

Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”.
Facultad de Ingenierías Química y Mecánica.
Carrera: Ingeniería Química.



Título: *Propuesta preliminar de una metodología de extracción de Ácido Húmico.*

Autora: *Caridad Pérez Acosta.*

Tutoras: *MSc. Irina Pedroso Rodríguez*
Ing. Daymí Sánchez Rangel

Matanzas, Junio de 2009

NOTA DE ACEPTACIÓN

Presidente del Tribunal

Miembro del Tribunal

Miembro del tribunal

Ciudad y fecha

Evaluación

Declaración de Autoridad.

Quien suscribe: Caridad Pérez Acosta declaro que soy la única y legítima autora de este trabajo y presento mi conformidad para su utilización en posteriores investigaciones en las que pueda servir como cita bibliográfica siempre y cuando se respeten mis derechos sobre el mismo.

Caridad Pérez Acosta

*Facultad de Ingenierías Química y Mecánica
Universidad de Matanzas "Camilo Cienfuegos".*

Pensamiento.

.....lo que sabemos es una gota de agua,
Lo que ignoramos, es el Océano.....

Isaac Newton.

Dedicatoria.

A la memoria de mi madre Caridad Pérez Acosta por ser mi máxima inspiración.

A mi familia por confiar en mí y tenerlos siempre a mi lado.

A mi esposo Juan Carlos de la Concepción Fariñas y a su familia, por todo su amor y preocupación.

A todos mis amigos, que siempre me dieron su apoyo y confianza.

Agradecimientos.

Esta mi Tesis de Grado ha sido posible gracias al apoyo de muchas personas, a ellas por estar presentes cuando las necesité quisiera expresarles mi más sincera gratitud.

- *A mis tutoras la MsC. Irina Pedroso y la Ing. Daymí Sánchez, que han sido amigas y tutoras, por la dedicación y la gran paciencia que han tenido para la realización de esta tesis.*
- *A mis segundos padres Barbarita y Robertico a quienes le debo parte de mi vida, por quererme, por encaminarme y formarme como la profesional que soy.*
- *A mi abuela Aleida y mi tío Rafa que siempre con su abnegado y consagrado cariño me han dado ánimo a continuar estudiando y formarme como la persona que soy.*
- *A mi otro tío Tincito, a Reine (mi prima) y a Rita (mi abuela) por ser esa segunda familia que siempre está dispuesta a ayudarme en todo momento, gracias por todo.*
- *A mi suegra Magalis por querer inculcarme siempre lo correcto, por darme tantos consejos, por aguantar todas mis malacrianzas y por su preocupación por mis problemas que también son suyos.*
- *A Daymaris por siempre estar a mi lado y haberme sacado de tantos apuros.*
- *A todos los compañeros del Centro de Tecnología Enzimática (CETENZ).*
- *A todos los compañeros del grupo de laboratorio de química y en especial a Darialys, Jose, Maykel y un gran amigo Horacio.*
- *A todas mis amigas y a Dailys que ha sido amiga y hermana en todos los momentos que la he necesitado, gracias por poder contar contigo cada vez que he tenido problemas.*
- *A todos los profesores de la carrera que me brindaron sus conocimientos con amor, respeto y sacrificio para mi formación profesional y personal.*
- *A todos mis compañeros de aula por los buenos y malos momentos que pasamos juntos.*
- *A una persona que siempre ha estado a mi lado en lo dulce y en lo amargo, quien me ha enseñado gran parte de lo que es, al amigo, al compañero, al novio, al consejero, a la persona más especial de mi vida, que una vez estuvo, está y siempre estará en mi corazón, a mi lindo y adorado esposo: Juan Carlos de la Concepción.*

RESUMEN

En la actualidad existe un gran avance en la utilización de sustancias orgánicas como fertilizantes, siendo los ácido húmicos una de ellas, existiendo diversas formas de extracción de las mismas. En este trabajo se aplican los métodos de extracción utilizados por la Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas y el Instituto de Química de Araraquara en Brazil, a partir de las materias primas humus de lombriz, compost y residuo de jardinería, realizando un análisis sobre la influencia de los mismos sobre las etapas de extracción, donde el tipo de materia es el de mayor efecto. El mayor % de extracción másica de ácidos húmicos (48,16 %) se obtiene a partir del residuo de jardinería y usando como extractantes el hidróxido de sodio y el ácido clorhídrico respectivamente. También se realiza una propuesta preliminar de síntesis de una planta de producción de ácidos húmicos para una demanda de 1 tonelada mensual, con un beneficio bruto de 8,38 \$/ kg de ácido húmico.

SUMMARY

At the present time a great advance exists in the use of organic substances as fertilizers, belonging the humic acid one to them, existing diverse forms of extraction of the same ones. At the present time a great advance exists in the use of organic substances as fertilizers, belonging the humic acid one to them, existing diverse forms of extraction of the same ones. In this work the utilized extraction methods are applied by the International Society of Humic Substances and the Institute of Chemistry of Araraquara in Brazil, starting from the raw materials worm humus, compost and gardening residual, carrying out an analysis on the influence of the same envelope the extraction stages, where the matter type is that of more effect. The larger % of extraction mass of humic acids (48,16%) it is obtained starting from the gardening residual and using respectively as extractantes the sodium hydroxide and the hydrochloric acid. Also carried out a preliminary proposal of synthesis of a plant of production of humic acids for a demand of 1 monthly ton, with a gross benefit of 8,38 \$/ kg of humic acid.

ÍNDICE

Introducción	1
Capítulo I: Análisis Bibliográfico.	4
1.1 Historia del humus.	4
1.2 Sustancias Húmicas.	5
1.2.1 Ácidos Húmicos.	9
1.2.2 Ácidos Fúlvicos.	11
1.2.3 Huminas.	11
1.3 Necesidad de ácidos húmicos como biofertilizante orgánico.	12
1.4 Metodología de extracción de ácidos húmicos.	15
1.4.1 Extractantes fuertes.	17
1.4.2 Extractantes medios.	19
1.4.3 Extractantes suaves.	19
1.4.4 Ácido fórmico.	20
1.5 Materias primas para la extracción de ácidos húmicos.	20
1.6 Usos de los ácidos húmicos.	21
1.6.1 Uso de los ácidos húmicos como fertilizantes.	21
1.6.2 Otros usos de los ácidos húmicos	22
1.7 Metodología de análisis, síntesis y diseño de procesos.	24
1.8 Conclusiones derivadas del análisis bibliográfico.	25
Capítulo II: Estudio Experimental de extracción de ácidos húmicos.	27
2.1 Descripción de la técnica analítica para la extracción de ácidos húmicos.	27
2.2 Diseño experimental	30
2.3 Resultados y Discusión.	31
2.3.1 Caracterización Estadística de las variables respuestas.	32
2.3.2 Correlación entre las variables.	32
2.3.3 Análisis del Diseño experimental.	42

2.3.4 Comportamiento de diferentes variables experimentales con respecto a los factores.	47
2.4 Conclusiones Parciales del Capítulo 2.	49
Capítulo III. Propuesta preliminar de una metodología de extracción de ácidos húmicos.	51
3.1 Análisis y síntesis del proceso.	51
3.1.1 Definición y Evaluación del problema Primitivo.	51
3.1.2 Etapa de Creación del proceso.	52
3.1.3 Creación del Diagrama de Flujo Detallado.	63
3.2 Conclusiones parciales del capítulo.	63
Conclusiones	64
Recomendaciones	65
Bibliografía	
Anexos	

INTRODUCCIÓN

La producción de fertilizantes en Cuba se había desarrollado sobre la base de producciones químicas, las cuales han permitido satisfacer la demanda de estos, aunque con una afectación ambiental considerable. Sin embargo, con la caída del campo socialista, dicha producción se ha visto muy afectada, como consecuencia de no contar con las materias primas necesarias para elaborar dichos productos, lo que se refleja en un decrecimiento de la producción agrícola del país.

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 dada la no existencia de otros y para poder realizar producciones de alimentos ecológicos, es decir, libres de productos químicos.

En Cuba se ha venido produciendo y utilizando el humus de lombriz en la agricultura, tanto sólido como líquido, con muy buenos resultados, pero existen aplicaciones, como en algunos tipos de jardinería y plantas ornamentales, que su utilización tiene limitaciones, dada la composición de los mismos; además que, para trabajar en la preparación de fertilizantes a escala industrial no es adecuado.

El ácido húmico es el componente activo del humus y de otros componentes orgánicos, por lo que estudios sobre purificación y usos del mismo, se reportan a nivel internacional, buscándose las vías y métodos más adecuados 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. (Zanetti 1994) (Méndez 2006).

En Cuba es de suma importancia la producción de ácidos húmicos, por razones bien fundamentadas, las cuales se anuncian a continuación:

1. La necesidad de producir fertilizantes orgánicos para satisfacer la creciente demanda de estos.
2. La producción de éste tipo de fertilizantes permitirá revitalizar la producción de fertilizantes en nuestro país, con el consecuente ahorro financiero por la no adquisición de los mismos en otros mercados.
3. El obtener el ácido húmico con los parámetros de calidad requeridos permitiría el desarrollo de las investigaciones en nuestro país sobre el uso de éste producto en otras industrias.

Por lo que se plantea como **problema de la investigación**:

¿Se podrá realizar la extracción de ácido húmico a partir de materias primas disponibles en Cuba y aplicando métodos que se utilizan a nivel internacional?

Atendiendo a todo lo planteado anteriormente se formula la siguiente **hipótesis de trabajo**:

Si se aplican métodos de extracción de ácidos húmicos a partir de diferentes materias primas cubanas, se propondrá una metodología de extracción para las condiciones de Cuba.

Este trabajo tiene como **objetivo general**:

Proponer una metodología de extracción de ácidos húmicos a partir de materias primas cubanas.

Para el cumplimiento del objetivo trazado se plantean las siguientes tareas:

1. Realizar un estudio bibliográfico sobre la definición, características, técnicas de extracción, materias primas y usos que se le dan a nivel internacional a los ácidos húmicos.
2. Aplicar a escala de laboratorio los métodos de extracción de ácidos húmicos utilizados por la Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas y el Instituto de Química de Araraquara en Brazil, a partir de materias primas cubanas.
3. Determinar cómo influyen el tipo de materia prima y el tipo de extractante básico y ácido en las etapas de extracción.
4. Realizar una propuesta preliminar de una metodología de extracción de ácidos húmicos.

CAPÍTULO I: ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.

En este primer capítulo se presenta un análisis de los aspectos que se reflejan en la bibliografía especializada 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 bibliotecas especializadas de nuestro país.

1.1 Historia del Humus

La palabra “humus” data de la época del Gran Imperio Romano, en el cual se utilizaba para nombrar el suelo (Senn & Kingman 2003) (Sachs 2005). 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 (Romera 2005) (Sachs 2005). Aunque las investigaciones sistemáticas de la naturaleza química de las sustancias húmicas se inicia en la primera mitad del siglo XIX, por autores como (Romera 2005):

- 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 (Sachs 2005).
- Sprengel en el año 1826 realiza las primeras descripciones detalladas y el análisis de ácidos húmicos (Romera 2005). Así, a los ácidos húmicos poco solubles en álcali lo llama “carbón húmico”, que años después se le llama humina (Romera 2005).
- Berzerlius en 1839 descubrió los ácidos crénico y apocrénico, hoy en día llamados ácidos fúlvicos (Romera 2005).
- Morder sistematizó, en 1862, las materias húmicas según el color y su solubilidad en agua y soluciones alcalinas (Romera 2005).

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 (Sachs 2005).

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.

No obstante, es hasta inicios del siglo XX cuando se realizan la mayoría de las investigaciones significativas (Sachs 2005), 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 (químicas, microscopía electrónica, distintos tipos de cromatografía y espectroscopia), aumenta las posibilidades del estudio profundo de la naturaleza y estructura de estas materias (Romera 2005).

De la literatura consultada se puede deducir que 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.

1.2 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 (Stevenson 1997) (Weber 2004).

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. (Stevenson 1997) (Weber 2004) (Ramos 2000) (Scott et al. 1998)

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. 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.

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 (Ramos 2000). Las sustancias húmicas cambian su arreglo molecular junto con los cambios en las condiciones del sistema circundante.

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. (Ikan et al. 2004) (Fernández et al. 2004)

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 (Ramos 2000), además de interactuar con variedad de solutos adheridos a su superficie, y son fotoquímicamente activos.

Entre un 60% y un 90% de la materia orgánica del suelo está constituida por estos materiales de naturaleza lignoprotéica. (Ramos 2000) (Christopher 1996)

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. (Stevenson 1997) (Ramos 2000)

Las sustancias húmicas constituyen un 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. (Romera 2005)

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.

Algunos autores excluyen de la totalidad de la materia orgánica, la fracción orgánica soluble en agua y la materia orgánica estabilizada: el humus. (Ramos 2000) (Stevenson 1997)

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. (Ramos 2000)

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 estas fracciones de la forma siguiente: (Ramos 2000):

- **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 (Ramos 2000), 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 TABLA 1.1.

TABLA 1.1: Intervalos usuales para la composición elemental de las sustancias húmicas. (Ramos 2000) (Weber 2004)

Elementos	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.

Luego de haber dado una explicación de las sustancias húmicas en general, se pasará a especificar las propiedades que tiene cada una de ellas, enfatizando en los ácidos húmicos y fúlvicos, que son los de mayor interés en el presente estudio.

1.2.1 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. (Romera 2005) (Kolonovav 2003) (Logan 2003)

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

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 el 2005 “los compuestos aromáticos de tipo fenólicos y nitrogenados, tanto cíclicos (indol, pirimidina, purinas y otros), como aminoácidos alifáticos” (Romera 2005). En el ANEXO 1 se muestra la estructura de los ácido húmicos propuesta por Stevenson en 1994.

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” (Romera 2005). Aunque el enlace puede efectuarse también directamente a través del carbono (Romera 2005) (Ramos 2000) (Susic 2003).

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. (Romera 2005)

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 2005). 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 (Ramos 2000).

Actualmente, ya no existen dudas en cuanto a si la estructura es amorfa o cristalina, pues según Romera, 2005 “se ha demostrado convincentemente la estructura amorfa de dichos ácidos”.

El contenido de las moléculas de ácidos húmicos, según (Romera 2005), 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. 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. (Campitelli et al. 2003)

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, lo cual se encuentra disponible en el sitio: pmep.cce.cornell.edu.

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

Basados en estudios agudos de toxicidad, muy conocidos, los ácidos húmicos obtenido 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.

1.2.2 Ácidos Fúlvicos.

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. (Weber 2004) (Stevenson 1997).

Estos compuestos se diferencian de los ácidos húmicos por su coloración más clara, por su contenido relativamente bajo en carbono (menos del 55 %), y su buena solubilidad en agua, alcohol, álcalis y ácidos minerales. (Romera 2005). Estos contienen sustancias reductoras y posiblemente en cantidades mayores que los ácidos húmicos, aproximadamente entre un 20 y 25 % (Romera 2005); (Stevenson 1997). 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 (Romera 2005). En el ANEXO 2 se muestra la estructura del ácido fúlvico propuesta por Stevenson (Stevenson 1997).

1.2.3 Huminas.

Bajo el término huminas, se engloba, la fracción de las sustancias húmicas que no es soluble en agua bajo ninguna valor de pH. (Weber 2004); (Stevenson 1997); (Ramos 2000); (Romera 2005). En otras palabras, las huminas son las sustancias que no se

extraen con soluciones alcalinas, de un suelo descalcificado (incluso por tratamientos múltiples).

En la actualidad, se ha aceptado el concepto de que la 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. (Romera 2005)

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. (Romera 2005). La FIGURA 1.1 sintetiza las propiedades más importantes de las sustancias húmicas.

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 tiene 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 (Romera 2005) .

1.3 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* (Romera 2005); (Almeida 2004). Por todo esto, en la actualidad la agricultura convencional está atravesando por una crisis ecológica y socio – económica (Almeida 2004) (Karl-Heinz & Vinzenz 2005).

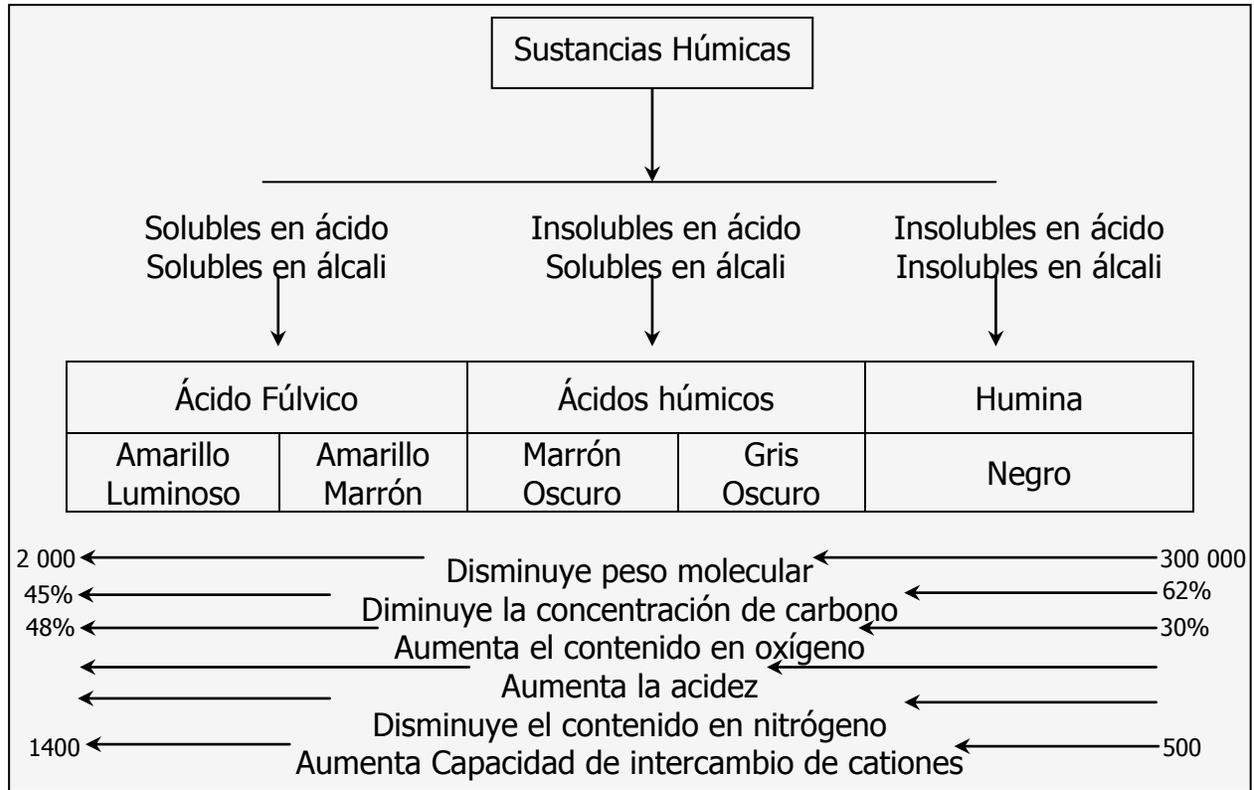


FIGURA 1.1: Fraccionamiento y propiedades de las sustancias húmicas (Ramos 2000); (Weber 2004); (Stevenson 1997).

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 (Bioanéz 1999); (Romera 2005); (Almeida 2004). La conservación de los suelos se ha convertido en una necesidad imprescindible para el mantenimiento de la vida en la tierra (Susic 2003).

Un suelo contaminado o mal tratado afecta también el agua y la atmósfera, además, generan efectos nocivos para el hombre, la fauna en general y la vegetación según los datos respetados por Calvo en 1999.

La presencia de contaminantes en el suelo se refleja de forma directa sobre la vegetación induciendo su degradación, la reducción del número de especies presentes en ese suelo, y más frecuentemente la acumulación de contaminantes en las plantas, si generar daños notables en estas. En el hombre, los efectos se restringen a la ingestión y contacto dérmico, que en algunos casos ha desembocado en intoxicaciones por metales pesados y más fácilmente por compuestos orgánicos volátiles o semivolátiles (Faust 2005); (Inga & F 2003).

Aparte de los anteriores efectos comentados de forma general, hay otros efectos inducidos por un suelo contaminado (Faust 2005); (Inga & F 2003); (Guerrero 2000)

- Degradación paisajística: La presencia de vertidos y acumulación de residuos en lugares no acondicionados, generan una pérdida de calidad del paisaje, a la que se añadiría en los casos más graves el deterioro de la vegetación, el abandono de la actividad agropecuaria y la desaparición de la fauna.
- Pérdida de valor del suelo: Económicamente, y sin considerar los costos de la recuperación de un suelo, la presencia de contaminantes en un área supone la desvalorización de la misma, derivada de las restricciones de usos que se impongan a este suelo, y por tanto, una pérdida económica para sus propietarios.

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 (Ramos 2000).

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 (Almeida 2004).

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 (Romera 2005). 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.

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 (Romera 2005).
- 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 (Romera 2005).

1.4 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 de estas sustancias que se encuentran en la literatura consultada.

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. (Ramos 2000).

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 (Ramos 2000); (Weber 2004):

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 1.2. (Ramos 2000); (Weber 2004).

TABLA 1.2: Extractantes para los constituyentes orgánicos del suelo.

Tipo de material	Extractante	Materia Orgánica Extraída (%)
Sustancias Húmicas	Extractantes Fuertes:	
	NaOH	80
	Extractantes Medios:	
	Na ₄ P ₂ 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 (Ramos 2000); (Hayes 2006):

- Extractantes Fuertes
- Extractantes Medios
- Extractantes Suaves

También se utiliza el ácido fórmico como extractante, aunque en algunas bibliografías define a los extractantes suaves y medios en un solo grupo, sin embargo en este trabajo se realiza una distinción entre ellos.

1.4.1 Extractantes fuertes.

Es el procedimiento más utilizado para la extracción de sustancias húmicas de tipo comercial. Como extractantes fuertes se conocen el hidróxido de sodio (NaOH) o también puede utilizarse el hidróxido de potasio (KOH). 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 (Ramos 2000); (Romera 2005).

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 (Ramos 2000) ; (Stevenson 1997) (Weber 2004).

Aunque es la más efectiva de las extracciones, presenta algunas desventajas de consideración (Ramos 2000); (Stevenson 1997) (Weber 2004):

- 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 contactos 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(Ramos 2000) ; (Weber 2004).

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 (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.”

1.4.2 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. (Ramos 2000).

Con el objetivo de minimizar las modificaciones de los materiales húmicos esta extracción debe ocurrir a pH mayor que 7

Sin embargo según Deborah Pinheiro Dick y Peter Burba (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.”

En investigaciones publicadas por Journal Brazilian Society (Pinheiro & Burba 2005), 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.

1.4.3 Extractantes suaves.

Como alternativa a la agresividad de los extractantes alcalino, se han venido utilizando algunos procedimientos más suaves. Entre otros agentes complejantes como ácido etilén

deamino tetracético (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. (Ramos 2000).

1.4.4 Ácido Fórmico.

En intensos estudios realizados sobre la extracción de la materia orgánica del suelo con ácido fórmico demuestran que bajo ciertas condiciones se obtiene desde un 55 % de extracción de materia orgánica en suelos minerales, hasta un 80 % en compost. Esto se logra con ácido fórmico que contenga fluoruro de litio y bromuro de litio.

Las ventajas del ácido fórmico anhidro como extractante de materia orgánica son:

1. Es un compuesto polar que no presenta propiedades oxidantes ni de hidrólisis.
2. Es un buen solvente para una variedad de compuestos, incluyendo polisacáridos.
3. Grandes cantidades de calcio, hierro, aluminio y otros componentes inorgánicos son disueltos en el suelo con la materia orgánica. La extracción con ácido fórmico es la más eficiente para donde la mayoría de las sustancias orgánicas están parcialmente humificadas. (Weber 2004)

1.5 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 del humus de lombriz (Romera 2005).
- ❖ A partir de compost (Santi 2000) ; (La Montagne 2002).
- ❖ A partir de la turba (Sachs 2005).
- ❖ A partir de la hoja de piña. (Ahmed et al. 2002).
- ❖ A partir de residuos de jardinería. (Montoneri 2008).
- ❖ A partir de aguas residuales. (Ueda 2006).

- ❖ A partir de leonardita, (disponible en www.humintech.co)

Estas son las materias primas más utilizadas en el nuevo mundo de producción de biofertilizantes. En nuestro país no se conoce la existencia de leonardita, las materias primas más abundantes son el humus de lombriz, el compost y los residuos de jardinería. En este trabajo se investigará con humus de lombriz, compost y residuos de jardinería.

1.6. Usos de los ácidos húmicos.

1.6.1. Uso de los ácidos húmicos como fertilizante.

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:(2000); (Fernández et al. 2004):

- 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.
- Agrega oxígeno al suelo.
- Incrementa las poblaciones de microorganismos en el suelo.
- Reduce el uso de herbicidas entre un 25 – 50 % (Faust 2005); Disponible en:(2000).

La diferencias entre ácidos húmicos y fúlvicos según el Dr. José Mario García (disponible en: (Faust 2005)) 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 rizósfera. Utilizándose el ácido húmico como tratamiento contra la erosión de los suelos por sus propiedades de absorción y retención de agua. (Romera 2005); (Douglas 1998).

