Una part d'aquesta matèria orgànica és soluble en medi aquós alcalí; la part d'aquestes substàncies àcides que resta en dissolució quan s'acidifica l'extret alcalí és formada pels àcids fúlvics (AF), conjunt de substàncies orgàniques de pes molecular comparativament baix.

Interès dels àcids fúlvics

Una de les dades interessants dels AF aïllats de la matèria orgànica dels sòls, en l'aspecte agrícola i silvícola, consisteix en el fet que participen en el moviment dels micronutrients cap a les arrels dels vegetals (Geering i Hodgson,

1969), perquè complexen fàcilment metalls (Gamble, Schnitzer i Hoffmann, 1970; Schnitzer, 1969). L'acció dissolvent de les substàncies húmiques és deguda (Weir i Soper, 1963; Levesque i Schnitzer, 1967; Fokin i Sinha, 1969) a la formació de fulvats-fosfats metàl·lics. També els AF participen en la immobilització dels fosfats difícilment solubles (Sinha, 1972) i poden dissoldre silicats (Stevenson, 1982).

És generalment acceptat (Deb, 1949) que el moviment descendent dels òxids metàl·lics (principalment ferro i alumini) en els spodosòls és degut a l'existència de substàncies húmiques àcides dissociades del tipus dels AF (Stevenson, 1982), però és dubtós que es formin *in situ*. També és conegut que les sals fèrriques són reduïdes a ferroses per l'acció dels polifenols i, per tant, probablement els AF del sòl intervenen en aquesta reducció que facilita l'assimilació del ferro per les plantes.

D'altra banda, per llur grau d'acidesa relativament elevada són més solubles que els àcids húmics (AH) de pes molecular superior, i poden intervenir en la transformació d'herbicides (Stevenson, 1972). Hom creu que actuen en medis aquosos com a portadors d'alcans i altres substàncies liòfiles (Ogner i Schnitzer, 1970), i per tant poden actuar com a portadors de pesticides; ho corrobora el fet que el moviment descendent del DDT en les capes orgàniques dels sòls forestals és degut a substàncies semblants a les húmiques (Ballard, 1971). A més, a causa de l'alt contingut en grups funcionals, catalitzen la descomposició d'alguns herbicides, per exemple, la hidroxilació de les cloro-s-triazines (Armstrong i Conrad, 1974).

Algunes investigacions (Mathur i Schnitzer, 1978) han estat centrades en l'habilitat de les substàncies húmiques o anàlogues a establir pesticides, enzims o composts derivats. Aquestes interaccions són d'una gran importància perquè impliquen la inactivació d'enzims del sòl i una excessiva acumulació de productes arficials.

D'altra banda, del tractament de les aigües residuals resulten uns fangs o llots de depuradora que contenen una fracció orgànica anàloga als AF del sòl i que resulta de la simplificació de la matèria orgànica polimèrica present al fang cru. Les propietats químiques dels grups acídics presents en els AF extrets dels fangs començaren a ésser estudiades el 1974, i hom ha observat que és la fracció orgànica soluble més important, en relació amb les argiles i els cations metàl·lics, per a la comprensió de la dissolució del sòl i els canvis resultants de l'aplicació d'un fang (Holtzclaw, Sposito i Bradford, 1976). Un sistema únic per a qualificar un adob orgànic (fem, torba, fang), pot ésser la comparació de les característiques de llur fracció orgànica (Saña, 1985) mitjançant la caracterització de la fracció húmica (composició elemental dels AF, índex de color, etc.) Seria interessant de comparar el contingut en elements metàl·lics en cendres resultants dels AH i AF de sòls i fangs, car és conegut (Chen, Senesi i Schnitzer, 1978) que en AF de sòls és sensiblement superior (9,9-35,5 %) al contingut corres-

ponent als AH (1,4-4,0 %), la qual cosa indica la complexació de les substàncies minerals pels AF. També hom ha trobat (Holtzclaw i Sposito, 1978) que els AF procedents de la digestió anaeròbica de residus líquids contenen detergents aniònics, típicament en un 5 %.

Substàncies model

Hom creu (Stevenson, 1982) que substàncies model dels AH i dels AF, els quals poden ésser sintetitzats fàcilment en qualsevol laboratori, serien molt útils en la investigació d'aquestes substàncies i ajudarien a llur coneixement. Ha estat indicat (Martín i González-Vila, 1984) que l'àcid polimaleic és un model adient per a l'estudi dels AF i, amb les reserves del cas, semblen prometedores les investigacions amb aquests materials.