1.6.2. Otros usos de los ácidos húmicos.

Se ha encontrado ((Faust 1998); (Zanetti 1994), que los ácidos húmicos tienen otros usos en diferentes industrias y también en la salud humana y animal, enumerando algunos de estos a continuación:

- **Industria del cemento o concreto:** Los ácidos húmicos se usan como agente licuante en concreto u hormigón, es un aditivo especial de control de densidad (peso ligero) en cemento.
- **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.
- **Tratamiento de aguas residuales:** Los ácidos húmicos y sus derivados pueden ser usado para eliminar metales tóxicos y sus iones de dichas aguas. Ayuda a la eliminación de grasas, aceites, líquidos orgánicos y materia suspendida.
- **Utilizados como adsorbentes:** Los ácidos húmicos 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.
- **Mejoramiento de las características del Asfalto:** Los ácidos húmicos pueden modificar los productos base del asfalto, como compuestos de cubrimiento, mástiques, recubrimientos, etc.

- Cerámica: Los ácidos húmicos han sido utilizados tradicionalmente en cerámica como agentes dispersantes y licuantes. Arenas para fundición: Los ácidos húmicos puede ser usados como aditivos para la arena de las fundiciones.
- Grasa y lubricantes: Los ácidos húmicos pueden ser usados como un aditivo especial para modificar la estructura gelatinosa y otras propiedades saponíficas de las grasas y lubricantes.
- Inmovilización de enzimas: Debido a las características hidrofóbicas y superficie potencialmente reactiva, los ácidos húmicos pueden inmovilizar ciertos tipos de enzimas.
- 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.
- 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 perservantes, 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.
- Tratamientos terapéuticos: Algunos productos médicos con contenidos de ácidos húmicos son utilizados con este objetivo. Por ejemplo:
 - 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.
- Los ácidos húmicos introducidos en la comida de animales o humanos presentan las siguientes ventajas:
 - Estabilizan la flora intestinal.
 - Promueven el crecimiento.
 - Estimulan el sistema inmunológico.

1.7 Metodología de análisis, síntesis y diseño de procesos.

En este epígrafe se muestran los diferentes pasos de la metodología de síntesis, diseño e integración de un proceso químico industrial, las cuales son (Douglas 1998); (Seider et al. 1999):

1. Definición y Evaluación del Problema Primitivo y del Problema Específico.

El primer paso que debe seguirse es la Definición y Evaluación del Problema Primitivo, que consiste en valorar las diferentes alternativas que permiten resolver dicho problema primitivo y realizar un tamizado de las mismas, para solo pasar a investigar aquellas alternativas (Problema Específico) más factibles.

Posteriormente se realiza una revisión de la literatura científica y empresarial para obtener información técnica y económica que se necesita para el análisis de los diferentes problemas específicos.

2. Etapa de Creación del proceso.

Esta etapa comprende los siguientes pasos:

2.1 Creación de la base de datos preliminar.

2.2 Experimentos.

2.3 Síntesis preliminar del proceso.

3. Etapa de Desarrollo del Caso Base.

Al terminar la etapa de creación del proceso se seleccionan una o dos alternativas para su desarrollo posterior en lo que se llama Diseño del Caso Base. Esta etapa comprende los siguientes pasos:

- a) Diagrama de flujo detallado del proceso.
- b) Integración del Proceso.

4. Etapa de Diseño detallado.

En la etapa de diseño detallado se realizan las siguientes tareas:

- a) Dimensionamiento del equipo.
- b) Estimación de costos.
- c) Análisis de rentabilidad.
- d) Optimización.

También se formulan estrategias de puesta en marcha para identificar equipos adicionales necesarios así como recomendaciones para la operación. Además se hacen análisis de confiabilidad, seguridad y se realizan estudios de laboratorios y planta piloto para confirmar que fallos típicos como válvulas, bombas, salideros, etc. no se propaguen en la planta ocasionando accidentes.

Al terminar el diseño se chequea nuevamente la factibilidad del proceso, si no es satisfactoria debe retornarse a los pasos iniciales para realizar cambios que mejoren los beneficios, de otra forma se rechaza el proyecto.

1.8. Conclusiones derivadas del análisis bibliográfico.

Una vez realizado el resumen y análisis de las diferentes fuentes bibliográficas consultadas se puede definir que:

- Están bien definidas las sustancias húmicas y los ácidos húmicos en la literatura especializada.
- Se definen las características de las sustancias húmicas, encontrándose que en la actualidad se considera que todas son ácidos húmicos, de mayor o menor madurez. Siendo las huminas las más maduras y los ácidos fúlvicos los más jóvenes.
- Existe una amplia gama de materias primas que contienen ácido húmico, eligiéndose el humus de lombriz, el compost y los residuos de jardinería por ser los que en mayor disponibilidad se encuentran en Cuba.
- Los ácidos húmicos tienen muchos usos, aunque se orienta este trabajo con vistas a su uso como fertilizante orgánico.
- Se reportan varias técnicas de extracción del ácido húmico, siendo seleccionada para este trabajo la de extracción fuerte, debido a la necesidad de conocer criterios para seleccionar la más efectiva para las condiciones de Cuba.

CAPÍTULO 2 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE EXTRACCIÓN DE ÁCIDOS HÚMICOS.

En este capítulo se muestra la metodología seguida para la extracción de ácidos húmicos y un análisis de los resultados experimentales obtenidos, donde se caracterizan estadísticamente todas las variables respuestas de la investigación y se analiza la influencia de los factores estudiados en las diferentes variables respuestas, así como la correlación existente entre las mismas, utilizando el paquete estadístico STATGRAPHICS Versión 5.1.

Fundamentado en los resultados del análisis bibliográfico se realiza el estudio experimental de extracción de ácidos húmicos usando dos soluciones extractantes básicas: el hidróxido de sodio y el de potasio y como extractantes ácidos el HCl y el H₂SO₄ para analizar cómo influyen los mismos en las diferentes variables respuestas. También se utilizan tres tipos de materia prima: el humus de lombriz, el compost y el residuo de jardinería. La metodología seguida es una combinación de dos métodos: el utilizado por la Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas (Santi 2000) y el aplicado por el Instituto de Química de Araraquara en Brazil (Rocha et al. 1998).

2.1. Descripción de la técnica analítica para la extracción de ácidos húmicos.

Como se explica anteriormente, la metodología que se utiliza para la extracción de ácido húmico se basa en dos métodos, los cuales se basan en dos etapas fundamentales, primero la extracción de las sustancias húmicas utilizando como extractantes el NaOH ó el KOH, y después la separación de los ácidos húmicos y fúlvicos a partir de la acidificación de las sustancias húmicas con HCl ó H₂SO₄ diluido.

Antes de pasar a la descripción de la metodología de extracción empleada resulta necesario conocer los materiales, reactivos y equipos de laboratorio empleados, así como las materias primas utilizadas.

Materiales del laboratorio:

Beaker de 100 mL.

Erlenmeyer 500 y 250 mL.

Matraz aforado de 1000 mL.

Probetas de 50 y 250 mL.

Embudos.

Agitador

Cucharilla

Crisoles

Papel de aluminio

Buretas

Desecadora

Pinzas

Picnómetro Gay-Lussac

Materias Primas:

Humus de lombriz.

Compost

Residuos de jardinería.

Reactivos:

Hidróxido de sodio

Hidróxido de potasio

Ácido Sulfúrico

Ácido clorhídrico

Equipos:

Balanza Analítica

Balanza Técnica

pHmetro

Estufa

Centrífuga

Zaranda

A continuación se describe la técnica analítica de la metodología de extracción de ácido húmico empleada, cuyo diagrama de flujo se encuentra en el ANEXO 4

Metodología de extracción:

Esta metodología de extracción consta de dos etapas:

1) Separación de las sustancias húmicas.

Se pesan 5 g de la muestra empleada en erlenmeyer de 500 ó 250 mL, se añaden 50 mL (relación de masa muestra/volumen de 1/10) ó 250 mL (relación de masa muestra/volumen de 1/50) de hidróxido de sodio o de potasio diluido respectivamente, se colocan en la zaranda para que permanezcan en agitación continua durante 24 horas.

Al día siguiente se centrifugan las muestras durante 10 minutos a 5000 rpm, siendo el sobrenadante las sustancias húmicas y el precipitado la humina.

2) Separación del ácido húmico y el ácido fúlvico.

Las sustancias húmicas obtenidas anteriormente se acidifican hasta alcanzar valores de pH entre 1 y 2, se dejan en reposo durante 24 horas y luego se centrifugan durante 30 min a 5000 rpm, el sobrenadante es el ácido fúlvico y el precipitado es el ácido húmico.

2.2. Diseño experimental.

Como se ha expuesto anteriormente en este trabajo se determina si influyen o no los factores: tipo de extractante básico, tipo de extractante ácido y tipo de materia prima en la extracción de ácidos húmicos, por lo que se planifica un diseño experimental del tipo Factorial Multinivel, en el ANEXO 3 se muestra el mismo.

Las variables respuestas determinadas en la experimentación son las siguientes:

- Masa de la humina (g)
- Volumen de las sustancias húmicas (mL)
- Volumen de ácido fúlvico (mL)
- Masa de ácido húmico (g)
- % de extracción másica de ácido húmico.
- Volumen de extractante ácido.
- pH de ácido fúlvico.
- pH de sustancias húmicas.

El % de extracción másica de ácido húmico se calcula de la siguiente forma:

$$\% E.M = \frac{\text{Masa de A.H obtenido}}{\text{Masa de Materia Prima Inicial}} * 100$$

A los resultados experimentales (variables respuestas) se les realiza una caracterización estadística donde se tienen en cuenta los siguientes parámetros estadísticos: media, varianza, desviación estándar y coeficiente de variación; el valor de este último define si los datos están bien agrupados alrededor de la media de la muestra, es decir, si la media es representativa de la muestra. También se tienen en cuenta los coeficientes de kurtosis

y skewness, los cuales si se encuentran dentro del intervalo $[-2;2]$ nos confirman que la muestra presenta una distribución normal.

Para determinar cómo influyen los diferentes extractantes básicos y ácidos y las materias primas utilizadas, se realizó un análisis de varianza a través de las tablas ANOVA, donde se tiene en cuenta el valor del p-value; si el mismo es menor que 0.05 se dice que los factores no son estadísticamente significativos en la variable de respuesta, y se observa el comportamiento de los mismos en los diagramas de Pareto. Además se determinan los valores en los cuales se obtienen las mejores condiciones, esto se puede observar además en los diagramas de superficie de respuesta. También se determinan los modelos matemáticos que ajustan las diferentes variables respuestas con los factores estudiados, señalando que los factores se codifican por ser cualitativos.

2.3. Resultados y Discusión.

Los resultados experimentales se muestran en el ANEXO 5. Como se puede observar para todos los experimentos la media de las diferentes variables es representativa de las réplicas.

2.3.1. Caracterización Estadística de las Variables respuestas.

En el ANEXO 6 se muestra la caracterización estadística de las diferentes variables respuestas y en la TABLA 2.1 se refleja un resumen de la misma.

TABLA 2.1. Resumen de la caracterización estadística de las variables respuestas.

Variable respuesta	Unidad	Media	Coeficiente de Variación	Coeficiente de Kurtosis	Coeficiente de Skewness
Masa de Humina	g	17.38	70.60	2.02	1.88
Volumen de SH	mL	92.58	95.52	1.12	-1.16
pH de SH		10.77	13.68	-0.64	-0.62
Volumen de EA	mL	2.63	155.86	2.84	2.74
Volumen de AF	mL	88.42	96.90	1.14	-1.92
pH de AF		1.58	12.46	-2.06	0.87
Masa de AH	g	1.06	79.13	0.89	-0.70
% de EM de AH	%	21.10	79.16	0.89	-0.70

Todos los coeficientes de variación son grandes indicando una significada dispersión en los datos, siendo más pequeños para el pH de las sustancias húmicas y del ácido fúlvico, lo cual se debe a que los mismos siempre se encuentran en los rangos [11-13] y [1-2] respectivamente según (Senn & Kingman 2003).

Los coeficientes de kurtosis y skewness me dan la medida de si una muestra sigue una distribución normal, si estos se encuentran dentro del intervalo -2 y 2, observando que para las variables masa de humina, volumen de extractante ácido y pH de ácido fúlvico no cumplen con ese requisito. A las mismas se les realiza transformaciones como son el inverso, el logaritmo y la raíz cuadrada para validar si tienen o no un comportamiento normal. La masa de humina y el volumen de extractante ácido si siguen una distribución, no así el pH de ácido fúlvico, pero esta variable no varía significativamente entre los diferentes experimentos, por lo explicado anteriormente.

2.3.2. Correlación entre las variables.

Para determinar cuales son las correlaciones de los diferentes pares de las variables respuestas se realiza un análisis de multi-variable, mostrándose en el ANEXO 7 los resultados del mismo.

Se analiza el coeficiente de correlación, el cual se debe encontrar dentro del intervalo -1 y 1. Cuando es mayor que 0,7 (correlación positiva o creciente) o menor que -0,7 (correlación negativa o decreciente) se afirma que la relación entre las dos variables es significativamente estadística. También se tiene en cuenta el valor de la probabilidad (P.value), cuando este es menor que 0,05, se demuestra que la correlación es significativa para un 95 % de confianza.

Los pares de variables que su correlación es significativa son:

Volumen de SH – pH de SH

Volumen de EA – Volumen de AF

Volumen de SH – Volumen de EA

Volumen de EA – Masa de AH

Volumen de SH – Volumen de AF

Volumen de EA – Masa de AH

Volumen de SH – Masa de AH

Volumen de AF y Masa de AH

Volumen de SH - % de EM de AH

Volumen de AF y % de EM de AH

pH de SH – Volumen de AF

Masa de AH y % de EM de AH

pH de SH – Masa de AH

pH de SH - % de EM de AH

El volumen de SH que se extraiga influye en el pH de esta fracción, en dependencia de la cantidad se necesitará solución extractante para separar los ácidos húmicos y fúlvicos, cuyas fracciones también dependerán del mismo, y por ende el % de extracción másica de AH.

Las fracciones de ácidos húmicos y fúlvicos dependen de la cantidad de extractante ácido que se use, y del pH de las SH, mientras más volumen de SH y mayor pH se necesita mayor cantidad de extractante ácido.

La masa de humina no tiene una relación significativa estadísticamente con ninguna de las variables respuestas, pues esta fracción es un residuo que se separa en la primera etapa y no interviene más en el proceso de extracción.

A continuación se muestran los análisis de regresión realizados para obtener los modelos que mejor representan estas correlaciones (ANEXO 8), mostrando en la TABLA 2.2 un resumen de los mismos:

- Volumen de SH – pH de SH

El modelo que correlaciona esta dos variables es del tipo Logarítmico – X, cuya ecuación es la siguiente:

$$pH \text{ de SH} = 6.08 + 1.15 * \ln | \text{Volumen de SH} |$$

El p-value de la tabla ANOVA es menor que 0.01(0.0058), por lo que la correlación que existe entre las variables es significativamente estadística, para un 99 % de confianza. Además el R-cuadrado indica que el modelo ajustado presenta un 54.95 % de variabilidad en el pH de las SH. El coeficiente de correlación es igual a 0.74, indicando una correlación moderadamente fuerte entre las variables.

En el ANEXO 8.1 se muestra el comportamiento del modelo, donde se observa que los datos están todos dentro de los límites.

- Volumen de SH – Volumen de EA

El modelo que correlaciona esta dos variables es del tipo Exponencial, cuya ecuación es la siguiente:

$$\text{Volumen de EA} = \exp \left(1.71 + 0.01 * \text{Volumen de SH} \right)$$

El p-value de la tabla ANOVA es menor que 0.01(0.0000), por lo que la correlación que existe entre las variables es significativamente estadística, para un 99 % de confianza. Además el R-cuadrado indica que el modelo ajustado presenta un 90.01 % de variabilidad en el Volumen de extractante ácido. El coeficiente de correlación es igual a 0.95, indicando una correlación relativamente fuerte entre las variables.

En el ANEXO 8.2 se muestra el comportamiento del modelo, donde se observa que los datos están todos dentro de los límites.

- Volumen de SH – Volumen de AF

El modelo que correlaciona esta dos variables es del tipo Multiplicativo, cuya ecuación es la siguiente:

$$\text{Volumende AF} = 0.86 * \text{Volumende SH}^{1.03}$$

ó

$$\ln \widehat{\text{Volumende AF}} = -0.18 + 1.03 * \ln \widehat{\text{Volumende SH}}$$

El p-value de la tabla ANOVA es menor que 0.01(0.0000), por lo que la correlación que existe entre las variables es significativamente estadística, para un 99 % de confianza. Además el R-cuadrado indica que el modelo ajustado presenta un 99.68 % de variabilidad en el Volumen de AF después de transformar de escala logarítmica para linealizar el modelo. El coeficiente de correlación es igual a 0.99, indicando una correlación relativamente fuerte entre las variables.

En el ANEXO 8.3 se muestra el comportamiento del modelo, donde se observa que los datos están todos dentro de los límites.

- Volumen de SH – Masa de AH

El modelo que correlaciona esta dos variables es del tipo Lineal, cuya ecuación es la siguiente:

$$\text{Masa de AH} = 0.25 + 0.009 * \text{Volumen de SH}$$

El p-value de la tabla ANOVA es menor que 0.01(0.0000), por lo que la correlación que existe entre las variables es significativamente estadística, para un 99 % de confianza. Además el R-cuadrado indica que el modelo ajustado presenta un 85.66 % de variabilidad en la Masa de AH. El coeficiente de correlación es igual a 0.92, indicando una correlación relativamente fuerte entre las variables.

En el ANEXO 8.4 se muestra el comportamiento del modelo, donde se observa que los datos están todos dentro de los límites.

- Volumen de SH - % de EM de AH

El modelo que correlaciona esta dos variables es del tipo Lineal, cuya ecuación es la siguiente:

$$\% \text{ de EM de AH} = 4.91 + 0.17 * \text{Volumen de SH}$$

El p-value de la tabla ANOVA es menor que 0.01(0.0000), por lo que la correlación que existe entre las variables es significativamente estadística, para un 99 % de confianza. Además el R-cuadrado indica que el modelo ajustado presenta un 85.71 % de variabilidad en el % de EM de AH. El coeficiente de correlación es igual a 0.93, indicando una correlación relativamente fuerte entre las variables.

En el ANEXO 8.5 se muestra el comportamiento del modelo, donde se observa que los datos están todos dentro de los límites.

- pH de SH – Volumen de AF

El modelo que correlaciona esta dos variables es del tipo Exponencial, cuya ecuación es la siguiente:

$$\text{Volumen de AF} = \exp \left(1.22 + 0.49 * \text{pH de SH} \right)$$

El p-value de la tabla ANOVA es menor que 0.01(0.0069), por lo que la correlación que existe entre las variables es significativamente estadística, para un 99 % de confianza.

Además el R-cuadrado indica que el modelo ajustado presenta un 53.45 % de variabilidad en el Volumen de AF. El coeficiente de correlación es igual a 0.73, indicando una correlación moderadamente fuerte entre las variables.

En el ANEXO 8.6 se muestra el comportamiento del modelo, donde se observa que los datos están todos dentro de los límites.

- pH de SH – Masa de AH

El modelo que correlaciona esta dos variables es del tipo Lineal, cuya ecuación es la siguiente:

$$\text{Masade AH} = -3.58 + 0.43 * \text{pH de SH}$$

El p-value de la tabla ANOVA es menor que 0.01(0.0042), por lo que la correlación que existe entre las variables es significativamente estadística, para un 99 % de confianza. Además el R-cuadrado indica que el modelo ajustado presenta un 57.68 % de variabilidad en la masa de AH. El coeficiente de correlación es igual a 0.76, indicando una correlación moderadamente fuerte entre las variables.

En el ANEXO 8.7 se muestra el comportamiento del modelo, donde se observa que los datos están todos dentro de los límites.

- pH de SH - % de EM de AH

El modelo que correlaciona esta dos variables es del tipo Lineal, cuya ecuación es la siguiente:

$$\% \text{ de EM de AH} = -71.65 + 8.61 * \text{pH de SH}$$

El p-value de la tabla ANOVA es menor que 0.01(0.0041), por lo que la correlación que existe entre las variables es significativamente estadística, para un 99 % de confianza. Además el R-cuadrado indica que el modelo ajustado presenta un 57.71 % de variabilidad en % de extracción de AH. El coeficiente de correlación es igual a 0.76, indicando una correlación moderadamente fuerte entre las variables.

En el ANEXO 8.8 se muestra el comportamiento del modelo, donde se observa que los datos están todos dentro de los límites.

- Volumen de EA – Volumen de AF

El modelo que correlaciona esta dos variables es del tipo Logarítmico -X, cuya ecuación es la siguiente:

$$\text{Volumen de AF} = 96.88 + 52.32 * \ln(\text{Volumen de EA})$$

El p-value de la tabla ANOVA es menor que 0.01(0.0000), por lo que la correlación que existe entre las variables es significativamente estadística, para un 99 % de confianza. Además el R-cuadrado indica que el modelo ajustado presenta un 90.35 % de variabilidad en el volumen de AF. El coeficiente de correlación es igual a 0.95, indicando una correlación relativamente fuerte entre las variables.

En el ANEXO 8.9 se muestra el comportamiento del modelo, donde se observa que los datos están todos dentro de los límites.

- Volumen de EA – Masa de AH

El modelo que correlaciona esta dos variables es del tipo Logarítmico -X, cuya ecuación es la siguiente:

$$\text{Masa de AH} = 1.14 + 0.50 * \ln(\text{Volumen de EA})$$

El p-value de la tabla ANOVA es menor que 0.01(0.0000), por lo que la correlación que existe entre las variables es significativamente estadística, para un 99 % de confianza. Además el R-cuadrado indica que el modelo ajustado presenta un 87.55 % de variabilidad en la masa de AH. El coeficiente de correlación es igual a 0.93, indicando una correlación relativamente fuerte entre las variables.

En el ANEXO 8.10 se muestra el comportamiento del modelo, donde se observa que los datos están todos dentro de los límites.

- Volumen de EA - % de EM de AH

El modelo que correlaciona esta dos variables es del tipo Logarítmico -X, cuya ecuación es la siguiente:

$$\% \text{ de EM de AH} = 22.72 + 10.04 * \ln(\text{Volumen de SH})$$

El p-value de la tabla ANOVA es menor que 0.01(0.0000), por lo que la correlación que existe entre las variables es significativamente estadística, para un 99 % de confianza. Además el R-cuadrado indica que el modelo ajustado presenta un 87.58 % de variabilidad en el % de extracción másica de AH. El coeficiente de correlación es igual a 0.93, indicando una correlación relativamente fuerte entre las variables.

En el ANEXO 8.11 se muestra el comportamiento del modelo, donde se observa que los datos están todos dentro de los límites.

- Volumen de AF – Masa de AH

El modelo que correlaciona esta dos variables es del tipo Lineal, cuya ecuación es la siguiente:

$$\text{Masade AH} = 0.26 + 0.009 * \text{Volumende AF}$$

El p-value de la tabla ANOVA es menor que 0.01(0.0000), por lo que la correlación que existe entre las variables es significativamente estadística, para un 99 % de confianza. Además el R-cuadrado indica que el modelo ajustado presenta un 85.95 % de variabilidad en la masa de AH. El coeficiente de correlación es igual a 0.93, indicando una correlación relativamente fuerte entre las variables.

En el ANEXO 8.12 se muestra el comportamiento del modelo, donde se observa que los datos están todos dentro de los límites.

- Volumen de AF - % de EM de AH

El modelo que correlaciona esta dos variables es del tipo Lineal, cuya ecuación es la siguiente:

$$\% \text{ de EM de AH} = 5.12 + 0.18 * \text{Volumen de AF}$$

El p-value de la tabla ANOVA es menor que 0.01(0.0000), por lo que la correlación que existe entre las variables es significativamente estadística, para un 99 % de confianza. Además el R-cuadrado indica que el modelo ajustado presenta un 85.98 % de variabilidad en el % de extracción másica de AH. El coeficiente de correlación es igual a 0.93, indicando una correlación relativamente fuerte entre las variables.

En el ANEXO 8.13 se muestra el comportamiento del modelo, donde se observa que los datos están todos dentro de los límites.

- Masa de AH - % de EM de AH

El modelo que correlaciona esta dos variables es del tipo Lineal, cuya ecuación es la siguiente:

$$\% \text{ de EM de AH} = -0.008 + 19.97 * \text{Masade AH}$$

El p-value de la tabla ANOVA es menor que 0.01(0.0000), por lo que la correlación que existe entre las variables es significativamente estadística, para un 99 % de confianza. Además el R-cuadrado indica que el modelo ajustado presenta un 99.99 % de variabilidad en el % de extracción másica de AH. El coeficiente de correlación es igual a 0.99, indicando una correlación relativamente fuerte entre las variables.

En el ANEXO 8.14 se muestra el comportamiento del modelo, donde se observa que los datos están todos dentro de los límites.

TABLA 2.2. Correlación entre las variables respuestas.

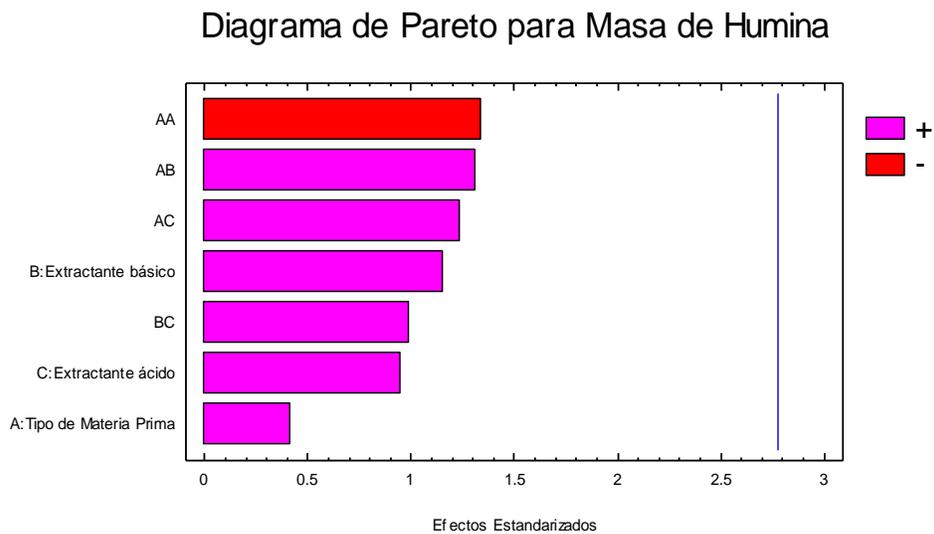
Correlación	Tipo de modelo	Coefficiente de correlación	R cuadrado (%)
Volumen de SH – pH de SH.	Logarítmico - X	0,741284	54,9502
Volumen de SH – Volumen de EA.	Exponencial	0,948748	90,0123
Volumen de SH – Volumen de AF.	Multiplicativo	0,998411	99,6824
Volumen de SH – Masa de AH.	Lineal	0,92556	85,6661
Volumen de SH - % de EM de AH	Lineal	0,9258	85,713
pH de SH – Volumen de AF	Exponencial	0,7311	53,4472
pH de SH – Masa de AH	Lineal	0,7595	57,68
pH de SH - % de EM de AH	Lineal	0,7597	57,7127
Volumen de EA – Volumen de AF	Logarítmico - X	0,9505	90,3548
Volumen de EA – Masa de AH	Logarítmico - X	0,9357	87,5505
Volumen de EA - % de EM de AH	Logarítmico - X	0,9358	87,5811
Volumen de AF – Masa de AH	Lineal	0,9273	85,946
Volumen de AF - % de EM de AH	Lineal	0,9273	85,9844
Masa de AH - % de EM de AH	Lineal	0,9999	99,9984

2.3.3. Análisis del diseño experimental.

En el ANEXO 9 se muestran los resultados del análisis del diseño de experimentos para cada variable respuesta.

Masa de Humina.

En la tabla ANOVA del ANEXO 9.1 se observa que todos los valores de probabilidad (p-value) son mayores que 0.05, lo cual indica que ninguno de los factores estudiados influyen en la masa de humina. En la FIGURA 2.1 se muestra el Diagrama de Pareto.



sid8350697

FIGURA 2.1. Diagrama de Pareto para la masa de Humina.

Se obtiene la menor masa de humina (1,7958 g) cuando se utiliza como materia prima el residuo de jardinería y como extractante básico el NaOH.

Volumen de Sustancias Húmicas.

En el volumen de sustancias húmicas sólo influyen significativamente el tipo de materia prima y la interacción de la misma, lo cual se observa en la tabla ANOVA del ANEXO 9.2 y en la FIGURA 2.2.

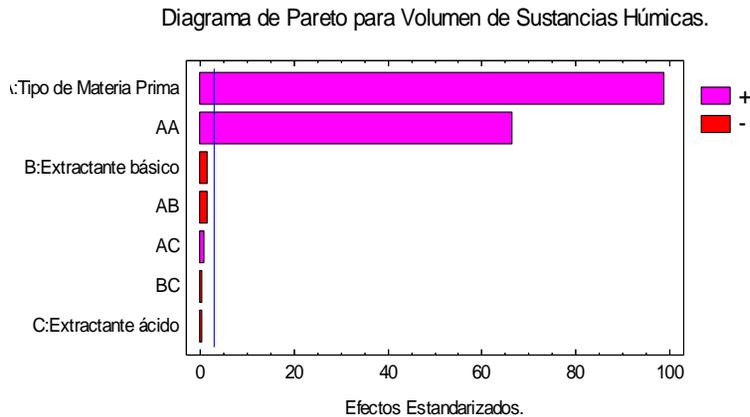


FIGURA 2.2. Diagrama de Pareto para el Volumen de Sustancias Húmicas.

El mayor volumen extraído es de 216 mL, el cual se obtiene para la materia prima residuo de jardinería y el extractante básico NaOH. Esto demuestra que esta materia prima es la que contiene mayor proporción de materia orgánica, debido a que esta fracción es la principal fuente de las sustancias húmicas, además, el hidróxido de sodio es una base más fuerte que el de potasio lo cual favorece su poder de extractante.

El modelo que correlaciona esta variable con los efectos significativos estadísticamente es el siguiente:

$$V(SH) = 25.75 + 86.00 * A + 100.25 * A^2$$

Donde:

V(SH): Volumen de sustancias húmicas (mL)

A: Efecto tipo de materia prima.

Volumen de ácido fúlvico.

Los efectos tipo de materia prima, la interrelación de ella misma, el tipo de extractante básico y su interrelación con la materia prima influyen significativamente sobre el volumen de ácido fúlvico, pues como se observa en la tabla ANOVA del ANEXO 9.3 los p-value son menores que 0.05, obteniéndose la mayor cantidad de volumen (215 mL) cuando se usa como materia prima residuo de jardinería y como extractantes el NaOH y el HCl respectivamente, siendo estos los usados por la Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas. En la FIGURA 2.3 también se puede observar estos efectos.

El modelo que correlaciona esta variable con los diferentes efectos significativos es el siguiente:

$$V(AF) = 22.5 + 82.375 * A - 3.25 * B + 98.875 * A^2 - 4.125 * A * B$$

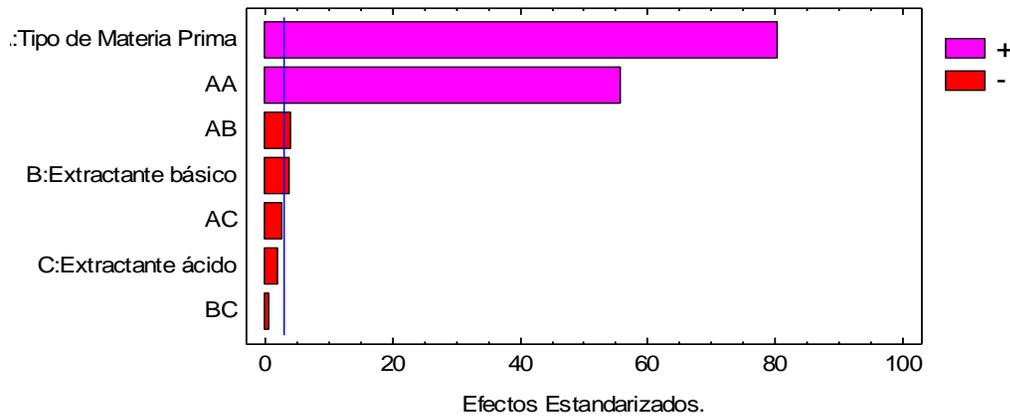
Donde:

V(AF): Volumen de Ácido Fúlvico (mL)

A: Efecto tipo de materia prima.

B: Efecto tipo de extractante básico.

Diagrama de Pareto para Volumen de ácido fúlvico.

**Figura 2.3.** Diagrama de Pareto para Volumen de ácido fúlvico.Masa de ácido húmico.

De los factores analizadas se observa en la tabla ANOVA del ANEXO 9.4 que sólo influyen significativamente sobre la masa de ácido húmico los efectos tipo de materia prima, su interrelación con ella misma y tipo de extractante básico, pues los valores de p-value son menores que 0.05, esto se demuestra en la FIGURA 2.4. La mayor masa de ácido húmico obtenida (2.4125 g) es cuando se utiliza como materia prima el residuo de jardinería y como extractantes el NaOH y el HCl respectivamente, siendo estos los utilizados por la Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas por considerarse de los más fuertes. Estas condiciones se muestran también en el diagrama superficie respuesta del mismo anexo.

El modelo que correlaciona la masa de ácido húmico con los efectos significativos es el siguiente:

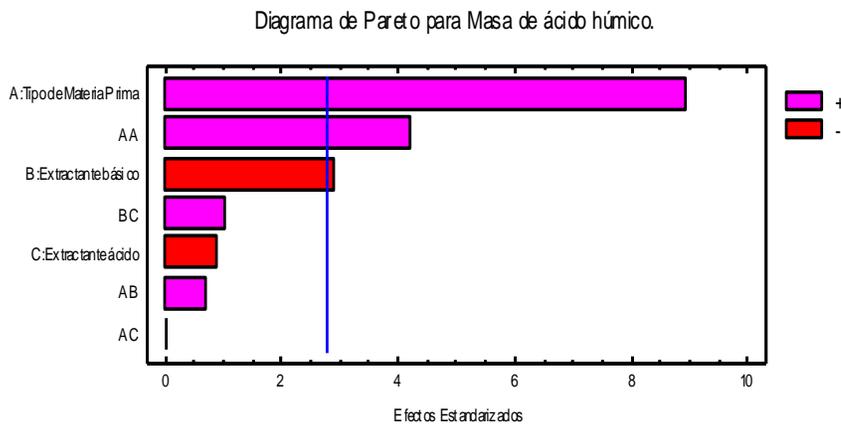
$$m(AH) = 0.605 + 0.825 * A - 0.22 * B + 0.6775 * A^2$$

Donde:

m(AH): masa de ácido húmico (g).

A: Efecto tipo de materia prima.

B: Efecto tipo de extractante básico.



350697

FIGURA 2.4. Diagrama de Pareto para Masa de ácido húmico.

% de extracción másica de ácido húmico.

El % de extracción másica de ácido húmico se calcula por la expresión siguiente:

$$\% E.M(AH) = \frac{m(AH)}{m(materia\ prima)} * 100$$

Donde:

m(AH): masa de ácido húmico extraída (g)

m (materia prima): masa de materia prima inicial (g)

Como esta variable depende de la masa de ácido húmico extraída sobre ella influyen significativamente los mismos efectos que para la masa de ácido húmico, lo cual se puede observar en la tabla ANOVA y en el Diagrama de Pareto del ANEXO 9.5.

El mayor % de extracción másica de ácido húmico (41.1583 %) se obtiene con el residuo de jardinería como materia prima y los extractantes hidróxido de sodio y ácido clorhídrico, demostrando una vez más que son los de mejor poder extractante.

El modelo que correlaciona esta variable con los efectos significativos es el siguiente:

$$\% EM(AH) = 12.0575 + 16.475 * A - 4.3958 * B + 13.5625 * A^2$$

Donde:

% EM (AH): % de extracción másica de ácido húmico.

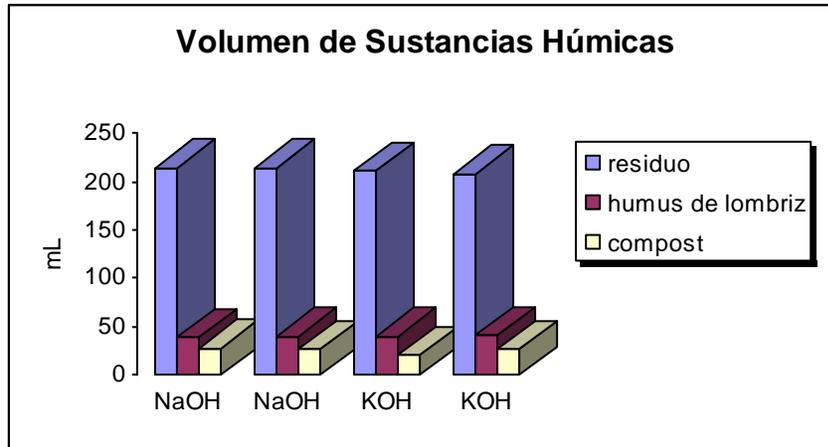
A: Efecto tipo de materia prima.

B: Efecto tipo de extractante básico.

2.3.4 Comportamiento de diferentes variables experimentales con respecto a los factores.

En este epígrafe se estudia el comportamiento de las diferentes variables determinadas en la experimentación con respecto a los factores utilizados, mostrándose los gráficos en el ANEXO 10.

Como se observa en la FIGURA 2.5 en el caso del volumen de sustancias húmicas se obtiene mayor volumen con la materia prima residuo, esto se debe a que la misma presenta mayor materia orgánica que el humus y que el compost, además se debe tener en cuenta que la relación sólido - líquido que se utiliza es de 1/50 por lo que se trabaja con mayor volumen de extractante básico.



shppict

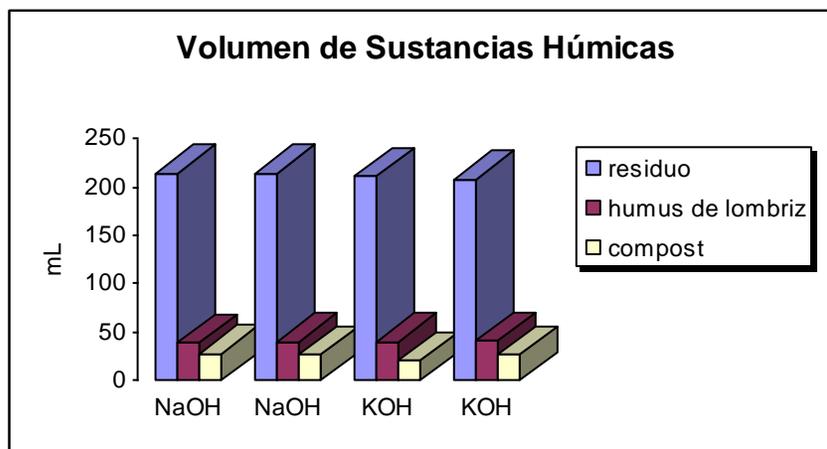


FIGURA 2.5. Comportamiento del Volumen de Sustancias Húmicas según los factores.

En el comportamiento que tiene el pH de sustancias húmicas cabe destacar que la materia prima Residuo es la que mayor pH presenta, aunque se mantiene bastante estable su comportamiento con respecto a los extractantes utilizados que en este caso son el hidróxido de sodio y potasio, además que mientras mayor pH presente más básico será, por lo que en este caso el residuo tuvo mayor valor con el extractante hidróxido de potasio.

Para analizar el comportamiento de la masa de humina se demuestra que el compost fue la materia prima de mayor resultado, luego el humus y por último el residuo, y esto se debe a que la masa de humina presenta menor materia inorgánica y en este caso específico resultó ser el compost con el extractante básico hidróxido de potasio.

En el caso del volumen de extractante ácido queda demostrado que al usar como materia prima el residuo se consume mayor volumen de extractante ácido, lo cual se debe a que con este material se extrae mayor cantidad de sustancias húmicas, mostrándose más consumo con la combinación de hidróxido de sodio y ácido sulfúrico.

Como se observa en la FIGURA 2.6 se obtiene la mayor masa de ácido húmico para la materia prima residuo con los extractantes hidróxido de sodio y ácido clorhídrico, lo cual se debe a que la misma presenta mayor volumen de sustancias húmicas.

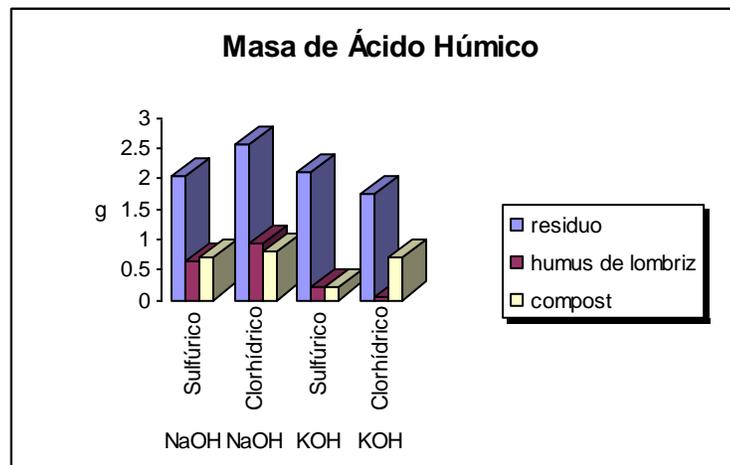


FIGURA 2.6. Comportamiento de la Masa de Ácido Húmico según los factores.

Una vez realizados los análisis se determinó que en el comportamiento del volumen de ácido fúlvico el residuo es la materia prima que mayor volumen presenta, se debe tener en cuenta que se mantiene bastante estable para cada uno de los extractantes, destacándose con un mayor volumen la interacción con clorhídrico e hidróxido de sodio y el mismo se debe a que en la misma se trabaja con un mayor volumen de extractante y con la relación sólido - líquido de 1/50.

2.4 Conclusiones Parciales.

1. Se extrae ácido húmico y ácido fúlvico a partir de las materias primas residuo de jardinería, humus de lombriz y compost, utilizando como extractantes básicos el NaOH y el KOH y como ácidos HCl y H₂SO₄.

2. Todas las variables respuestas tienen un comportamiento normal, excepto el pH de AF, el cual no varía significativamente entre los diferentes experimentos.
3. Existe una dispersión significativamente grande en las diferentes variables respuestas.
4. Los modelos que correlacionan a las diferentes variables respuestas son del tipo lineal, logarítmico - X y multiplicativo y exponencial.
5. Se demuestra que sobre el volumen de sustancias húmicas solo influyen el tipo de materia prima, mientras que en el caso de las fracciones de AH y AF influyen el tipo de materia prima y el tipo de extractante básico.
6. El mayor % de EM (41,15 %) se obtiene con la combinación materia prima-extractante básico – extractante ácido: residuo de jardinería, NaOH y HCl.

CAPÍTULO III. Propuesta preliminar de una metodología de extracción de ácidos húmicos.

En este capítulo se realiza una propuesta preliminar de parte de la síntesis y diseño del proceso químico de obtención de ácidos húmicos teniendo en cuenta que debe satisfacerse la demanda establecida en el problema primitivo planteado, la cual es de 1 tonelada mensual. Para efectuar la misma se tuvo en cuenta la metodología de análisis, síntesis y diseño de procesos propuesta por Douglas (Douglas 1998).

3.1 Análisis y Síntesis del Proceso

3.1.1 Definición y Evaluación del Problema Primitivo.

A partir del problema primitivo planteado, teniendo en cuenta las condiciones existentes en Cuba y la información encontrada en la búsqueda bibliográfica, se definen las siguientes alternativas de solución de dicho problema:

1. Adquirir el ácido húmico en el mercado internacional, lo cual debe de ser sopesado en comparación con la variante de producirlo, siempre que se quiera satisfacer una necesidad. Sin embargo, debido al objetivo de este trabajo y a los precios tan altos que tienen estos productos en el mercado internacional, se descarta esta solución.
2. Producir los ácidos húmicos en Cuba. En la literatura se encontraron diferentes metodologías para la obtención de ácidos húmicos, estas son:
 - a. Extracción fuerte: Esta metodología es de gran importancia ya que es la más utilizada en la industria para la obtención de las sustancias húmicas, en específico de ácidos húmicos, debido al alto porcentaje de recuperación que presenta (80%), (Weber 2004); (Stevenson 1997); (Ramos 2000)). La misma se refiere a la utilización de bases fuertes para la dilución de los ácidos húmicos, su inconveniente fundamental es que necesita atmósfera inerte para evitar la autooxidación de los productos debido a la agresividad del extractante; además de que junto con los productos obtenidos pueden existir

trazas de componentes no deseados que pueden ser disueltos a causa de dicha agresividad. (Weber 2004); (Stevenson 1997); (Ramos 2000)).

- b. Extracción suave y con ácido fórmico: De este tipo de extracciones no se encontró suficiente información en la bibliografía consultada, por tanto fue imposible experimentar y poder verificar las conversiones teóricas mediante experimentos (Weber 2004); (Stevenson 1997).
- c. Extracción Media (específicamente con pirofosfato de sodio): Esta metodología en la literatura se encuentra con un 30 % de extracción másica. Además se obtiene un producto con mejor calidad con respecto a los extractantes fuertes, ya que se disuelven menos trazas de componentes no deseados (Weber 2004); (Stevenson 1997); (Ramos 2000).

Basándose en lo anterior, para el presente trabajo sólo se tomó en cuenta la variante de la extracción con hidróxido de sodio (NaOH), para determinar la eficiencia del proceso de extracción sin utilizar atmósfera inerte. Debido a problemas de tiempo, falta de datos, falta de recursos y falta de instalaciones adecuadas, las demás metodologías no se llevaron a cabo, sin embargo esto no significa que se descarten para trabajos venideros.

3.1.2 Etapa de Creación del Proceso.

Esta etapa tiene como Primer Paso la creación de una base de datos preliminar con las propiedades de las materias primas, de los productos deseados y de los subproductos, así como el precio de los mismos. Estos datos son de gran importancia para llevar a cabo la síntesis del proceso. Debido a la complejidad y la variación de estructura que tienen las sustancias húmicas, como se observó en el Capítulo 1, ésta última no está definida y en la actualidad sólo se tiene conocimiento de alguno de los grupos funcionales que son parte de la misma. Además, la estructura de estos compuestos varía junto con la materia prima de la que se extrae. Teniendo únicamente algunos de estos datos, se muestra en el ANEXO 11 los precios de cada uno de los productos y reactivos, para de esta forma, en el tercer paso, determinar el resultado del beneficio bruto.

El Segundo Paso consiste en la experimentación, la cual permite obtener valiosos datos para el diseño de equipo. Este es un paso muy importante, debido a que la información es

muy escasa sobre muchas propiedades físicas y químicas de los productos intermedios y finales. Durante la experimentación los resultados más importantes fueron:

- Tiempo de extracción: 3 días.
 - Extracción de las sustancias húmicas: 1 día.
 - Extracción del ácido húmico: 2 días.
- Es necesario mantener en agitación la mezcla de residuo de jardinería e hidróxido de sodio durante 24 h.
- Después de la acidificación con ácido clorhídrico es necesario dejar en reposo durante toda la noche la solución.
- Se necesitan etapas de separación líquido-sólido.
- Se necesita de condiciones agresivas para realizar la acidificación, entre ellas presencia de ácido fuerte.
- Las relaciones másicas de extracción de cada una de las corrientes que entran y salen de cada etapa.

Antes de pasar a la síntesis preliminar del proceso se deben definir algunas variables:

- Definición del tipo de proceso. Resulta necesario, en este aspecto, definir si el proceso será continuo o no, para obtener el producto de interés. Es conocido que los procesos que poseen un bajo volumen de producción, así como aquellos destinados a cubrir una demanda de producto intermitente o que permiten obtener productos tóxicos y perjudiciales, son generalmente discontinuos, como por ejemplo la fabricación de materiales farmacéuticos y la producción de elementos electrónicos. La demanda de este proceso es baja, de 12 toneladas anuales de ácido húmico. Además, como se observa en la metodología descrita en el Capítulo 2, se necesita un tiempo de residencia largo tanto en la extracción básica como después de la acidificación, siendo en la experimentación las etapas determinantes, por lo tanto se propone utilizar un proceso discontinuo.
- Definición del estado químico.

Este paso consiste en definir las especificaciones del producto deseado, lo que permitirá realizar la definición específica del problema de síntesis.

PRODUCTO: Ácido Húmico

Flujo másico: 12 t/a

Fase: Sólida

Temperatura: 30 °C

Presión: 1 atm

- Operaciones del proceso.

En la síntesis y diseño del proceso se deben tener en cuenta que pueden ser utilizadas las diferentes operaciones unitarias, tales como: reacciones químicas, separaciones de compuestos químicos, separaciones de fases y mezclado.

El Tercer Paso se conoce como síntesis preliminar del proceso, y en el mismo se procede de la siguiente forma:

1. Eliminación de las diferencias de tipo molecular.

Esto se realiza para la metodología escogida, extracción con hidróxido de sodio y ácido clorhídrico. Es necesario aclarar que fue determinado el beneficio bruto (BB) para la producción de 1Kg de ácidos húmicos, considerando un 48,16 % de extracción másica de AH y que los productos y materias primas son sustancias puras.

El cálculo del beneficio bruto se realiza usando la siguiente expresión:

$$BB = VP - \sum CMP \quad (3.1)$$

Siendo:

VP – Valor del producto (Ácidos Húmicos), no considerándose la venta de los subproductos (AF y Humina).

CMP – Costo de las materias primas consumidas en la producción.

Como se explica anteriormente este es un proceso discontinuo o Batch, pues la demanda es muy pequeña, además varias etapas del proceso tiene un tiempo largo de residencia. No se trabajará con datos teóricos debido a que en el proceso de producción de ácidos húmicos, en la actualidad existen muchas dudas, como lo son la estructura química que tiene, por tanto no es posible determinar la masa molar a este compuesto, o no se puede hablar de conversión porque no se sabe la cantidad de sustancias húmicas que pueda tener la materia prima (Residuo de jardinería) antes de ponerla en contacto con el extractante, tampoco podemos determinar la cantidad de ácidos húmicos que tenga las sustancias húmicas antes de realizar la acidificación. Todo esto ha obligado a trabajar con los promedios de flujos másicos, obtenidos por la vía de experimentación. Por lo cual no se puede hablar de conversión cuando no se sabe la composición de los reactivos en el flujo de entrada y no es posible determinarla, por esto mismo no se puede decir que todo el reactivo se convirtió en producto lo que sería una conversión del 100%, sólo se puede decir que de 5 gramos de residuo de jardinería se obtiene un promedio de 2.55 gramos de ácidos húmicos a lo que le podríamos llamar un 48.16 “% de extracción másica de ácido húmico”, obteniendo este % para la combinación materia prima – EB - EA: residuo de jardinería – NaOH – HCl, siendo este el experimento # 6. Esto lleva al desarrollo de una serie de factores de conversión o relaciones másicas, en los cuales se especifican los kilogramos de sustancia que se necesitan para producir un kilogramo de ácidos húmicos. (ANEXO 12).