La utilitat de l'estudi de substàncies model en aquest camp consisteix en la possibilitat d'estudiar:

- mètodes inequívocs de caracterització i llur interpretació (a causa de l'existència en el model de formes limitades de grups funcionals)
- modelització de l'adsorció (en Sephadex, carbó actiu, alumina o polivinilpirrolidona, emprats en tècniques de purificació i separació)
- estudi de l'estabilitat amb oxidants suaus (usats en tècniques degradatives)
- estudi de la interacció amb pesticides (degradació química i relació amb l'activitat biològica)
- estudi de la interacció amb metalls, enzims, fosfats, silicats i xenobiòtics.

Aquests estudis poden ésser duts a terme paral·lelament a l'estudi dels AF d'origen natural.

Un dels diversos paràmetres que permeten de comparar els models amb els AF d'origen natural, és la composició elemental. Com a dada de referència, la composició elemental «ideal» dels AF que he deduït a partir de 64 anàlisis (Saña, 1985; Chen, Senesi i Schnitzer, 1978), és la següent: % C, 44,25; % H, 6,99; % N, 2,53; % O, 46,23. Aquesta composició correspon aproximadament a la fórmula empírica $C_{20}H_{30}NO_{16}$, la qual implica l'existència de només dues insaturacions, és a dir, deu insaturacions cada cent àtoms de carboni.

La natura aromàtica o alifàtica dels AF és objecte d'una intensa controvèrsia (Schnitzer, 1985; Farmer, 1985). Després d'un estudi detallat de les anàlisis elementals d'AF existents en la bibliografia, he arribat a la constatació que el caràcter aromàtic o alifàtic d'una fracció determinada d'AF depèn com a mínim de dos factors: el seu origen i el mètode d'aïllament (extracció i purificació). Hi ha casos d'AF de caràcter quasi totalment aromàtic, i altres casos d'AF

quasi totalment alifàtics, la freqüència dels quals es mostra en la Taula 1 per a 29 anàlisis elementals de diferents AF; hi són classificats segons llur grau d'aromaticitat deduït aproximadament de llur fórmula mitjana.

Una substància model dels AF cal que representi aquest caràcter aromàtic i alifàtic. No obstant això, com a treball preliminar ha estat escollit l'àcid polimaleic, i hom ha volgut estudiar la possibilitat de modificació per copolimerització per tal d'arribar a ésser capaços de preparar un model d'AF a la mida de les propietats que hom vulgui mimetitzar.

Taula 1
AROMATICITAT DE DIVERSOS ÀCIDS FÚLVICS

Nombre d'insaturacions per 100 carbonis	Caràcter	Nombre de mostres
< 6	alifàtic	8 (1)
6 - 27	intermedi	8 (2)
> 27	aromàtic	13 (3)
	Total mostres	29

1) D'un fang, fracció A (Holtzclaw, 1976), del valor mitjà de sòls subtropicals neutres (Griffith, 1975), de terra rossa superficial (Cortez, 1979), d'una terra bruna (Chen, 1978) i d'un sòl podzòlic, B4 (Tsutsuki, 1979).

2) D'un fang, fracció B1 (Holtzclaw, 1976), d'un Hapludult Andic, A11 (Martín, 1983), quatre mostres d'entre sis d'inceptisòls i d'un sòl de tundra (Griffith, 1975), i d'un sòl podzòlic, D1 (Tsutsuki, 1979).

3) D'un haplorthod húmich, Bh (Martín, 1983), d'un xerochrept, A11, d'un chromoxeret, d'un haplorthod, Bh, i d'un podzol, Bfh (Martín, 1977), de dues fraccions entre sis d'inceptisòls, del valor mitjà de sòls àcids de clima temperat i de sòls tropicals volcànics (Griffith, 1975), i de dos spodosòls, Bh (Hatcher, 1981; Cortez, 1979).

Han estat determinades les condicions experimentals d'obtenció de l'àcid polimaleic, les quals no es troben suficientment detallades en la bibliografia. El contingut en carboni ha estat determinat mitjançant un mètode colorimètric conegut (Tatsukawa, 1966). La determinació dels grups carboxil en el polímer (Schnitzer i Gupta, 1965) ha donat un valor aproximadament la meitat del teòric, de la qual cosa hom dedueix que en cada unitat de maleic només hi ha, com a mitjana, un carboxil lliure.

També han estat preparats dos nous copolímers, el poli (maleic, asparagina), [poli-MA], i el poli (glucosa, asparagina, maleic), [poli-GAM]. Aquests polímers s'han caracteritzat mitjançant el contingut en carboni, nitrogen i grups carboxílics lliures. En la Taula 2 són indicats els principals resultats comparats

amb les dades de l'AF «ideal», definit més amunt. Una qüestió que encara no ha estat aclarida és la manera com les restes d'asparagina i de glucosa estan enllaçades a l'esquelet del polímer, i en conseqüència tampoc no és definitiva la proporció dels components del polímer.