- *Cálculo del consumo de materias primas y de lo que se genera de producto y subproducto considerando 48,16 % de extracción másica de AH, y que la planta es discontinua, para la demanda establecida en el problema primitivo.*

Es importante aclarar que hasta los procesos continuos son el conjunto de muchas etapas discontinuas, que en realidad tiene tiempos de residencia muy cortos. De aquí que también un proceso discontinuo tiene etapas que son continuas, sin embargo las etapas determinantes en cuanto a tiempo son muy largas, por eso se habla de proceso

discontinuo (Seider et al. 1999). Por tanto las etapas más largas de este proceso son las más importantes.

Si se parte de una demanda de 1 tonelada mensual y se toman 687 horas de trabajo al mes y un estimado de 52 horas por producción, se necesita obtener:

$$\frac{1 \text{ ton}}{687 \text{ horas}} * \frac{1000 \text{ kg}}{1 \text{ ton}} * \frac{52 \text{ horas}}{1 \text{ producción}} = 75,69 \text{ kgAH} / \text{ producción}$$

Entonces al ver las producciones por semana:

$$\frac{1 \text{ producción}}{75,69 \text{ kgAH}} * \frac{1000 \text{ kgAH}}{1 \text{ ton}} * \frac{1 \text{ ton}}{1 \text{ mes}} * \frac{1 \text{ mes}}{4 \text{ semanas}} = 3,3 \text{ producciones} / \text{ semana}$$

Por tanto se toma la decisión de trabajar para dos producciones semanales, dimensionando cada una de las corrientes de entrada y salida calculadas, en kg/producción

Demanda = m (ácidos húmicos) producido = 12 t/a

Horas de producción al mes (Hy) = 2 producciones semanales (prod/semana)

$$m(AH)_{\text{Genera}} = \frac{12 \frac{t}{a} * \frac{1.a}{12.mes} * \frac{1.mes}{4 \text{ semanas}} * \frac{1000.kg}{1.t}}{2 \text{ prod} / \text{ semanas}} = 125 \text{ kg} / \text{ prod} \quad (3.2)$$

Debido a que no se conocen pesos moleculares de cada uno de los componentes que forman parte en la reacción, se debe tomar la relación de reactivos-productos brindada por la experimentación, en la cual se obtuvo que por cada 5 gramos de residuo de jardinería se extraen 2,55 gramos de ácidos húmicos, esto se puede tomar como un 48,16 % de extracción másica de AH, entonces:

$$\% \text{ de Extracción Másica de A.H} = \frac{\text{Masa de AH producido}}{\text{Masa de Humus}} * 100 \quad (3.3)$$

$$m(\text{Re siduo}) = 125 \frac{\text{kg AH}}{\text{producción}} * \frac{5 \text{kg Re siduo}}{2,55 \text{ kg AH}} = 245,09 \text{ kg / prod} \quad (3.4)$$

$$m(\text{NaOH})_{SB} = 125 \frac{\text{kg AH}}{\text{producción}} * \frac{250 \text{ L SB}}{2,55 \text{ kg AH}} * \frac{40 \text{ kg NaOH}}{1000 \text{ L SB}} = 490,19 \text{ kg / prod} \quad (3.5)$$

$$m(\text{HCl})_{SA} = 125 \frac{\text{kg AH}}{\text{prod}} * \frac{7,5 \text{ L SA}}{2,55 \text{ kg AH}} * \frac{497 \text{ L Ácido 98\%}}{1000 \text{ L SA}} * \frac{1,1980 \text{ kg}}{1 \text{ L Ácido 98\%}} = 218,81 \text{ kg / prod} \quad (3.6)$$

$$m(\text{Hu min a}) = 125 \frac{\text{kg AH}}{\text{prod}} * \frac{5,83 \text{ kg Hu min a}}{2,55 \text{ kg AH}} = 285 \text{ kg / prod} \quad (3.7)$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_T = m(\text{H}_2\text{O})_{SEB} + m(\text{H}_2\text{O})_{SEA} \quad (3.8)$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{SEB} = 125 \frac{\text{kg AH}}{\text{prod}} * \frac{250 \text{ L SB}}{2,55 \text{ kg AH}} * \frac{1000 \text{ L H}_2\text{O}}{1000 \text{ L SB}} * \frac{0,995 \text{ kg H}_2\text{O}}{1 \text{ L H}_2\text{O}} = 12193,60 \text{ kg / prod} \quad (3.9)$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{SEA} = 125 \frac{\text{kg AH}}{\text{prod}} * \frac{7,5 \text{ L SA}}{2,55 \text{ kg AH}} * \frac{503 \text{ L H}_2\text{O}}{1000 \text{ L SA}} * \frac{0,995 \text{ kg H}_2\text{O}}{1 \text{ L H}_2\text{O}} = 143,28 \text{ kg / prod} \quad (3.10)$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_T = m(\text{H}_2\text{O})_{SEB} + m(\text{H}_2\text{O})_{SEA} = 12378,43 \text{ kg / prod} \quad (3.11)$$

$$m(\text{AF}) = 125 \frac{\text{kg AH}}{\text{prod}} * \frac{216 \text{ L AF}}{2,55 \text{ kg AH}} * \frac{1,11 \text{ kg AF}}{\text{L AF}} = 11752,12 \text{ kg / prod} \quad (3.12)$$

En el ANEXO 13, se reflejan los resultados del cálculo del beneficio bruto para la metodología escogida. Se observa como existe un beneficio bruto de \$8,385 por cada kilogramo de ácidos húmicos producido, lo que indica que es posible trabajar con la alternativa propuesta.

Basado en este resultado, a partir de este momento sólo se trabajará con la alternativa de la extracción con hidróxido de sodio y ácido clorhídrico. Es importante puntualizar, que esto es para cuando se quiera obtener puro, mientras que en realidad se vende a \$11,57.

Quedando el diagrama de flujo de la etapa de reacción, como se muestra en la FIGURA 3.1.

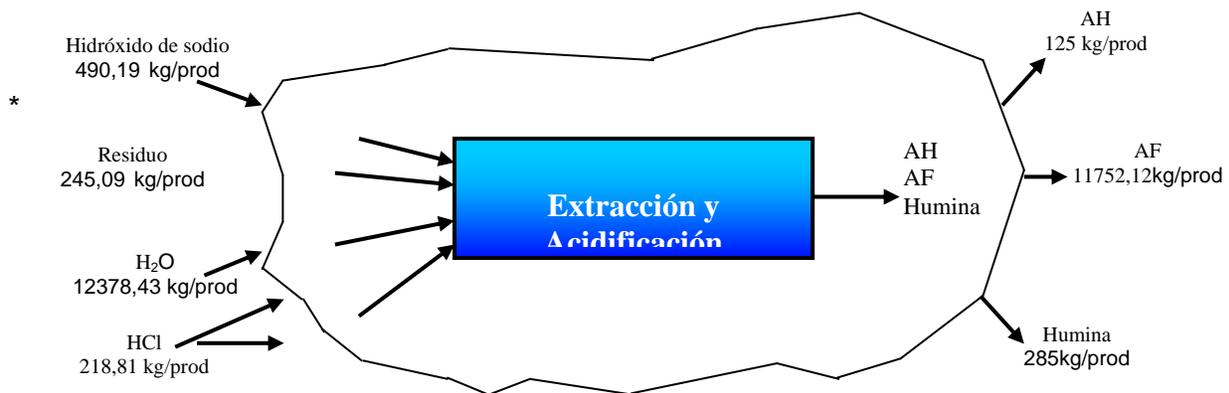


Figura 3.1. Diagrama de flujo de la etapa de reacción para el proceso de extracción de ácidos húmicos con solución de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico.

1. Distribución de los compuestos químicos.

En este paso se introducen las operaciones de mezclado y división de flujo para eliminar las diferencias en las razones de flujos, además se consideran los excesos de reactivo, la conversión y los reciclos, según se indica a continuación:

Consideraciones realizadas:

- Se toma en cuenta el % de extracción másica explicado anteriormente.
- No se indican los calores de reacción.
- No se considera la pureza del producto.

Alguna literatura recomienda, para otras metodologías, un reciclo de humina hacia el extractor, o una etapa adicional en la que esta entre nuevamente en contacto con la solución extractante, con vistas a mejorar el porcentaje de extracción (Weber 2004) (Stevenson 1997). Sin embargo, en el presente trabajo, esto no se experimenta, por tanto, no se propone ninguna de las dos opciones. No obstante, también se refleja en la literatura que el aumento del porcentaje de extracción no es considerable (Romera 2005), resultando esto en un gasto innecesario de materia prima (Extractante).

Después de aclarado todo lo anterior, se define las especificaciones de las materias primas.

Materia prima: Residuo de Jardinería

Flujo másico: 245,09 kg/prod

Fase: sólido

Temperatura: 25°C

Presión: 1 atm.

Materia prima: Agua

Flujo másico: 12378,43kg/prod

Fase: líquido

Temperatura: 25°C

Presión: 1 atm.

Materia prima: Hidróxido de Sodio

Flujo másico: 490,19 kg/prod

Fase: Sólido

Temperatura: 30 °C

Presión: 1 atm.

Materia prima: Ácido Clorhídrico

Flujo másico: 218,81kg/prod

Fase: Líquido

Temperatura: 30 °C

Presión: 1 atm.

2. Eliminación de las diferencias en composición.

Existe una diferencia, entre la composición de entrada de cada una de las materia primas, a excepción del residuo de jardinería, y la composición de los afluentes a los reactores. Además de existir también diferencias entre los efluentes de cada uno de los reactores, y la siguiente etapa, sustancias húmicas; y el producto final, ácidos húmicos. Todas estas diferencias deben de eliminarse, por lo que debe incluirse en el diagrama de flujo las operaciones de separación necesarias que permitan la obtención del producto de interés a la concentración deseada.

Por la experimentación, se puede decir que la extracción de los ácidos húmicos, es un proceso que consta de dos etapas imprescindibles, estas son: la extracción de las sustancias húmicas del residuo de jardinería, y la acidificación de estas para formar los ácidos húmicos. Esto es debido a que dependiendo del volumen de sustancias húmicas obtenido en la etapa de extracción dependerá, los ácidos húmicos obtenidos al final, ya que esta solución es la que contiene la mezcla ácido húmico-ácido fúlvico. Además de la acidificación que es la etapa donde se precipitan los ácidos húmicos para después separarlos de los fúlvicos posteriormente.

Para la primera etapa es necesario un extractante fuerte, dicho extractante es una solución de hidróxido de sodio (0,5 N NaOH), como ya se explica en los capítulos anteriores, pero en este caso se utiliza sin atmósfera inerte. Como las materias primas se

adquieren puras, se necesita de una etapa de mezcla, anterior a la extracción, en la cual se logre la concentración requerida para realizar la extracción.

El efluente de esta etapa está compuesto de una fase sólida y otra líquida. La fase sólida es la humina que no es de interés en todo lo restante del proceso, sin embargo la fase líquida (sustancias húmicas) sí. Por tanto es necesaria una etapa de separación líquido-sólido, en la cual se extraiga la mayor cantidad posible de sólido, sin descuidar la calidad del líquido.

La segunda etapa también necesita de una dilución, ya que además de las sustancias húmicas, las materias primas son administradas en el caso del ácido clorhídrico con un 37% de pureza, y en el proceso es necesario diluirlo a 6 N, esto indica que es necesaria una nueva etapa de mezclado. Además, el efluente de esta etapa, al igual que en la primera, es una mezcla líquido-sólido y se necesita separar estas fases para saber la concentración de ácidos húmicos y fúlvicos que tendrá el producto, por tanto es necesario, de nuevo, una separación líquido-sólido. A diferencia de la separación anterior, en esta, el flujo de interés es el sólido, por tanto se necesita la mayor cantidad de sólido seco posible.

3. Eliminación de las diferencias de temperatura y presión.

Diferencias de Temperatura

- Debe realizarse la dilución del ácido clorhídrico, que es un proceso exotérmico. Para ello es necesaria una etapa de enfriamiento, en la que se propone utilizar agua a temperatura ambiente (30°C), por ser una utilidad de bajo costo.

Diferencias de Presión

La metodología está planteada para presión atmosférica, por lo que no es necesaria ninguna etapa para eliminar diferencias de presión, la que es constante a lo largo de todo el proceso.

Quedando el Diagrama de flujo, donde se incluyen las operaciones de separación del proceso de extracción de ácidos húmicos, como se muestra en el ANEXO 14.

4. Tareas de integración. Combinar las operaciones en Procesos Unitarios.

En este paso se ubican los equipos en los cuales se efectuarán las transformaciones que deben ocurrir para obtener el producto final bajo los requerimientos establecidos, teniéndose en cuenta que en ocasiones un equipo puede asumir varias operaciones.

- Tanque (M1): En este tanque se lleva a cabo la disolución del hidróxido de sodio en H₂O, para lograr la concentración requerida.
- Tanque (T1): En él se desarrolla la extracción de sustancias húmicas que se produce por la puesta en contacto del extractante y la materia prima. Este requiere de 24 horas como tiempo de residencia.
- Tanque (M2): En este se lleva a cabo la dilución del ácido clorhídrico concentrado en H₂O. Necesitándose una camisa para controlar la temperatura generada por la reacción exotérmica. Ya que el enfriamiento de la solución por un intercambiador sería muy caro, por ser la solución a enfriar un ácido fuerte diluido.
- Tanque (T2): En este ocurre la extracción de los ácidos húmicos y fúlvicos. Este requiere de un día como tiempo de residencia

3.1.3. Creación del diagrama de flujo detallado.

Diagrama de flujo detallado del proceso: Para desarrollar un diagrama de flujo detallado del proceso se:

- Añaden equipos no incluidos en la síntesis preliminar del proceso como bombas, acumuladores de reflujo y tanques.
- Nombran los equipos y corrientes.
- Prepara una lista de los equipos principales.
- Construye una tabla con el estado de cada corriente: Temperatura, presión, fase, flujo, composición, entalpía y otras propiedades.
- Completan todos los balances de materiales y energía.
- Elabora un diagrama de flujo con la simbología adecuada.

✓ Se deben adicionar al diagrama de flujo, tanques que se utilizarán para el almacenamiento de las materias primas y producto terminado. En este caso se considera que son necesarios los siguientes:

- TR: Tanque para el Residuo de jardinería.
- TB: Tanque para el Hidróxido de Sodio.
- TAC: Tanque para el Ácido Clorhídrico.
- TAG: Tanque para el agua.
- TO1: tolva para el ácido húmico.
- TO2: tolva para humina.
- TO3 Tanque para el ácido fúlvico.

✓ Bombas: Para garantizar el movimiento de los fluidos líquidos, será necesario adicionar un grupo de bombas centrifugas en el diagrama de flujo:

- P1: para la alimentación de sustancias húmicas a T2.
- P2: para la alimentación del ácido fúlvico a TO3

e) Puntos de mezcla y de división: Como puede observarse en el diagrama de flujo del ANEXO 15 existen dos puntos de división. Estos como tal no representan equipos, pero los mismos son fundamentales en los balances de masa y energía, por lo que deben señalarse y nombrarse, siendo los mismos:

- S1: Es la encargada de la separación líquido-sólido, antes del tanque T2. El flujo de interés es el líquido.
- S2: Es la encargada de la separación líquido-sólido, a la salida de T2.

El diagrama de flujo detallado obtenido para el proceso se muestra en el ANEXO 15, donde se nombran tanto los equipos como las corrientes del mismo.

3.2 Conclusiones parciales.

En este capítulo se realiza parte de la metodología de análisis, síntesis y diseño de plantas propuesta por Douglas y Seader (Douglas 1998); (Seider et al. 1999). Esta metodología se realizó hasta la creación de la base de datos detallada, no se puede decir que se tenga completa la base detallada, ya que no se tienen datos de capacidad calórica, viscosidades, densidades, entre otras. Son necesarios estudios que determinen experimentalmente estos parámetros que son indispensables en cada una de las etapas del proceso. El resultado más importante de esta etapa es el beneficio bruto (\$8,385), cálculo que se hace entre las diferencias de los precios de materias primas y productos, en este caso sólo se tomó en cuenta el precio del ácido húmico, sin embargo los otros dos subproductos tienen también un espacio en el mercado, siendo los ácidos fúlvicos utilizados en aplicación foliar. En realidad casi todos los productos que se obtienen en el mercado para aplicación foliar en realidad son una mezcla de ácidos húmicos y fúlvicos, entonces se puede decir que el beneficio bruto estimado es en realidad el límite inferior del rango de beneficio bruto que se puede obtener. En caso que se comercializaran los otros dos subproductos, sobre todo el ácido fúlvico, usado para la aplicación foliar, incrementaría considerablemente dicho beneficio bruto. Por otro lado, se puede decir que si los subproductos obtenidos, no son residuos tóxicos, por lo que pueden ser depositados en terrenos aledaños, en caso de no comercializarlos.

CONCLUSIONES

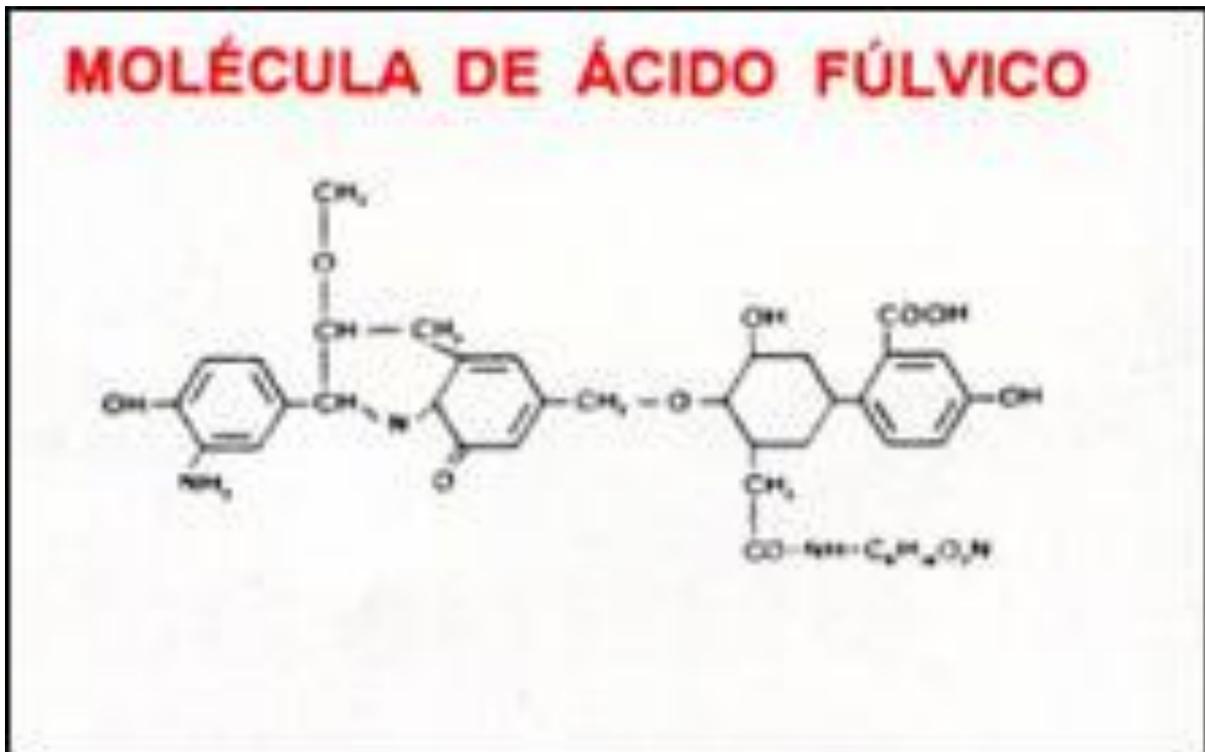
- Se realiza una propuesta preliminar de una metodología de extracción de ácidos húmicos usando como materia prima residuo de jardinería, para satisfacer una demanda de una tonelada mensual de dicho producto.
- Se realiza la extracción de ácido húmico utilizando como materias primas el humus de lombriz, el compost y el residuo de jardinería, mediante la aplicación de los métodos utilizados por la Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas y el Instituto de Química de Araraquara en Brazil .
- Los modelos que correlacionan a las diferentes variables respuestas son del tipo lineal, logarítmico - X , multiplicativo y exponencial.
- Sobre el volumen de sustancias húmicas solo influye el tipo de materia prima, mientras que en el caso de las fracciones de AH y AF influyen el tipo de materia prima y el tipo de extractante básico.
- El mayor % de EM (41,15 %) se obtiene con la combinación materia prima-extractante básico – extractante ácido: residuo de jardinería, NaOH y HCl.
- El % de extracción másica de ácido húmico óptimo para el método IHSS es igual a 41,15%, siendo este mayor que el obtenido por el Método de Kononova (27%) en (Pedroso 2007).
- En la propuesta de esta metodología para la extracción de ácidos húmicos se obtiene un beneficio bruto de 8,385 \$/kg de ácido húmico producido.

RECOMENDACIONES

Se recomienda para estudios futuros:

- Determinar las propiedades necesarias para el diseño de los equipos industriales.
- Evaluar y comparar otras metodologías de extracción de ácidos húmicos.
- Evaluar y comparar otras materias primas para la extracción de ácidos húmicos.

ANEXO 2. Estructura de la molécula de ácido fúlvico.



ANEXO 3: Planificación del Diseño de Experimentos.

N	TMP	Ext Bas	Ext Ac	m(Humina) (g)	V (SH) (mL)	V (AF) (mL)	m (AH) (g)	% E.M (AH) (%)
1	1,0	-1,0	1,0	_____	_____	_____	_____	_____
2	1,0	1,0	-1,0	_____	_____	_____	_____	_____
3	-1,0	1,0	1,0	_____	_____	_____	_____	_____
4	0,0	1,0	-1,0	_____	_____	_____	_____	_____
5	1,0	1,0	1,0	_____	_____	_____	_____	_____
6	1,0	-1,0	-1,0	_____	_____	_____	_____	_____
7	-1,0	-1,0	1,0	_____	_____	_____	_____	_____
8	-1,0	-1,0	-1,0	_____	_____	_____	_____	_____
9	-1,0	1,0	-1,0	_____	_____	_____	_____	_____
10	0,0	1,0	1,0	_____	_____	_____	_____	_____
11	0,0	-1,0	1,0	_____	_____	_____	_____	_____
12	0,0	-1,0	-1,0	_____	_____	_____	_____	_____

ANEXO 3: Continuación.

Tipo de Materia prima (TMP):

-1: Humus de Lombriz

0: Compost

1: Residuo urbano.

Tipo de extractante básico (Ext Bas).

-1: NaOH 0,5 M

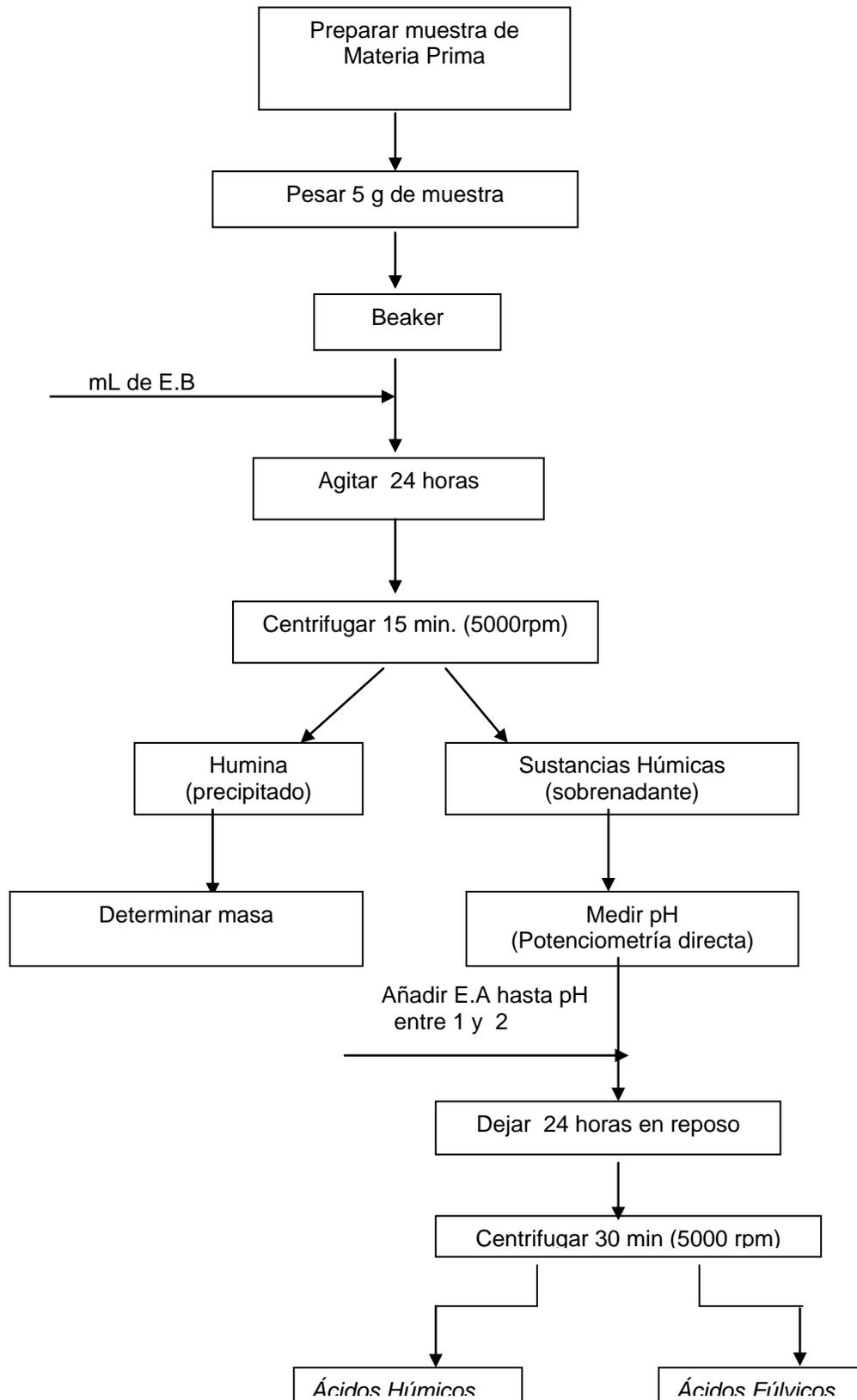
1: KOH 0,5 M

Tipo de extractante ácido (Ext Ac).

-1: HCl 6 M

1: H₂SO₄ 6 M

ANEXO 4. Diagrama de flujo de la técnica de extracción de ácidos húmicos y fúlvicos.



ANEXO 5: Resultados Experimentales.

Exp.	Mat. Prima	Muestra	masa de MP (g)		Ext.Bás.	Volumen de Sust Húmicas (mL)				pH (SH)				Masa de Humina (g)			
			<i>n</i>	<i>media</i>		<i>n</i>	<i>media</i>	<i>desv est</i>	<i>cv</i>	<i>n</i>	<i>media</i>	<i>desv est</i>	<i>cv</i>	<i>n</i>	<i>media</i>	<i>desv est</i>	<i>cv</i>
1	Residuo	1-1	5,02	5,01	NaOH	214	214	2,00	0,93	11,40	11,6	0,21	1,79	4,83	4,84	0,01	0,29
		1-2	5,01			212				11,80				4,85			
		1-3	5,01			216				11,70				4,85			
2	Residuo	2-1	5,02	5,01	KOH	212	208	4,73	2,27	13,00	12,8	0,20	1,56	4,64	4,93	0,42	8,49
		2-2	5,01			210				12,80				4,74			
		2-3	5,00			203				12,60				5,41			
3	Humus de Lombriz	3-1	5,00	5,01	KOH	42	40	1,53	3,79		8,5	0,07	0,84		12,65	0,66	5,25
		3-2	5,01			39				8,50				12,18			
		3-3	5,02			40				8,40				13,12			
4	Compost	4-1	5,02	5,01	KOH	27	27	0,00	0,00	9,00	8,6	0,35	4,03	26,95	27,21	1,12	4,13
		4-2	5,00			27				8,40				28,44			
		4-3	5,02							8,40				26,24			
5	Residuo	5-1	5,00	5,01	KOH	200	212	12,58	5,94	12,70	12,6	0,10	0,83	51,23	48,05	3,08	6,42
		5-2	5,02			210				12,55				47,86			
		5-3	5,00			225				12,50				45,07			
6	Residuo	6-1	5,02	5,01	NaOH	208	214	7,21	3,37	12,30	11,9	0,32	2,69	6,43	5,83	0,52	8,93
		6-2	5,02			222				11,70				5,50			
		6-3	5,00			212				11,80				5,56			

ANEXO 5: Continuación.

Exp.	Mat. Prima	Muestra	Ext. A	V(E.A)				V(AF)				pH (AF)				Masa de AH (g)				% de E.M de AH	
				n	media	desv est	cv	n	media	desv est	cv	n	media	desv est	cv	n	media	desv est	cv	n	media
1	Residuo	1-1	H ₂ SO ₄	13,20	13,4	0,21	1,55	214	208	15,87	7,63	1,20	1,18	0,03	2,44	1,96	2,05	0,19	9,49	38,95	40,93
		13,50		220				1,15				2,28				45,43					
		13,60		190				1,20				1,92				38,42					
2	Residuo	2-1	HCl	3,60	3,6	0,10	2,78	205	201	5,86	2,92	1,90	1,73	0,15	8,81	1,86	1,73	0,11	6,59	37,09	34,53
		3,70		203				1,60				1,66				33,18					
		3,50		194				1,70				1,67				33,33					
3	Humus de Lombriz	3-1	H ₂ SO ₄	0,20	0,2	0,00	0,00	40	40	0,00	0,00	1,60	1,63	0,06	3,53	0,20	0,22	0,02	10,57	3,95	4,49
		0,20		40				1,60				0,24				4,70					
		0,20		40				1,70				0,24				4,81					
4	Compost	4-1	HCl	0,20	0,2	0,00	0,00	23	23	1,00	4,35	1,20	1,20	0,10	8,33	0,63	0,70	0,06	8,19	12,60	13,91
		0,20		24				1,30				0,74				14,82					
		0,20		22				1,10				0,72				14,31					
5	Residuo	5-1	H ₂ SO ₄	4,30	4,3	0,06	1,35	190	190	10,00	5,26	1,60	1,67	0,06	3,46	2,22	2,10	0,17	8,21	44,50	42,02
		4,20		180				1,70				1,91				37,96					
		4,30		200				1,70				2,18				43,59					
6	Residuo	6-1	HCl	7,50	7,5	0,45	6,04	208	216	10,07	4,66	1,70	1,63	0,12	7,07	2,37	2,55	0,21	8,10	47,12	50,90
		7,90		228				1,50				2,52				50,11					
		7,00		216				1,70				2,77				55,48					

ANEXO 5: Continuación.

Exp.	Mat. Prima	Muestra	masa de MP (g)		Ext.Bás.	Volumen de Sust Húmicas (mL)				pH (SH)				Masa de Humina (g)			
			<i>n</i>	<i>media</i>		<i>n</i>	<i>media</i>	<i>desv est</i>	<i>cv</i>	<i>n</i>	<i>media</i>	<i>desv est</i>	<i>cv</i>	<i>n</i>	<i>media</i>	<i>desv est</i>	<i>cv</i>
7	Humus de Lombriz	7-1	5,00	5,00	NaOH	40	39	2,31	5,97	10,90	10,7	0,21	1,95	13,21	13,31	0,47	3,52
		7-2	5,00			40				10,60				12,90			
		7-3	5,01			36				10,50				13,82			
8	Humus de Lombriz	8-1	5,00	5,00	NaOH	38	40	2,52	6,24	11,00	11,1	0,10	0,90	12,19	12,02	0,26	2,19
		8-2	5,00			40				11,10				12,16			
		8-3	5,01			43				11,20				11,72			
9	Humus de Lombriz	9-1	5,00	5,00	KOH	39	41	2,00	4,88	10,20	10,3	0,17	1,68	11,52	12,21	0,65	5,33
		9-2	5,00			43				10,50				12,31			
		9-3	5,00			41				10,20				12,81			
10	Compost	10-1	5,00	5,00	KOH		21	0,71	3,45	9,30	8,8	0,56	6,33	22,15	22,40	0,33	1,49
		10-2	5,01			20				8,20				22,27			
		10-3	5,00			21				8,90				22,78			
11	Compost	11-1	5,01	5,01	NaOH	28	28	0,58	2,09	11,40	11,3	0,32	2,85	22,07	22,03	0,06	0,25
		11-2	5,02			27				10,90				22,06			
		11-3	5,00			28				11,50				21,97			
12	Compost	12-1	5,00	5,01	NaOH	27	27	1,00	3,70	11,00	11,1	0,12	1,04	23,04	23,15	1,02	4,42
		12-2	5,02			26				11,20				24,22			
		12-3	5,00			28				11,20				22,18			

ANEXO 5: Continuación.

Exp.	Mat. Prima	Muestra	Ext. A	V(E.A)				V(AF)				pH (AF)				Masa de AH (g)				% de E.M de AH	
				n	media	desv est	cv	n	media	desv est	cv	n	media	desv est	cv	n	media	desv est	cv	n	media
7	Humus de Lombriz	7-1	H ₂ SO ₄	0,30	0,3	0,00	0,00	38	39	0,58	1,49	1,60	1,63	0,15	9,35	0,61	0,63	0,03	4,52	12,16	12,68
		0,30		39				1,80				0,67				13,30					
		0,30		39				1,50				0,63				12,59					
8	Humus de Lombriz	8-1	HCl	0,40	0,4	0,00	0,00	40	39	2,31	5,97	1,70	1,70	0,20	11,76	0,98	0,93	0,05	4,98	19,53	18,49
		0,40		36				1,50				0,89				17,75					
		0,40		40				1,90				0,91				18,20					
9	Humus de Lombriz	9-1	HCl	0,30	0,3	0,00	0,00	40	38	2,89	7,53	1,40	1,50	0,10	6,67	0,05	0,05	0,00	10,34	1,03	0,92
		0,30		35				1,60				0,05				0,91					
		0,30		40				1,50				0,04				0,84					
10	Compost	10-1	H ₂ SO ₄	0,20	0,2	0,00	0,00	18	19	1,15	6,19	1,80	1,80	0,10	5,56	0,21	0,22	0,00	1,82	4,29	4,35
		0,20		18				1,70				0,22				4,32					
		0,20		20				1,90				0,22				4,45					
11	Compost	11-1	H ₂ SO ₄	0,80	0,8	0,00	0,00	26	25	1,15	4,56	1,60	1,60	0,10	6,25	0,72	0,70	0,05	6,59	14,34	14,05
		0,80		24				1,50				0,65				12,98					
		0,80		26				1,70				0,74				14,82					
12	Compost	12-1	HCl	0,40	0,4	0,00	0,00	22	23	1,15	5,09	1,60	1,70	0,10	5,88	0,90	0,80	0,09	11,37	17,97	15,93
		0,40		22				1,70				0,77				15,33					
		0,40		24				1,80				0,72				14,48					

ANEXO 6. Caracterización estadística de las variables respuestas.

	Volumen de SH (mL)	pH de SH	Masa de Humina (g)	Volumen de EA (mL)
Cantidad	12	12	12	2
Media	92,58	10,77	17,38	2,63
Varianza	7820,45	2,17	150,68	6,85
Desviación Estándar	88,43	1,47	2,27	4,10
Mínimo	21,00	8,5	4,84	0,2
Máximo	214,0	12,8	48,05	13,4
Rango	193,0	4,3	43,21	13,2
Coef. skewness	1,12	-0,64	2,02	2,84
Coef. kurtosis	-1,16	-0,62	1,88	2,74
Coef. de variación	95,52%	13,68%	70,60%	155,86%

	Volumen de AF (mL)	pH de AF	Masa de AH (g)	% de EM de AH (%)
Cantidad	12	12	12	12
Media	88,42	1,58	1,06	21,10
Varianza	7340,08	0,04	0,70	278,98
Desviación Estándar	85,67	0,20	0,84	16,70
Mínimo	19,00	1,18	0,05	0,92
Máximo	216,0	1,8	2,55	50,9
Rango	197,0	0,62	2,5	9,98
Coef. Skewness	1,14	-2,06	0,89	0,89
Coef. Kurtosis	-1,12	0,87	-0,70	-0,70
Coef. de Variación	96,90%	12,46%	79,13%	79,16%

Variables Transformadas	SQRT Volumen de EA	SQRT Masa de Humina	SQRT pH de AF	INV pH de AF	LOG pH de AF
Coef. Kurtosis	1,87	0,88	-2,16	2,42	-2,26
Coef. Skewness	0,49	0,27	0,97	1,26	1,07

ANEXO 7. Correlación entre las variables respuestas.

	Volumen de SH	pH de SH	Masa de Humina	Volumen de EA
Volumen de SH		0,7310 (12) 0,0069	-0,1145 (12) 0,7232	0,8261 (12) 0,0009
pH de SH	0,7310 (12) 0,0069		-0,0391 (12) 0,9040	0,5088 (12) 0,0912
Masa de Humina	-0,1145 (12) 0,7232	-0,0391 (12) 0,9040		-0,2971 (12) 0,3484
Volumen de EA	0,8261 (12) 0,0009	0,5088 (12) 0,0912	-0,2971 (12) 0,3484	
Volumen de AF	0,9980 (12) 0,0000	0,7214 (12) 0,0081	-0,1701 (12) 0,5972	0,8371 (12) 0,0007
pH de AF	-0,1144 (12) 0,7233	0,1864 (12) 0,5618	0,1059 (12) 0,7432	-0,4503 (12) 0,1418
Masa de AH	0,9256 (12) 0,0000	0,7595 (12) 0,0042	-0,0474 (12) 0,8836	0,7986 (12) 0,0018
% de EM de AH	0,9258 (12) 0,0000	0,7597 (12) 0,0041	-0,0466 (12) 0,8856	0,7984 (12) 0,0018

Coefficiente de Correlación
(Tamaño de muestra)
P-Value (Valor de la probabilidad)

ANEXO 7. Continuación.

	Volumen de AF	pH de AF	Masa de AH	% de EM de AH
Volumen de SH	0,9980 (12) 0,0000	-0,1144 (12) 0,7233	0,9256 (12) 0,0000	0,9258 (12) 0,0000
pH de SH	0,7214 (12) 0,0081	0,1864 (12) 0,5618	0,7595 (12) 0,0042	0,7597 (12) 0,0041
Masa de Humina	-0,1701 (12) 0,5972	0,1059 (12) 0,7432	-0,0474 (12) 0,8836	-0,0466 (12) 0,8856
Volumen de EA	0,8371 (12) 0,0007	-0,4503 (12) 0,1418	0,7986 (12) 0,0018	0,7984 (12) 0,0018
Volumen de AF		-0,1172 (12) 0,7169	0,9271 (12) 0,0000	0,9273 (12) 0,0000
pH de AF	-0,1172 (12) 0,7169		-0,1171 (12) 0,7170	-0,1163 (12) 0,7188
Masa de AH	0,9271 (12) 0,0000	-0,1171 (12) 0,7170		1,0000 (12) 0,0000
% de EM de AH	0,9273 (12) 0,0000	-0,1163 (12) 0,7188	1,0000 (12) 0,0000	

Coefficiente de Correlación

(Tamaño de muestra)

P-Value (Valor de la probabilidad)

ANEXO 8. Análisis de regresión entre variables respuestas.

ANEXO 8.1. Correlación entre el Volumen de SH y el pH de SH.

Análisis de Regresión – Modelo Logaritmo-X: $Y = a + b \cdot \ln(X)$

Variable Dependiente: pH de SH

Variable Independiente: Volumen de SH

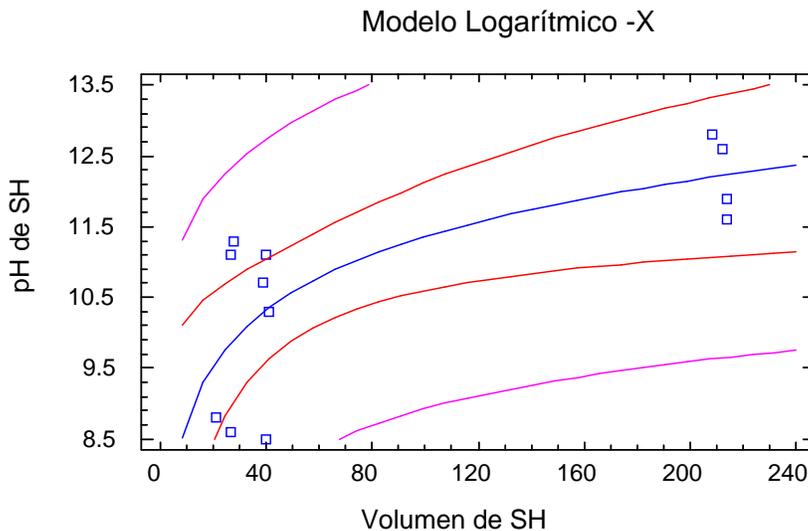
$$pH \text{ de SH} = 6.08 + 1.15 * \ln(\text{Volumen de SH})$$

Análisis de Varianza

Fuente	SC	GL	CM	FISHER	P-Value
Modelo	13.1345	1	13.1345	12.20	0.0058
Residual	10.768	10	1.0768		
Total (Corr.)	23.9025	11			

Coefficiente de Correlación = 0.741284

R-cuadrado = 54.9502 %



ANEXO 8.2. Correlación entre el Volumen de SH y el Volumen de EA.

Análisis de Regresión –Modelo Exponencial: $Y = \exp(a + b \cdot X)$

Variable dependiente: Volumen de EA

Variable Independiente: Volumen de SH

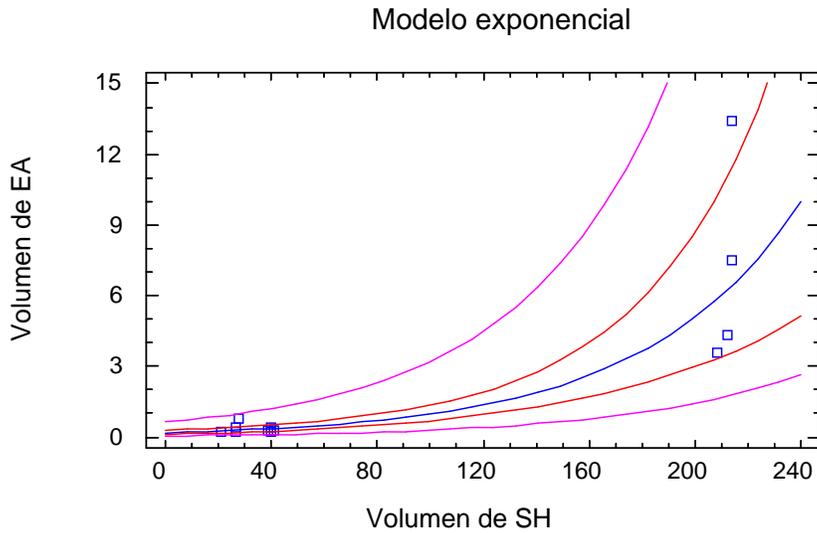
$$\text{Volumen de EA} = \exp(1.71 + 0.01 * \text{Volumen de SH})$$

Análisis de Varianza

Fuente	SC	GL	CM	Fisher	P-Value
Modelo	23.9866	1	23.9866	90.12	0.0000
Residual	2.66152	10	0.266152		
Total (Corr.)	26.6481	11			

Coefficiente de Regresion = 0.948748

R-cuadrado = 90.0123 %



ANEXO 8.3. Correlación entre el Volumen de SH y el Volumen de AF.

Análisis de Regresión - Multiplicative model: $Y = a \cdot X^b$

Variable Dependiente: Volumen de AF
 Variable Independiente: Volumen de SH

$$\text{Volumen de AF} = 0.86 \cdot \text{Volumen de SH}^{1.03}$$

ó

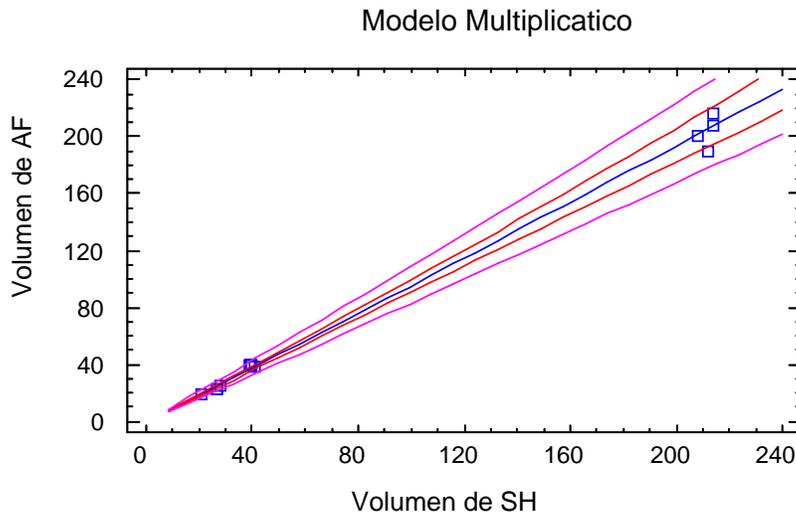
$$\ln(\widehat{\text{Volumen de AF}}) = -0.18 + 1.03 \cdot \ln(\widehat{\text{Volumen de SH}})$$

Análisis de Varianza

Fuente	SC	GL	CM	Fisher	P-Value
Model	10.5638	1	10.5638	3138.71	0.0000
Residual	0.0336564	10	0.00336564		
Total (Corr.)	10.5974	11			

Coefficiente de Regresión = 0.998411

R – cuadrado = 99,6824 %



ANEXO 8.4. Correlación entre el Volumen de SH y la Masa de AH.

Análisis de Regresión Linear model: $Y = a + b \cdot X$

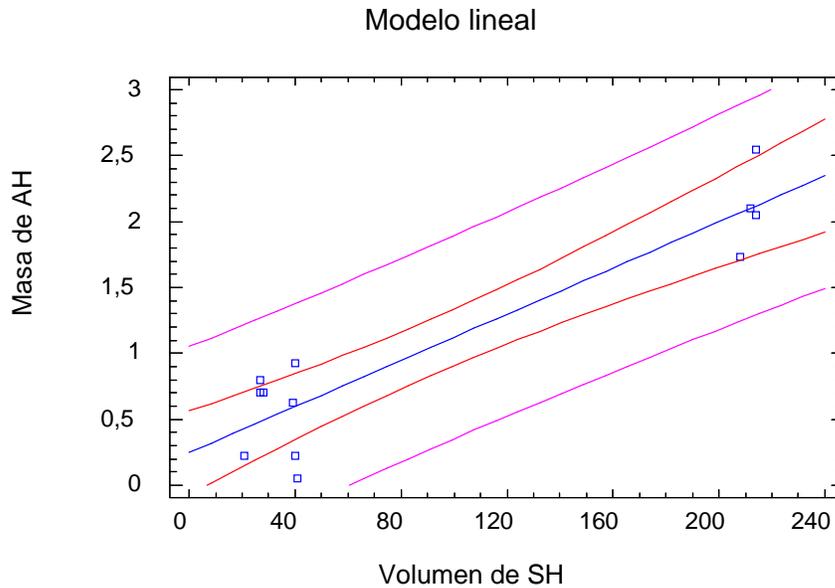
Variable Dependiente: Masa de AH
 Variable Independiente: Volumen de SH

$$\text{Masa de AH} = 0.25 + 0.009 \cdot \text{Volumen de SH}$$

Análisis de Varianza

Fuente	SC	GL	CM	Fisher	P-Value
Model	6,58813	1	6,58813	59,76	0,0000
Residual	1,10234	10	0,110234		
Total (Corr.)	7,69047	11			

Coefficiente de Regresión = 0,92556
 R-Cuadrado = 85,6661



ANEXO 8.5. Correlación entre el Volumen de SH y el % de EM de AH.

Análisis de Regresión - Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Variable Dependiente: % de EM de AH

Variable Independiente: Volumen de SH

$$\% \text{ de EM de AH} = 4.91 + 0.17 \cdot \text{Volumen de SH}$$

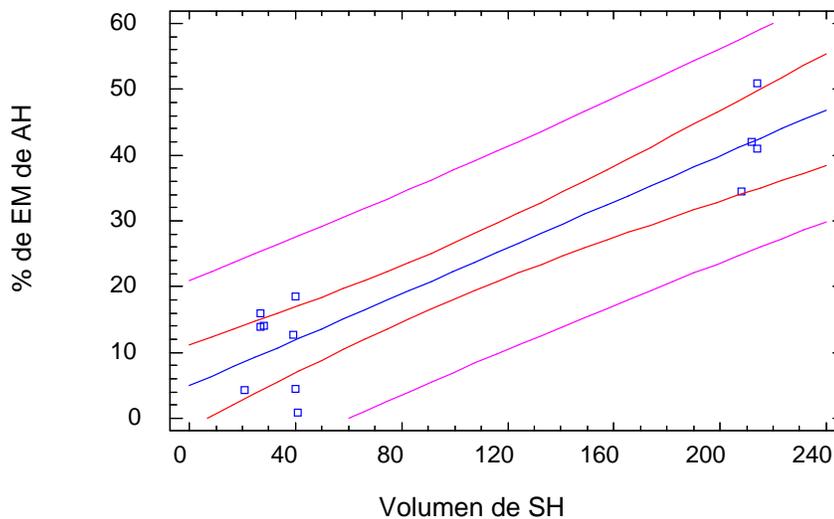
Análisis de Varianza

Fuente	SC	GL	CM	Fisher	P - Value
Model	2630,36	1	2630,36	59,99	0,0000
Residual	438,44	10	43,844		
Total (Corr.)	3068,79	11			

Coefficiente de Regresion = 0,925813

R- Cuadrado = 85,713 %

Modelo Lineal



ANEXO 8.6. Correlación entre el pH de SH y el Volumen de AF.

Análisis de Regresión - Exponential model: $Y = \exp(a + b \cdot X)$

Variable Dependiente: Volumen de AF

Variable Independiente: pH de SH

$$\text{Volumen de AF} = \exp \left(1.22 + 0.49 * \text{pH de SH} \right)$$

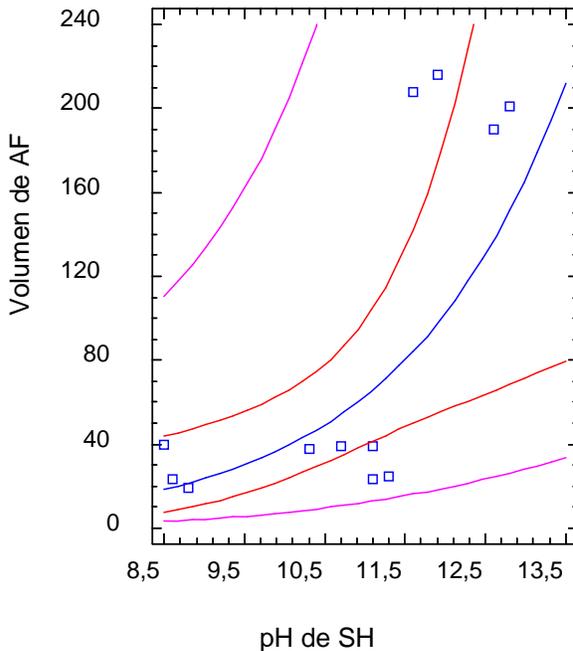
Análisis de Varianza

Fuente	SC	GL	CM	Fisher	P-Value
Model	5,66403	1	5,66403	11,48	0,0069
Residual	4,9334	10	0,49334		
Total (Corr.)	10,5974	11			

Coefficiente de Regresión = 0,731076

R-cuadrado = 53,4472 %

Modelo Exponencial



ANEXO 8.7. Correlación entre el pH de SH y Masa de AH.