Taula 2
COMPARACIÓ ENTRE DIVERSOS MODELS D'ÀCIDS FÚLVICS

	% C	% N	% maleic	% Asp	% glucosa	meq COOH/ 100 g
polimaleic	33,2	0,5	100	0,0	0,0	779
poli-MA	40,0	5,87	73,3	27,7	0,0	850
poli-GAM	44,5	2,04	39,2	20,8	40,0	282
AF «ideal»	45,2	2,64	—	—	—	780

Aquests extrems, però, no és estrictament necessari d'elucidar-los per a abordar l'estudi de models que mimetitzin més acuradament la complexitat dels AF, com a primer pas per a la modelització dels complexos de matèria orgànica i enzims (Ladd, 1975) i de la preparació de complexos de matèria orgànica i plaguicides com a vehicle de plaguicides d'aportació lenta (Merka, 1985). Aquest estudi l'estem abordant actualment com a part d'un programa més ampli d'aprofitament dels residus urbans i llur aplicació com a adobs orgànics.

BIBLIOGRAFIA

- ARMSTRONG, D. E. i CONRAD, J. G., *Nonbiological Degradation of Pesticides*, dins *Pesticides in Soil and Water*, W. D. Guenzi, ed., Am. Soc. Agron., Madison, Wis., 1974, pp. 123-131.
- BALLARD, T. M., *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1971, 35, 145.
- CHEN, Y., 1977, *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 41, 352.
- CHEN, Y., SENESI, N. i SCHNITZER, M., 1978, *Geoderma*, 20, 87-104.
- CORTEZ, J. i SCHNITZER, M., 1979, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43 (4), 958-961.
- DEB, B. C., 1949, *J. Soil Sci.*, 1, 112.
- FARMER, V. C., 1985, *Nature*, 316, 658.
- FOKIN, A. D. i SINHA, M. K., 1969, *Izv. Timiryazev Acad. Agric. Sci.*, 4.
- GAMBLE, D. S., SCHNITZER, M. i HOFFMANN, I., 1970, *Can. J. Chem.*, 48, 3197.
- GEERING, H. R. i HODGSON, J. F., 1969, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 33, 54.
- GRIFFITH, S. M. i SCHNITZER, 1975, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39 (5), 861-867.
- HATCHER, P. G., SCHNITZER, M., DENNIS, L. W. i MACIEL, G. E., 1981, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45 (6), 1089-1094.

- HOLTZCLAW, K. M., SPOSITO, G. i BRADFORD, G. R., 1976, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, *40*, 254-258.
- HOLTZCLAW, K. M. i SPOSITO, G., 1978, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, *42*, 607-611.
- LADD, J. N. i BUTLER, J. H. A., 1975, dins *Soil Biochemistry*, Vol. 4, E. A. Paul i A. D. MacLaren, eds., pp. 143-194, Dekker, Nova York.
- LEVESQUE, N. i SCHNITZER, M., 1967, *Soil Sci.*, *103*, 183-190.
- MARTÍN, F., SÁIZ-JIMÉNEZ, C. i CERT, A., 1977, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, *41*, 1114-1118.
- MARTÍN, F. i GONZÁLEZ-VILA, F. J., 1983, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, *146*, 409-414.
- MARTÍN, F. i GONZÁLEZ-VILA, F. J., 1984, *Z. Naturforsch.*, *39c*, 244-248.
- MATHUR, S. P. i SCHNITZER, M., 1978, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, *42* (4), 591-596.
- MERKA, J., Austrian AT 378, 315 (Cl. A01N25/22), 25 Jul 1985, *Appl.* 84/1,139, 04 Apr 1984; 6 pp.
- OGNER, G. i SCHNITZER, M., 1970, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *34*, 921.
- SAÑA, J., 1985, Tesi doctoral, *La utilització dels fangs de depuradores urbanes com a adobs*, Barcelona.
- SCHNITZER, M., 1985, *Nature*, *316*, 658.
- SCHNITZER, M., 1969, *Trans. 9th Int. Soc. Soil Sci.*, *1*, 635.
- SCHNITZER, M. i GUPTA, U. C., 1965, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, *29*, 274-277.
- SINHA, M. K., 1972, *Plant Soil*, *37*, 457-467.
- STEVENSON, F. J., 1972, *Bioscience*, *22*, 643-650.
- STEVENSON, F. J., 1982, *Humus Chemistry*, Wiley, Nova York.
- TATSUKAWA, R., 1966, *J. Sci. Soil Manure, Japan* *37*, 28-33.
- TSUTSUKI, K. i KUWATSUKA, S., 1979, *Soil Sci. Plant Nutr.*, *25* (2), 183-195.
- WEIR, C. C. i SOPER, R. J., 1963, *J. Soil Sci.*, *43*, 393-399.