Análisis de Regresión- Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Variable Dependiente: Masa de AH

Variable Independiente: pH de SH

$$\text{Masa de AH} = -3.58 + 0.43 \cdot \text{pH de SH}$$

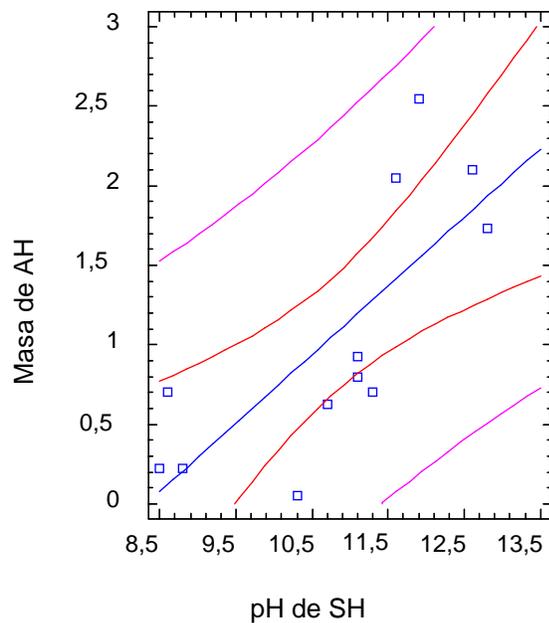
Análisis de Varianza

Fuente	SC	GL	CM	Fisher	P-Value
Model	4,43586	1	4,43586	13,63	0,0042
Residual	3,2546	10	0,32546		
Total (Corr.)	7, 69047	11			

Coefficiente de Regresión = 0,759474

R-cuadrado = 57,68 %

Modelo Lineal



ANEXO 8.8. Correlación entre el pH de SH y el % de EM de AH.

Análisis de Regresión- Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Variable Dependiente: % de EM de AH

Variable independiente: pH de SH

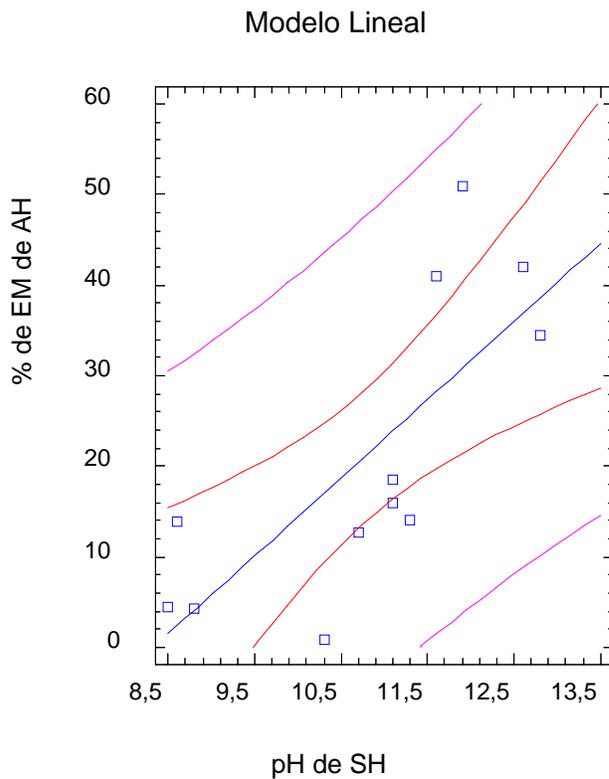
$$\% \text{ de EM de AH} = -71.65 + 8.61 \cdot \text{pH de SH}$$

Análisis de varianza

Fuente	SC	GL	CM	Fisher	P-Value
Model	1771,09	1	1771,09	13,65	0,0041
Residual	1297,71	10	129,771		
Total (Corr.)	3068,79	11			

Coefficiente de Regresión = 0,759689

R-cuadrado = 57,7127 %



ANEXO 8.9. Correlación entre el Volumen de EA y el Volumen de AF.

Análisis de Regresión - Logarithmic-X model: $Y = a + b \cdot \ln(X)$

Variable Dependiente: Volumen de AF

Variable Independiente: Volumen de EA

$$\text{Volumen de AF} = 96.88 + 52.32 * \ln(\text{Volumen de EA})$$

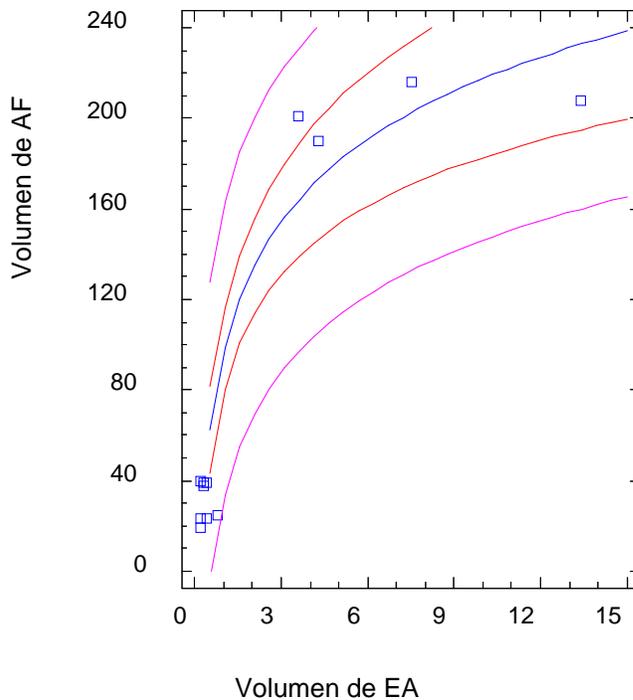
Análisis de Varianza

Fuente	SC	GL	CM	Fisher	P-Value
Model	72953,3	1	72953,3	93,68	0,0000
Residual	7787,63	10	778,763		
Total (Corr.)	80740,9	11			

Coefficiente de Regresión = 0,950551

R-cuadrado = 90,3548 %

Modelo Lineal



ANEXO 8.10. Correlación entre el Volumen de EA y la Masa de AH.

Análisis de Regresión - Logarithmic-X model: $Y = a + b \cdot \ln(X)$

Variable dependiente: Masa de AH

Variable Independiente: Volumen de EA

$$\text{Masa de AH} = 1.14 + 0.50 * \ln(\text{Volumen de EA})$$

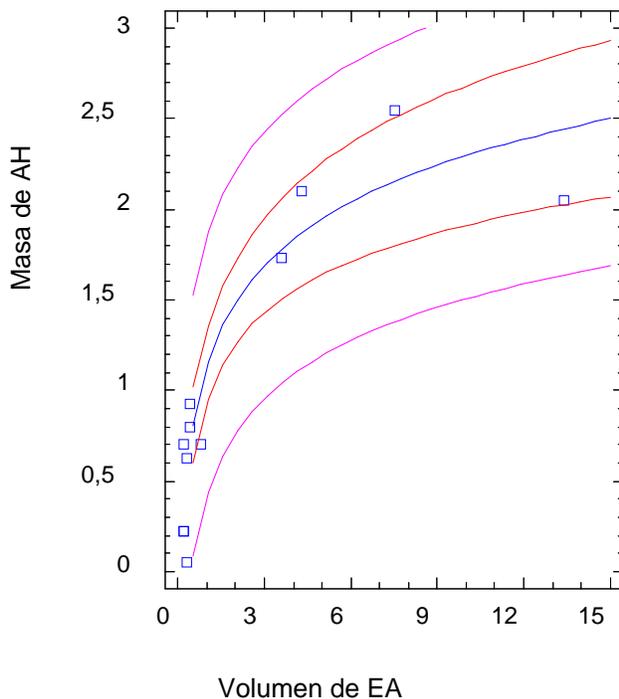
Análisis de Varianza

Fuente	SC	GL	CM	Fisher	P-Value
Model	6,73304	1	6,73304	70,32	0,0000
Residual	0,957426	10	0,0957426		
Total (Corr.)	7,69047	11			

Coefficiente de Regresión = 0,935684

R-squared = 87,5505 %

Modelo Lineal



ANEXO 8.11. Correlación entre el Volumen de EA y el % de EM de AH.

Análisis de Regresión - Logarithmic-X model: $Y = a + b \cdot \ln(X)$

Variable Dependiente: % de EM de AH
 Variable Independiente: Volumen de EA

$$\% \text{ de EM de AH} = 22.72 + 10.04 * \ln(\text{Volumen de EA})$$

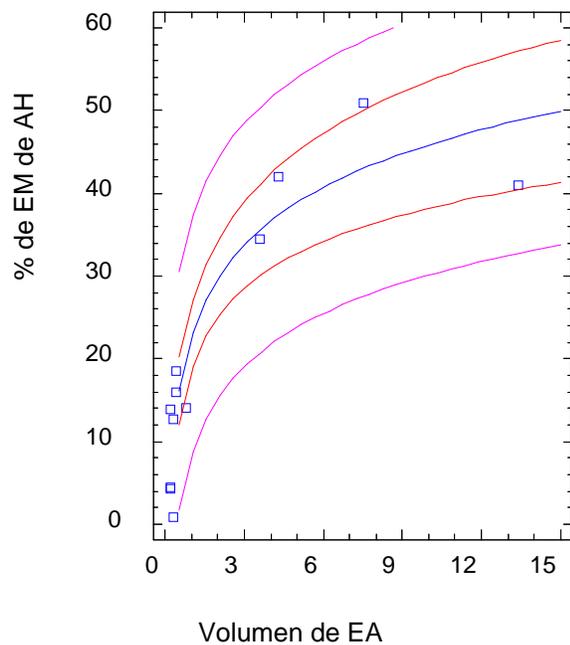
Análisis de Varianza

Fuente	SC	GL	CM	Fisher	P-Value
Model	2687,68	1	2687,68	70,52	0,0000
Residual	381,111	10	38,1111		
Total (Corr.)	3068,79	11			

Coefficiente de Regresión = 0,935848

R-cuadrado = 87,5811 %

Modelo Lineal



ANEXO 8.12. Correlación entre el Volumen de AF y la Masa de AH.

Análisis de Regresión- Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Variable Dependiente: Masa de AH
 Variable Independiente: Volumen de AF

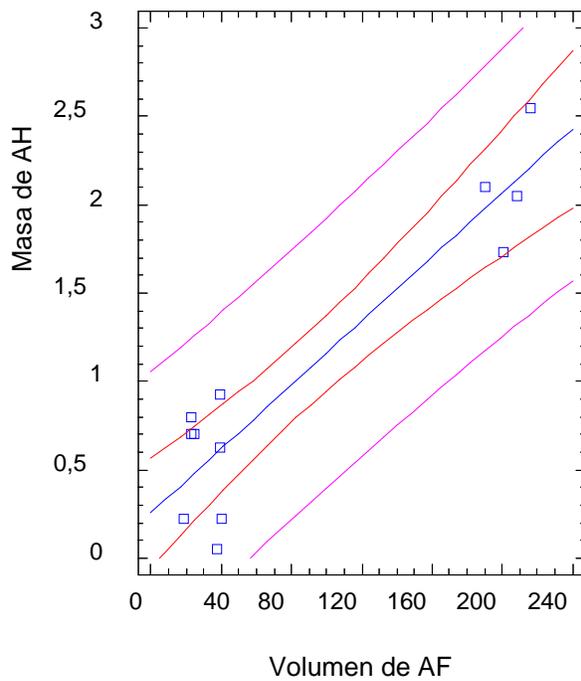
$$\text{Masade AH} = 0.26 + 0.009 \cdot \text{Volumende AF}$$

Análisis de Varianza

Fuente	SC	GL	CM	Fisher	P-Value
Model	6,60965	1	6,60965	61,15	0,0000
Residual	1,08082	10	0,108082		
Total (Corr.)	7,69047	11			

Coefficiente de Regresión = 0,927071
 R-cuadrado = 85,946 %

Modelo Lineal



ANEXO 8.13. Correlación entre el Volumen de AF y el % de EH de AH.

Análisis de Regresión - Linear model: $Y = a + b \cdot X$

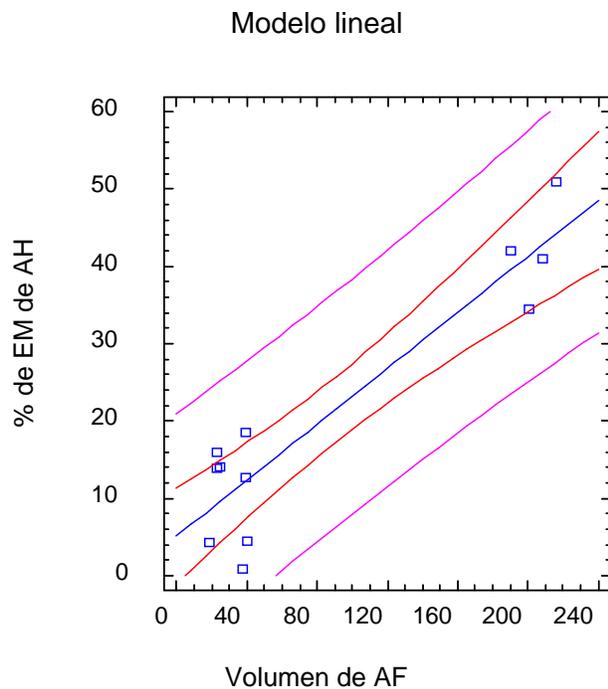
Variable Dependiente: % de EM de AH
 Variable Independiente: Volumen de AF

$$\% \text{ de EM de AH} = 5.12 + 0.18 \cdot \text{Volumen de AF}$$

Análisis de Varianza

Fuente	SC	GL	CM	Fisher	P-Value
Model	2638,68	1	2638,68	61,35	0,0000
Residual	430,111	10	43,0111		
Total (Corr.)	3068,79	11			

Coefficiente de Regresion = 0,927278
 R-cuadrado = 85,9844 %



ANEXO 8.14. Correlación entre la Masa de AH y el % de EM de AH.

Análisis de Regresión - Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Variable Dependiente: % de EM de AH

Variable Independiente: Masa de AH

$$\% \text{ de EM de AH} = -0.008 + 19.97 \cdot \text{Masa de AH}$$

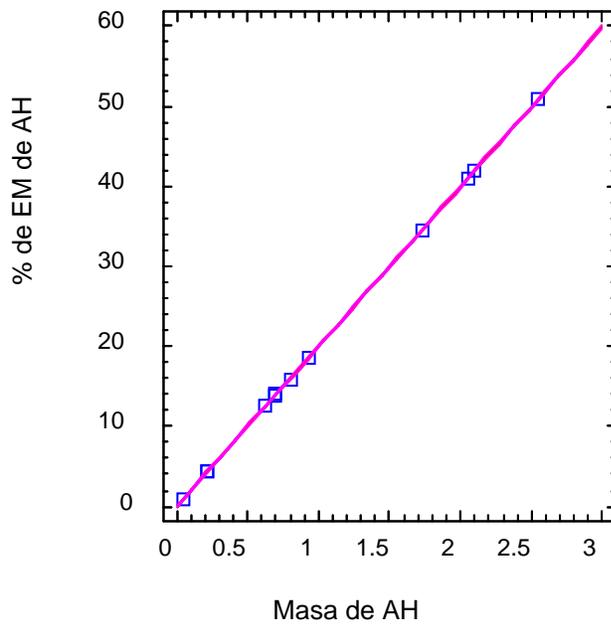
Análisis de Varianza

Fuente	SC	GL	CM	Fisher	P-Value
Model	3068.74	1	3068.74	611485.86	0.0000
Residual	0.050185	10	0.0050185		
Total (Corr.)	3068.79	11			

Coefficiente de Regresión = 0.999992

R-cuadrado = 99.9984 %

Modelo lineal



ANEXO 9: Análisis del Diseño Estadístico.

ANEXO 9.1. Masa de Humina.

- Análisis de Varianza para Masa de Humina.

Fuente	SC	GL	CM	F-Fisher	P-Value
A: Tipo de Materia Prima	88.9778	1	88.9778	18.02	0.0132
B: Extractante básico	3.13141	1	3.13141	0.63	0.4704
C: Extractante ácido	0.407008	1	0.407008	0.08	0.7883
AA	559.507	1	559.507	113.33	0.0004
AB	0.8712	1	0.8712	0.18	0.6960
AC	0.00845	1	0.00845	0.00	0.9690
BC	0.027075	1	0.027075	0.01	0.9445
Error Total	19.7479	4	4.93697		
Total (corr.)	672.678	11			

R-cuadrado = 97.0643 %

R-cuadrado (ajustado para los G.L.) = 91.9268 %

Estimación del error estándar = 2.22193

Error absoluto medio = 1.02472

Estadígrafo de Durbin-Watson = 1.11131 (P=0.0739)

- Coeficientes de Regresión para Masa de Humina

Constante	23.6975
A: Tipo de Materia Prima	-3.335
B: Extractante básico	0.510833
C: Extractante ácido	-0.184167
AA	-14.485
AB	0.33
AC	0.0325
BC	-0.0475

- Ecuación del modelo ajustado.

$$\text{Masa de Hu min } a = 23,6975 - 3,335 * A + 0,510833 * B - 0,184167 * C - 14,485 * A^2 + 0,33 * A * B + 0,0325 * A * C - 0,0475 * B * C$$

Donde:

A: Tipo de materia prima.

B: Tipo de extractante básico.

C: Tipo de extractante ácido.

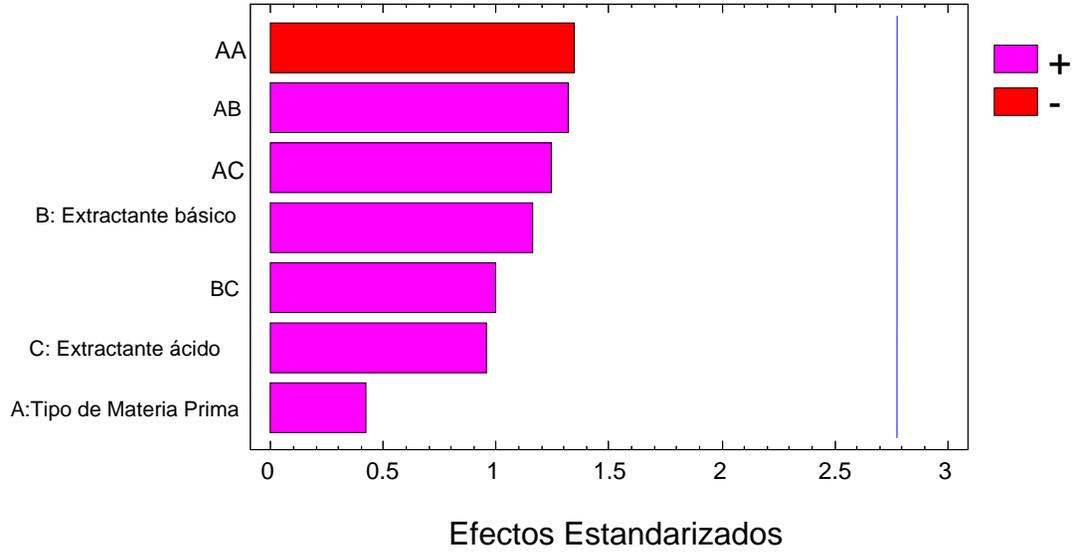
- Optimización de Masa de Humina

Criterio: minimizar

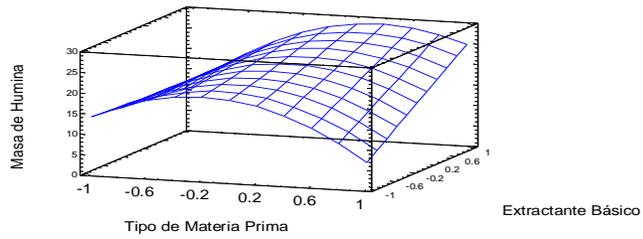
Valor óptimo = 4.9325

Factor	Nivel Inferior	Nivel Superior	Óptimo
Tipo de Materia Prima	-1,0	1,0	1,0
Extractante básico	-1,0	1,0	-1,0
Extractante ácido	-1,0	1,0	1,0

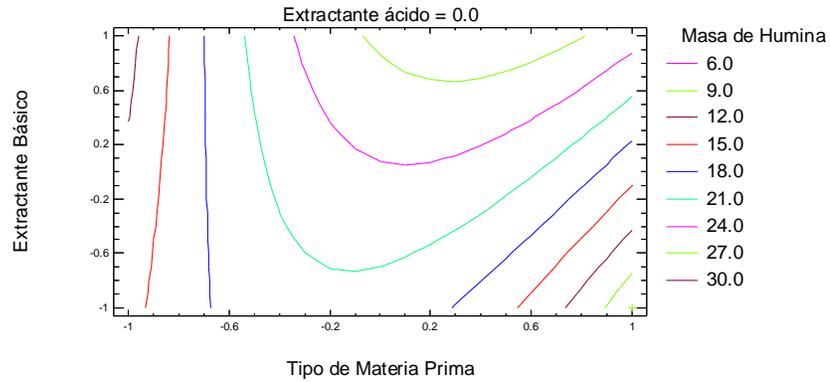
Diagrama de Pareto para Masa de Humina



Estimado de Superficie de Respuesta para Masa de Humina
Extractante ácido = 0.0



Contorno de Estimado de la Superficie de Respuesta para Masa de Humina.



ANEXO 9.2. Volumen de Sustancias Húmicas.

- Tabla ANOVA para Volumen de Sustancias Húmicas.

Fuente	SC	GL	CM	F-Fisher	P-Value
A: Tipo de materia prima	59168,0000	1	59168,0	9793,32	<i>0,0000</i>
B: Extractante básico	14,0833	1	14,0883	2,33	0,2015
C: Extractante ácido	0,7500	1	0,75	0,12	0,7424
AA	26800,2000	1	26800,2000	4435,89	<i>0,0000</i>
AB	12,5000	1	12,5000	2,07	0,2237
AC	4,5000	1	4,5000	0,74	0,4368
BC	0,7500	1	0,7500	0,12	0,7424
Error Total	24,1667	4	6,0417		
Total (corr.)	86024,9000	11			

R-cuadrado = 99,9719 %

R-cuadrado (ajustado para los G.L) = 99,9227 %

Estimación del error estándar = 2,45798

Error absoluto medio = 1,125

Estadígrafo de Durbin-Watson = 1,55718 (P=0,2928)

- Coeficientes de Regresión para Volumen de Sustancias Húmicas.

Constante	25,75
A: Tipo de Materia Prima	86,0
B: Extractante básico	-1,08333
C: Extractante ácido	-0,25
AA	100,25
AB	-1,25
AC	0,75
BC	-0,25

- Ecuación del modelo ajustado.

$$V(SH) = 25,75 + 86,0 * A - 1,08333 * B - 0,25 * C + 100,25 * A^2 - 1,25 * A * B + 0,75 * A * C - 0,25 * B * C$$

Donde:

A: Tipo de materia prima.

B: Tipo de extractante básico.

C: Tipo de extractante ácido.

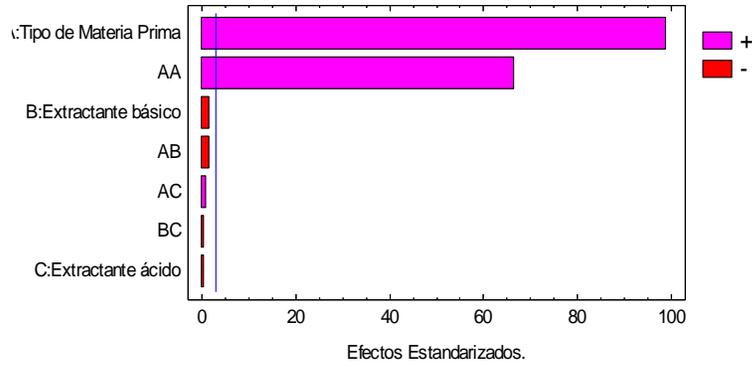
- Optimización de Volumen de SH

Criterio: maximizar

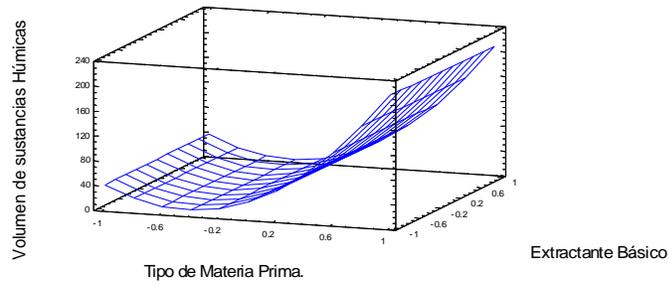
Valor óptimo = 216,00

Factor	Nivel Inferior	Nivel Superior	Óptimo
Tipo de Materia Prima	-1,0	1,0	1,0
Extractante básico	-1,0	1,0	-1,0
Extractante ácido	-1,0	1,0	1,0

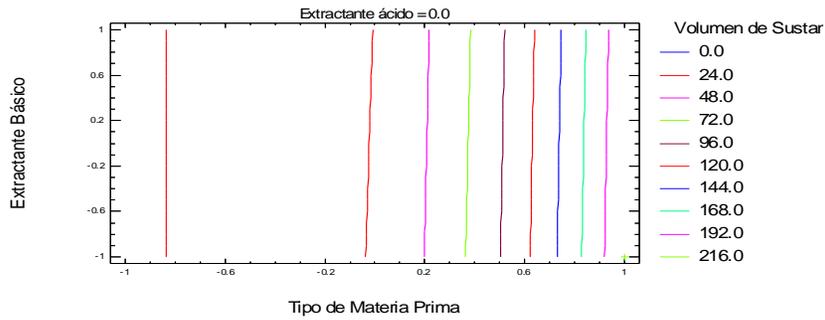
Diagrama de Pareto para Volumen de Sustancias Húmicas.



Estimado de Superficie Respuesta para Volumen de Sustancias Húmicas
Extractante ácido = 0.0



Contornos de Estimado de Superficie Respuesta para Volumen de Sustancias Húmica



ANEXO 9.3. pH de Sustancias Húmicas.

- Tabla ANOVA para pH de Sustancias Húmicas.

Fuente	SC	GL	CM	F-Fisher	P-Value
A: Tipo de materia prima	8,6112	1	8,6112	8,28	0,0452
B: Extractante básico	3,1008	1	3,1008	2,98	0,1594
C: Extractante ácido	0,4408	1	0,4408	0,42	0,5506
AA	4,0837	1	4,0837	3,92	0,1187
AB	3,0012	1	3,0012	2,88	0,1647
AC	0,3612	1	0,3612	0,35	0,5874
BC	0,1408	1	0,1408	0,14	0,7316
Error Total	4,1625	4	1,0406		
Total (corr.)	23,9025	11			

R-cuadrado = 82,5855 %

R-cuadrado (ajustado para los G.L) = 52,1101 %

Estimación del error estándar = 1,02011

Error absoluto medio = 0,497222

Estadígrafo de Durbin-Watson = 2,27406 (P=0,4107)

- Coeficientes de Regresión para pH de Sustancias Húmicas.

Constante	9,95
A: Tipo de Materia Prima	1,0375
B: Extractante básico	-0,5083
C: Extractante ácido	-0,1917
AA	1,2375
AB	0,6125
AC	0,2125
BC	-0,1083

- Ecuación del modelo ajustado.

$$pH(SH) = 9,95 + 1,0375 * A - 0,5083 * B - 0,1917 * C + 1,2375 * A^2 + 0,6125 * A * B + 0,2125 * A * C - 0,1083 * B * C$$

Donde:

A: Tipo de materia prima.

B: Tipo de extractante básico.

C: Tipo de extractante ácido.

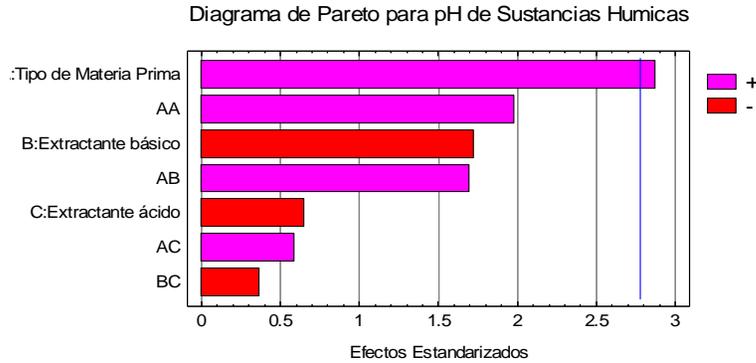
- Optimización de pH de Sustancias húmicas

Criterio: maximizar

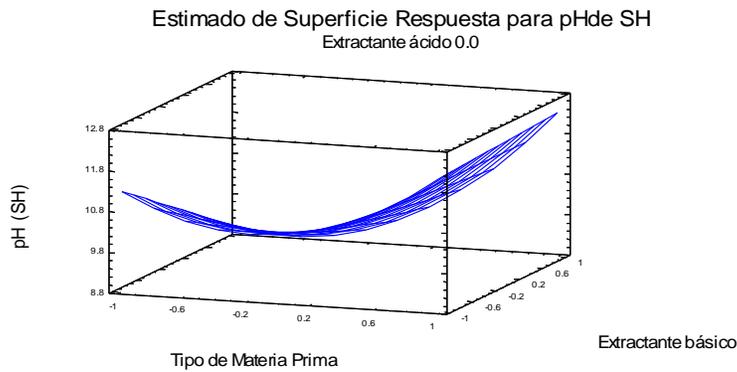
Valor óptimo = 12,4167

Factor	Nivel inferior	Nivel superior	Óptimo
Tipo de material prima	-1,0	1,0	1,0
Extractante básico	-1,0	1,0	1,0
Extractante ácido	-1,0	1,0	-1,0

Diagrama de Pareto de pH de Sustancias Húmicas.

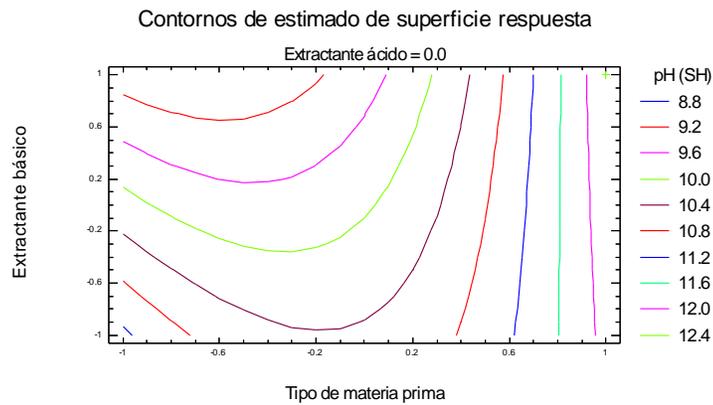


- Estimado de superficie respuesta de pH de Sustancias Húmicas.



id7941988

- Contorno de estimado de superficie respuesta de pH de Sustancias Húmicas.



ANEXO 9.4. Volumen de Extractante ácido.

- Análisis de Varianza para Volumen de extractante ácido (EA).

Fuente	SC	GL	CM	F-Fisher	P-Value
A: Tipo de materia prima	95,22	1	95,22	34,31	0,0042
B: Extractante básico	16,3333	1	16,3333	5,89	0,0723
C: Extractante ácido	3,85333	1	3,85333	1,39	0,3040
AA	29,9267	1	29,9267	10,78	0,0304
AB	20,48	1	20,48	7,38	0,0532
AC	5,78	1	5,78	2,08	0,2224
BC	2,61333	1	2,61333	0,94	0,3868
Error Total	11,1	4	2,775		
Total (corr.)	185,307	11			

R-cuadrado= 94,0099 %

R-cuadrado (ajustado para los G.L.) = 83,5273 %

Estimación del error estándar = 1,66583

Error absoluto medio = 0,797222

Estadígrafo de Durbin-Watson = 2,36694 (P=0,3443)

- Coeficientes de Regresión para Volumen de (EA)

Constante	0,4
A: Tipo de Materia Prima	3,45
B: Extractante básico	-1,16667
C: Extractante ácido	0,566667
AA	3,35
AB	-1,6
AC	0,85
BC	-0,466667

- Ecuación del modelo ajustado.

$$V(EA) = 0,4 + 3,45 * A - 1,16667 * B + 0,566667 * C + 3,35 * A^2 - 1,6 * A * B + 0,85 * A * C - 0,466667 * B * C$$

Donde:

A: Tipo de materia prima.

B: Tipo de extractante básico.

C: Tipo de extractante ácido.

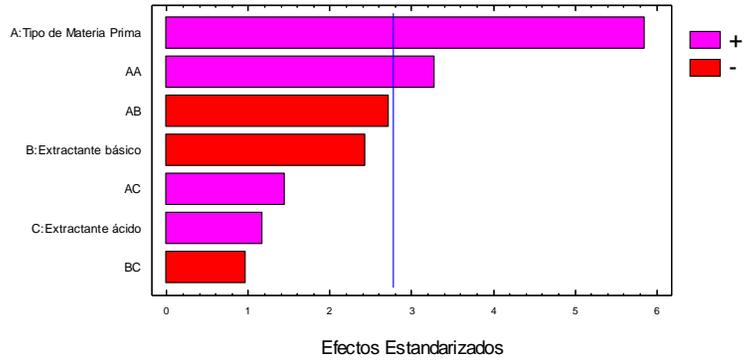
- Optimización de Volumen de (EA)

Criterio: minimizar

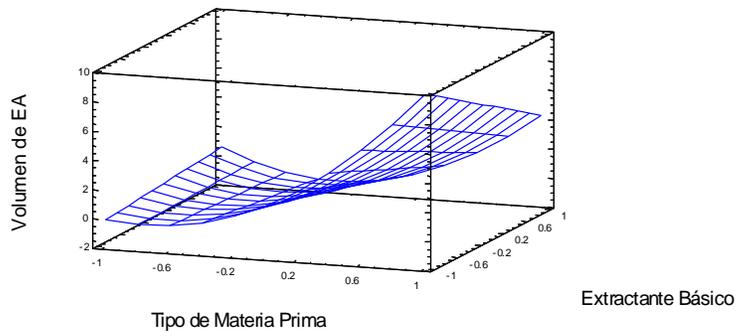
Valor óptimo = -1, 2

Factor	Nivel Inferior	Nivel Superior	Óptimo
Tipo de Materia Prima	-1,0	1,0	-0,402347
Extractante básico	-1,0	1,0	0,995553
Extractante ácido	-1,0	1,0	1,0

Diagrama de Pareto para Volumen de EA

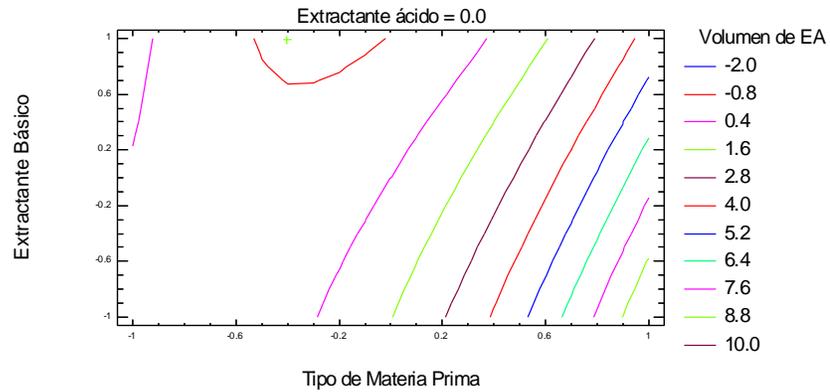


Estimado de Superficie Respuesta para Volumen de EA
Extractante ácido = 0.0



d10166232

Contornos de Estimado de Superficie Respuesta para Volumen de EA.



ANEXO 9.5. Volumen de ácido fúlvico

- Análisis de Varianza para Volumen de ácido fúlvico

Fuente	SC	GL	CM	F-Fisher	P-Value
A: Tipo de materia prima	54285,1	1	54285,1	6465,72	0,0000
B: Extractante básico	126,75	1	126,75	15,10	0,0178
C: Extractante ácido	30,0833	1	30,0833	3,58	0,1313
AA	26070,0	1	26070,0	3105,12	0,0000
AB	136,125	1	136,125	16,21	0,0158
AC	55,125	1	55,125	6,57	0,0625
BC	4,08333	1	4,08333	0,49	0,5240
Error Total	33,5833	4	8,39583		
Total (corr.)	80740,9	11			

R-cuadrado = 99,9584 %

R-cuadrado (ajustado para los G.L.) = 99,8856 %

Estimación del error estándar = 2,89756

Error absoluto medio = 1,33333

Estadígrafo de Durbin-Watson = 2,44148 (P=0,2937)

- Coeficientes de Regresión para Volumen de ácido fúlvico.

Constante	22,5
A: Tipo de Materia Prima	82,375
B: Extractante básico	-3,25
C: Extractante ácido	- 1,58333
AA	98,875
AB	- 4,125
AC	- 2,625
BC	- 0,583333

- Ecuación del modelo ajustado.

$$V(AF) = 22,5 + 82,375 * A - 3,25 * B - 1,58333 * C + 98,875 * A^2 - 4,125 * A * B - 2,625 * A * C - 0,583333 * B * C$$

Donde:

A: Tipo de materia prima.

B: Tipo de extractante básico.

C: Tipo de extractante ácido.

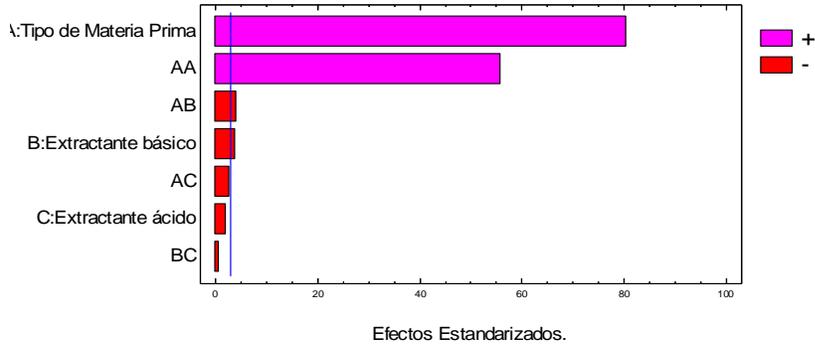
- Optimización de Volumen de ácido fúlvico.

Criterio: maximizar

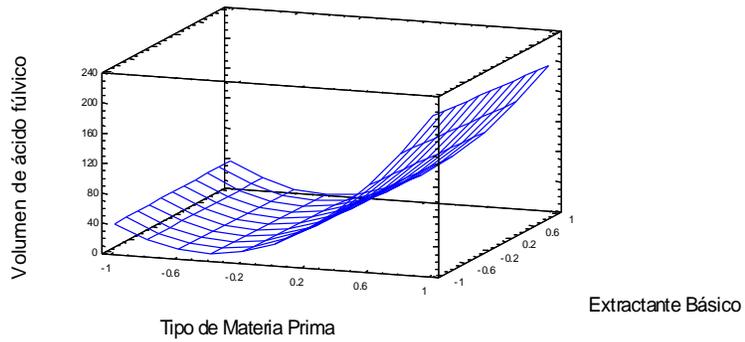
Valor óptimo = 215,00

Factor	Nivel Inferior	Nivel Superior	Óptimo
Tipo de Materia Prima	-1,0	1,0	1,0
Extractante básico	-1,0	1,0	-1,0
Extractante ácido	-1,0	1,0	-1,0

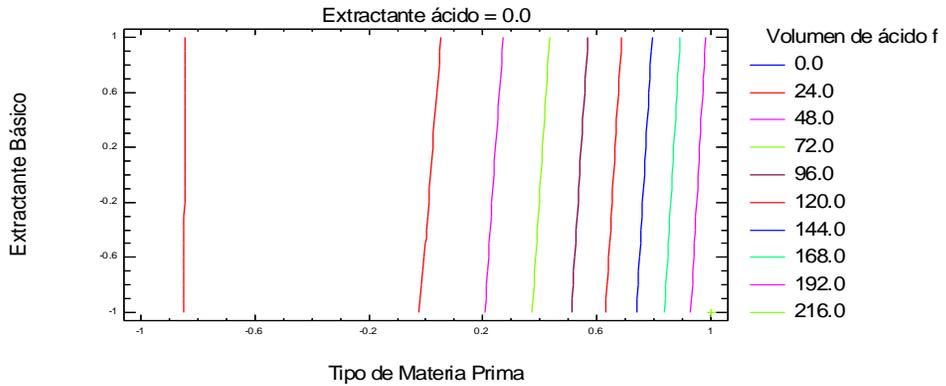
Diagrama de Pareto para Volumen de ácido fúlvico.



Estimado de Superficie Respuesta para Volumen de ácido fúlvico.
Extractante ácido = 0.0



Contornos de Superficie de Respuesta para Volumen de ácido fúlvico.



ANEXO 9.6. pH de Ácido Fúlvico.

- Análisis de Varianza para pH de AF

Fuente	SC	GL	CM	F-Fisher	P-Value
A: Tipo de materia prima	0,0078125	1	0,0078125	0,19	0,6816
B: Extractante básico	0,000675	1	0,000675	0,02	0,9030
C: Extractante ácido	0,000208333	1	0,000208333	0,01	0,9460
AA	0,000204167	1	0,000204167	0,01	0,9465
AB	0,0780125	1	0,0780125	1,95	0,2354
AC	0,0406125	1	0,0406125	1,01	0,3710
BC	0,138675	1	0,138675	3,46	0,1364
Error Total	0,160292	4	0,0400729		
Total (corr.)	0,426492	11			

R-cuadrado = 62,4162 %

R-cuadrado (ajustado para los G.L) = 0,0 %

Estimación del error estándar = 0,2002

Error absoluto medio = 0,0918056

Estadígrafo de Durbin-Watson = 1,44358 (P=0,2221)

- Coeficientes de Regresión para pH de AF

Constante	1,575
A: Tipo de Materia Prima	-0,0312
B: Extractante básico	0,0075
C: Extractante ácido	0,0042
AA	0,0087
AB	0,0987
AC	-0,0712
BC	0,1075

- Ecuación del modelo ajustado.

$$pH(AF) = 1,575 - 0,03125 * A + 0,0075 * B + 0,00416667 * C + 0,00875 * A^2 + 0,09875 * A * B - 0,07125 * A * C + 0,1075 * B * C$$

Donde:

A: Tipo de materia prima.

B: Tipo de extractante básico.

C: Tipo de extractante ácido.

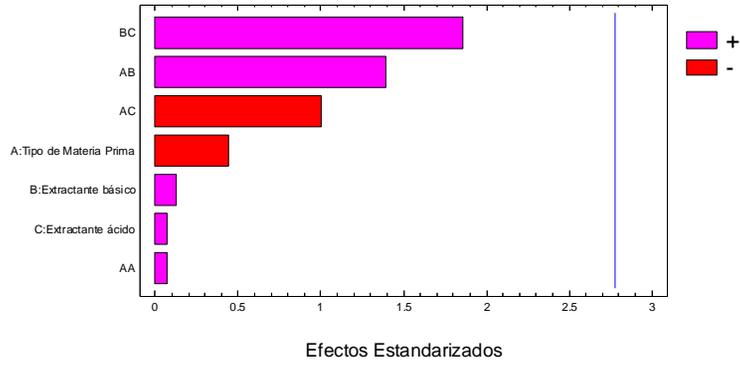
- Optimización de pH de (AF)

Criterio: minimizar

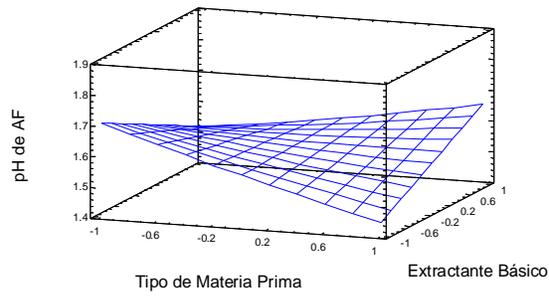
Valor óptimo = 1,27167

Factor	Nivel Inferior	Nivel Superior	Óptimo
Tipo de Materia Prima	-1,0	1,0	1,0
Extractante básico	-1,0	1,0	-1,0
Extractante ácido	-1,0	1,0	1,0

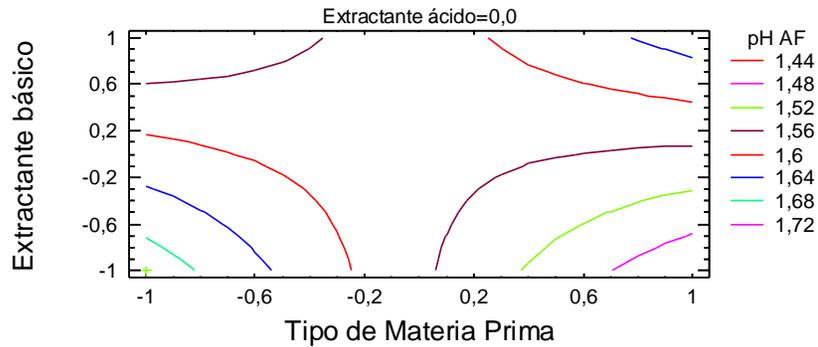
Diagrama de Pareto para pH de AF



Estimado de Superficie de Respuesta para pH de AF
Extractante ácido = 0.0



Contornos de Estimado de la Superficie de Respuesta para pH de (AF).



ANEXO 9.7. Masa de Ácido Húmico.

- Análisis de Varianza para Masa de ácido húmico.

Fuente	SC	GL	CM	F-Fisher	P-Value
A: Tipo de materia prima	5,445	1	5,445	80,29	0,0009
B: Extractante básico	0,5808	1	0,5808	8,56	0,0430
C: Extractante ácido	0,0588	1	0,0588	0,87	0,4045
AA	1,22402	1	1,22402	18,05	0,0132
AB	0,0338	1	0,0338	0,50	0,5191
AC	0,0	1	0,0	0,00	1,0000
BC	0,0768	1	0,0768	1,13	0,3472
Error Total	0,27125	4	0,0678125		
Total (corr.)	0,27125	4	0,0678125		

R-cuadrado = 96,4729 %

R-cuadrado (ajustado para los G.L) = 90,3005 %

Estimación del error estándar. = 0,260408

Error absoluto medio = 0,122917

Estadígrafo de Durbin-Watson = 1,17684 (P=0,0957)

- Coeficientes de Regresión para Masa de ácido húmico.

Constante	0,605
A: Tipo de Materia Prima	0,825
B: Extractante básico	-0,22
C: Extractante ácido	-0,07
AA	0,6775
AB	0,065
AC	0,0
BC	0,08

- Ecuación del modelo ajustado.

$$M(AH) = 0,605 + 0,825 * A - 0,22 * B - 0,07 * C + 0,6775 * A^2 + 0,065 * A * B + 0,0 * A * C + 0,08 * B * C$$

Donde:

A: Tipo de materia prima.

B: Tipo de extractante básico.

C: Tipo de extractante ácido.

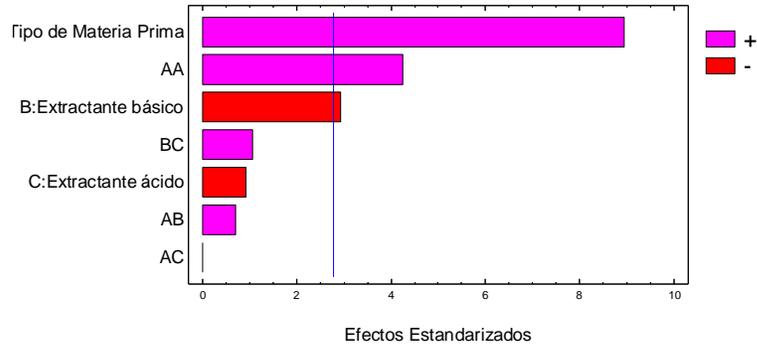
- Optimización de Masa de ácido húmico.

Criterio: maximizar

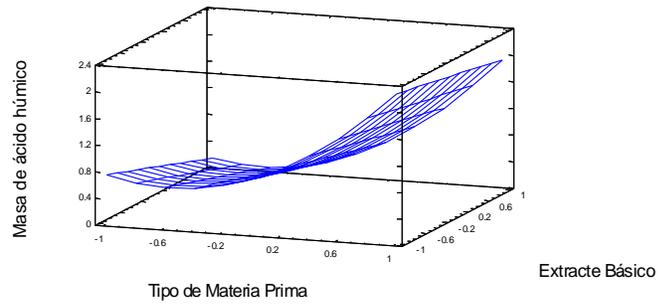
Valor óptimo = 2, 4125

Factor	Nivel Inferior	Nivel Superior	Óptimo
Tipo de Materia Prima	-1,0	1,0	1,0
Extractante básico	-1,0	1,0	-1,0
Extractante ácido	-1,0	1,0	-1,0

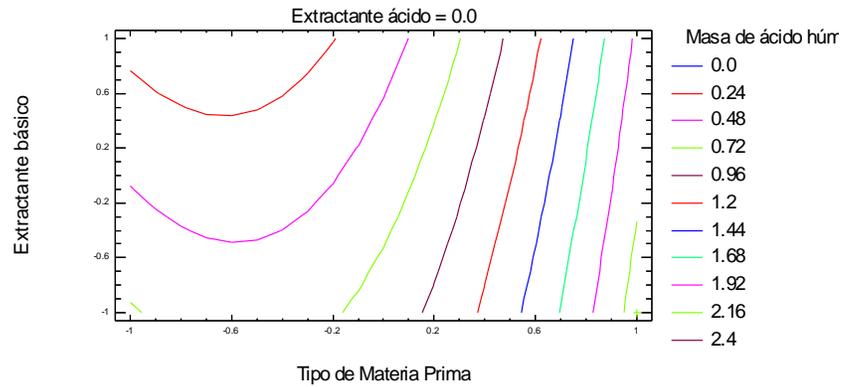
Diagrama de Pareto para Masa de ácido húmico.



Estimado de Superficie Respuesta para Masa de ácido húmico.
Extractante ácido = 0.0



Contornos de Estimado de Superficie Respuesta para Masa de ácido húmico.



ANEXO 9.8. % de extracción másica de Ácido Húmico.

- Análisis de Varianza para % de Extracción Másica de AH.

Fuente	SC	GL	CM	F-Fisher	P-Value
A: Tipo de materia prima	2171,41	1	2171,41	79,79	0,0009
B: Extractante básico	231,88	1	231,88	8,52	0,0433
C: Extractante ácido	21,843	1	21,843	0,80	0,4210
AA	490,51	1	490,51	18,02	0,0132
AB	13,7288	1	13,7288	0,50	0,5168
AC	0,00845	1	0,00845	0,00	0,9868
BC	30,5602	1	30,5602	1,12	0,3490
Error Total	108,859	4	27,2147		
Total (corr.)	3068,79	11			

R-cuadrado = 96,4527 %

R-cuadrado (ajustado para los G.L) = 90,245 %

Estimación del error estándar. = 5,21677

Error absoluto medio = 2,46583

Estadígrafo de Durbin-Watson = 1,17524 (P=0,0951)

- Coeficientes de Regresión para % de Extracción Másica de AH

Constante	12,0575
A: Tipo de Materia Prima	16,475
B: Extractante básico	-4,39583
C: Extractante ácido	-1,34917
AA	13,5625
AB	1,31
AC	-0,0325
BC	1,59583

- Ecuación del modelo ajustado.

$$\% EM (AH) = 12,0575 + 16,475 * A - 4,39583 * B - 1,34917 * C + 13,5625 * A^2 + 1,31 * A * B - 0,0325 * A * C + 1,59583 * B * C$$

Donde:

A: Tipo de materia prima.

B: Tipo de extractante básico.

C: Tipo de extractante ácido.

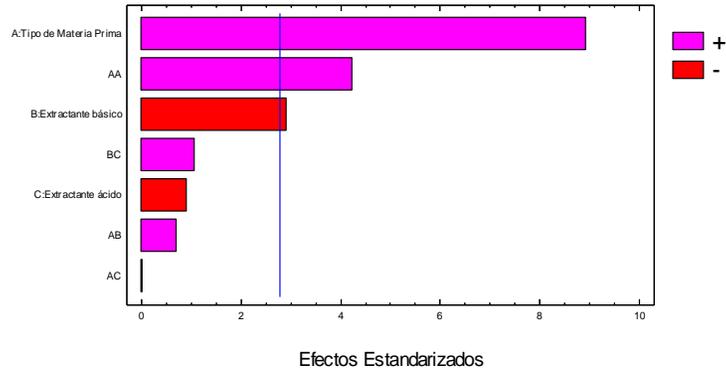
- Optimización de % de Extracción Másica de AH

Criterio: maximizar

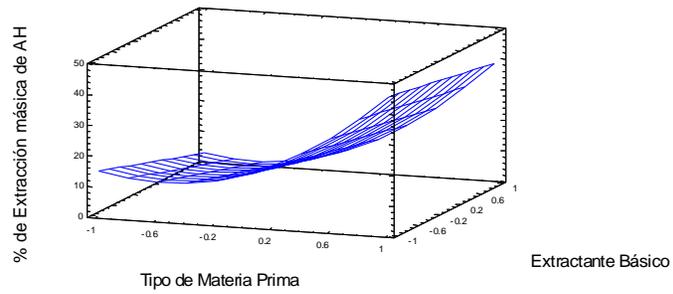
Valor óptimo = 48, 1583 %

Factor	Nivel Inferior	Nivel Superior	Óptimo
Tipo de Materia Prima	-1,0	1,0	1,0
Extractante básico	-1,0	1,0	-1,0
Extractante ácido	-1,0	1,0	-1,0

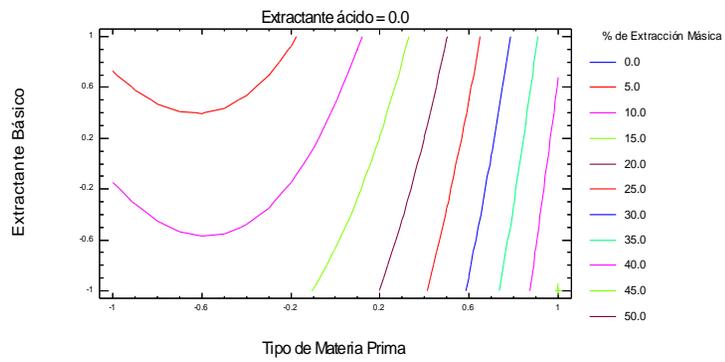
Diagrama de Pareto para % de Extracción Másica de AH.



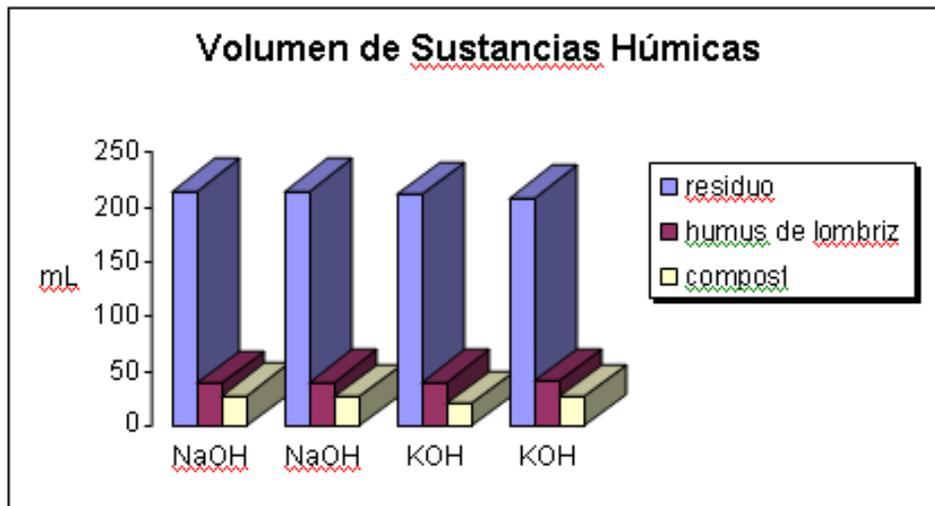
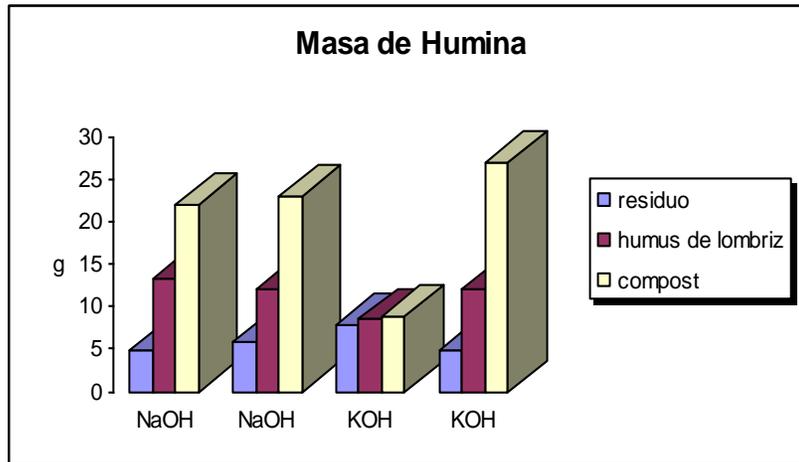
Estimado de Superficie Respuesta para % de Extracción Másica de AH
Extractante ácido = 0.0



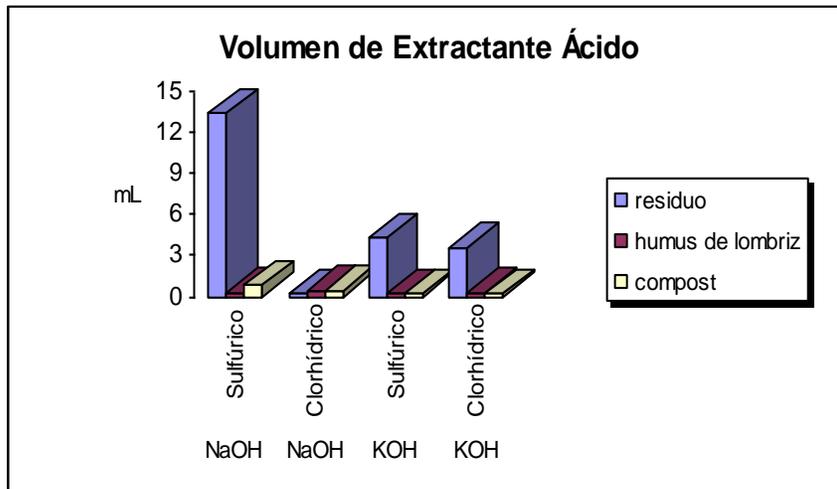
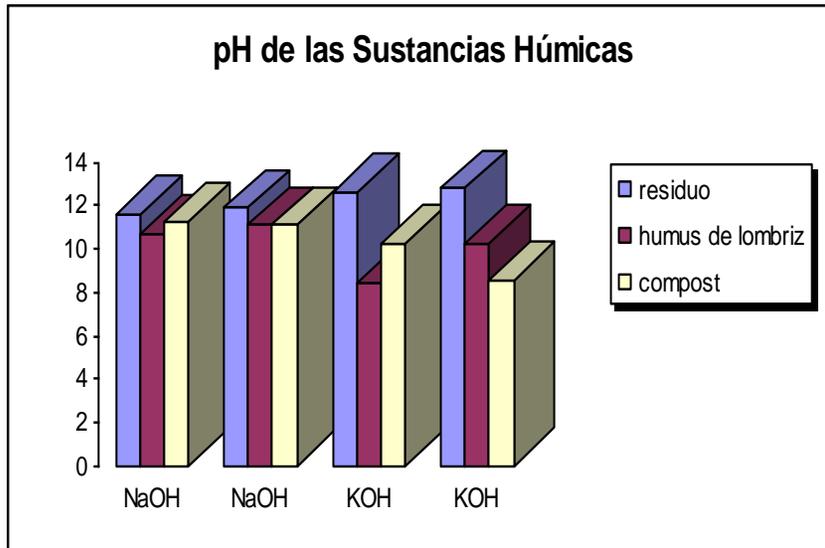
Contornos de Estimado de superficie Respuesta para % de Extracción Másica de AH



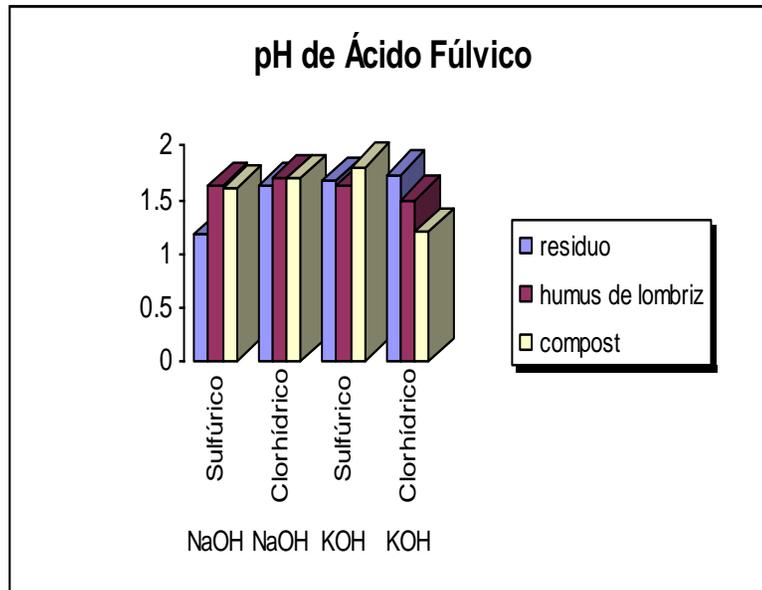
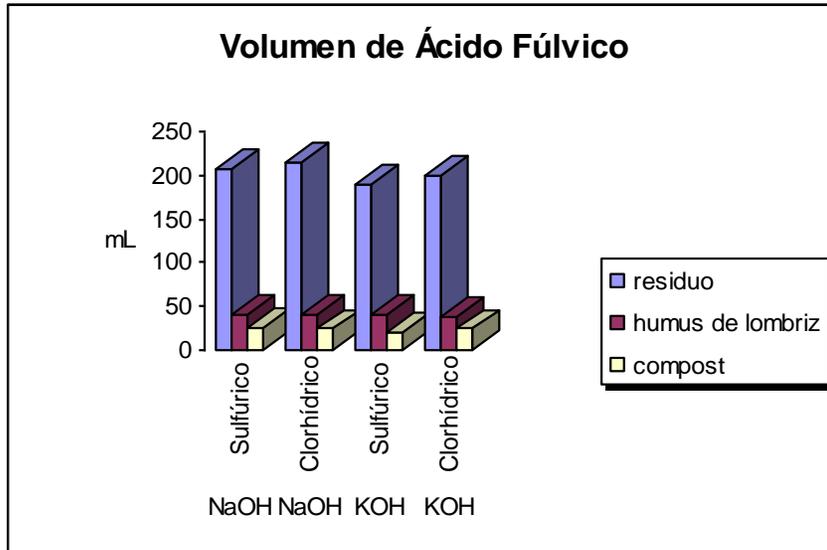
ANEXO 10. Comportamiento de las diferentes variables respuestas con respecto a los factores.



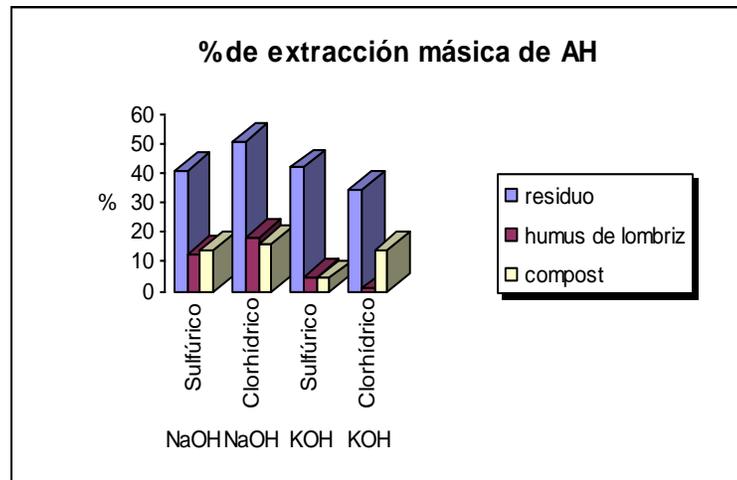
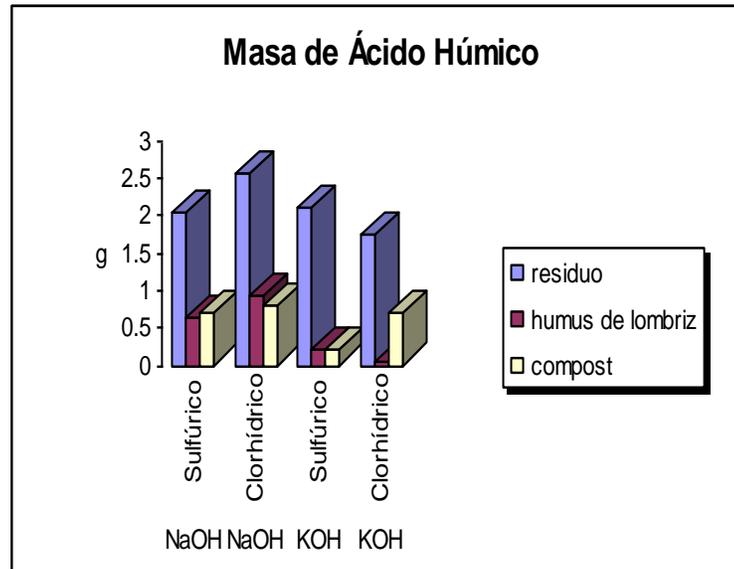
ANEXO 10. Continuación.



ANEXO 10. Continuación.



ANEXO 10. Continuación.



Anexo 11. Precios de productos y reactivos.

Elemento Químico	Precio (\$/Kg)
Ácido Clorhídrico	0.0720
Hidróxido de Sodio	0,7500
Agua	0,0010
Ácidos Húmicos	11,5500

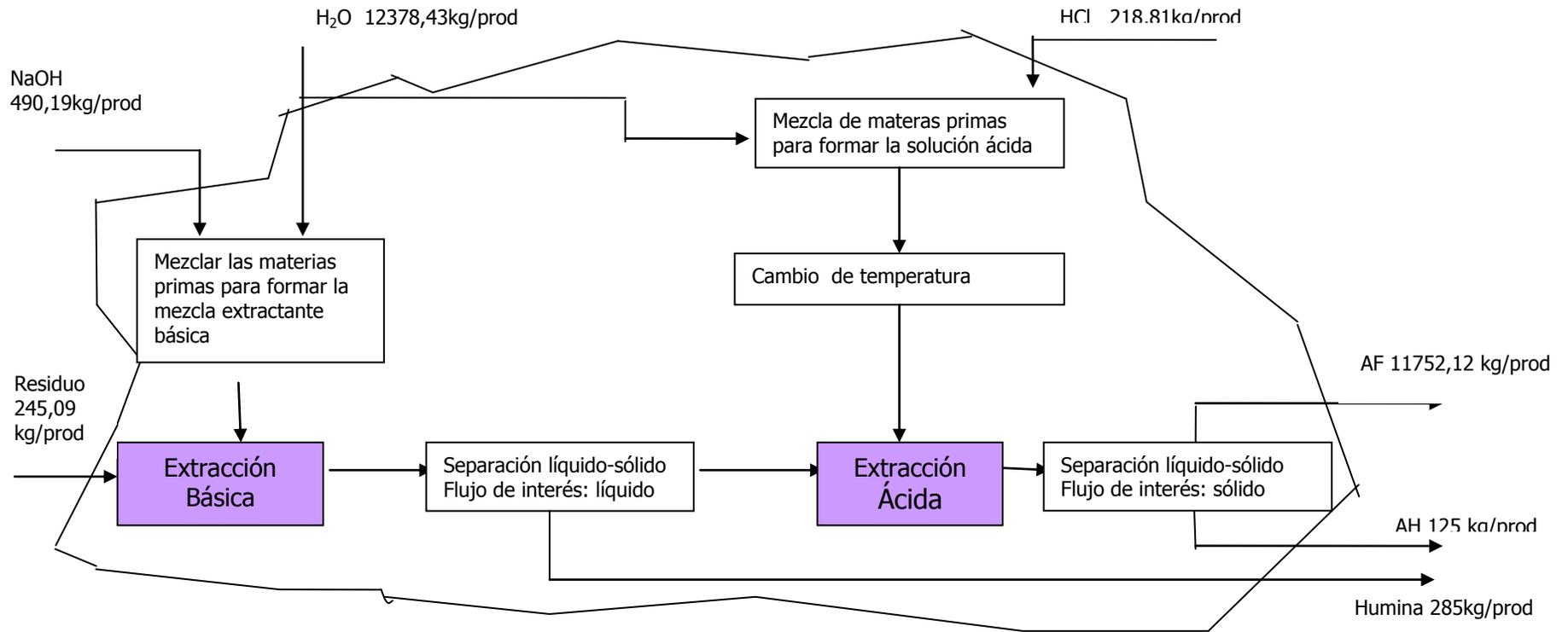
Anexo 12. Relaciones másicas en cada una de las etapas de extracción por kg de ácido húmico producido.

Flujo másico de las corrientes	Unidad	Relación con respecto a una producción	Relación con respecto a 1 Kg. de Ácido Húmico
Residuo de Jardinería	kg	245,09	1,96
Hidróxido de Sodio	kg	490,19	3,92
Agua en la solución básica	kg	12193,60	97,55
Sustancias Húmicas	kg	12063,72	96,51
Humina	kg	285,00	2,28
Ácido Clorhídrico	kg	218,81	1,75
Agua en la solución ácida	kg	184,83	1,47
Agua total	kg	12378,43	99,02
Ácido húmico	kg	125,00	1,00
Ácido fúlvico	kg	11752,12	94,02

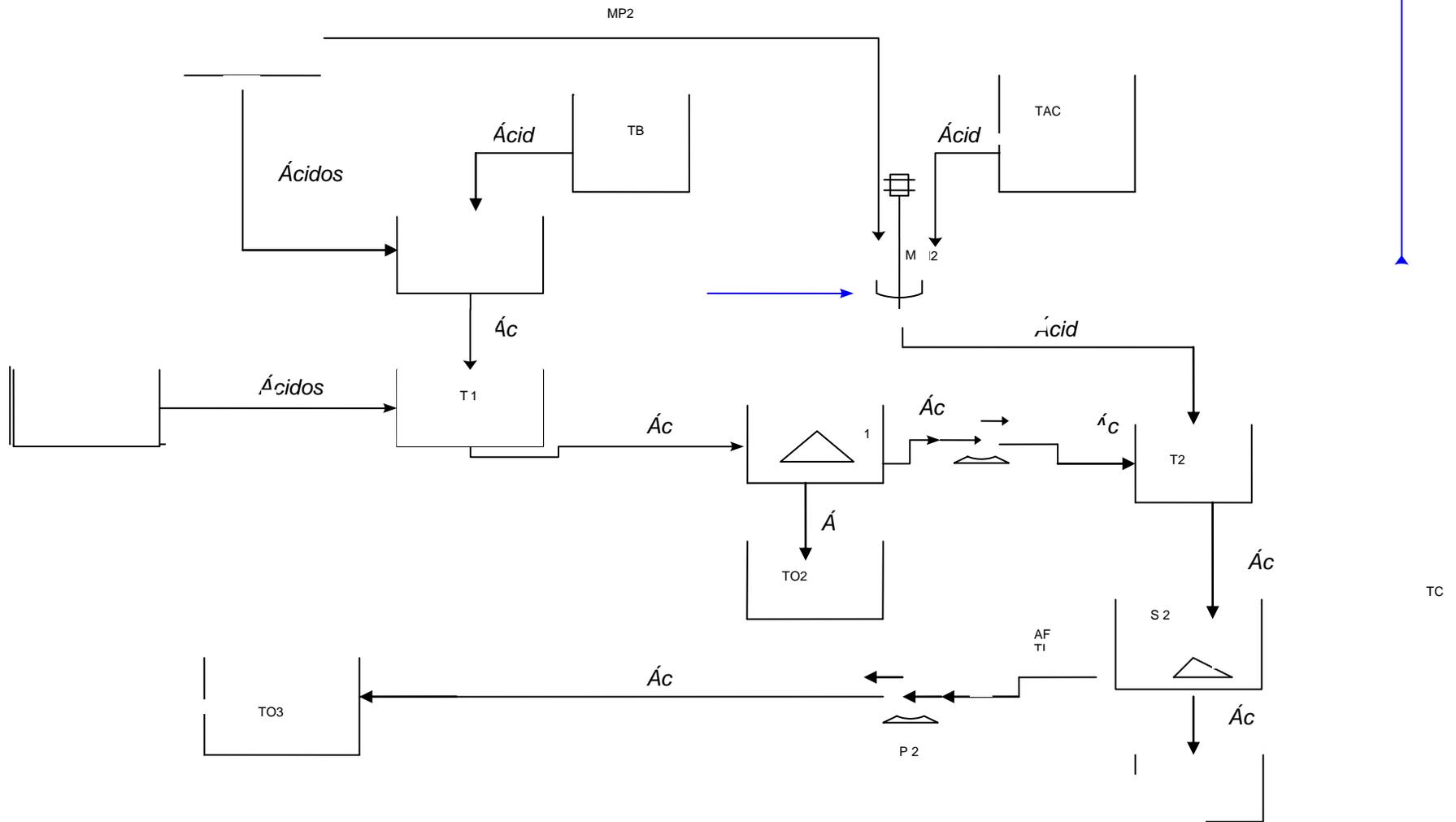
ANEXO 13. Resultados del beneficio bruto.

PRODUCTOS	AGUA	HIDRÓXIDO DE SODIO	ÁCIDO CLORHÍDRICO	ÁCIDO HÚMICO
kg/kg AH	99,0200	3,9200	1,7500	1,0000
Precio (\$/kg producto)	0,0010	0,7500	0,0720	-----
VP (\$/kg AH)	-----	-----	-----	11,5500
CMP (\$/kg AH)	0,0990	2,9400	0,1260	-----
Beneficio Bruto = 8,385 \$/Kg AH				

ANEXO 14. Diagrama de eliminación de las diferencias de composición y temperatura.



ee01pwr3mn3fhdr0r0fhdr0hpbyparadr0dr0hdr0Anexo 14. Propuesta del diagrama de flujo.



ANEXO 15. Continuación.

Nomenclatura de los Equipos.

Tanques de materias primas.

TR: Tanque para el Residuo de Jardinería.

TB: Tanque para el Hidróxido de Sodio.

TAC: Tanque para el Ácido Clorhídrico.

TAG: Tanque para el Agua.

Tanques de mezclado.

M1: Ocurre la disolución del hidróxido de sodio en H₂O.

M2: Ocurre la dilución del ácido clorhídrico concentrado en H₂O.

Reactores

T1: Ocurre la extracción de sustancias húmicas.

T2: Ocurre la extracción de los ácidos húmicos y fúlvicos.

Tanques de almacenamiento del producto y subproductos.

TO1: Tolla para el AH.

TO2: Tolla para humina.

TO3: Tanque para el AF.

Bombas

P1: Alimentación de sustancias húmicas a T2.

P2: Alimentación del ácido fúlvico.

Filtros

S1: Separación SH – Humina.

S2: Separación AF – AH.

ANEXO 15. Continuación.

Nomenclatura de las corrientes.

MP 1: Corriente de agua para disolver en Hidróxido de Sodio

MP 2: Corriente de agua para diluir el Ácido Clorhídrico

MP 3: Corriente de Hidróxido de Sodio puro

MP 4: Corriente de Residuo de jardinería

MP 5: Corriente de Hidróxido de sodio diluido

MP 6: Corriente de Ácido Clorhídrico concentrado

P 1: Corriente de la mezcla de humus de lombriz e Hidróxido de sodio

H: Corriente de Humina

SH: Corriente de sustancias húmicas

MP 7: Corriente de Ácido Clorhídrico diluido

P 1: Corriente de la mezcla de sustancias húmicas con el HCl diluido

AH: Corriente de ácido húmico extraído

AF: Corriente de ácido húmico obtenido

Anexo 16. Simbología.

NaOH: Hidróxido de Sodio

KOH: Hidróxido de Potasio

NH₄OH: Hidróxido de Amonio

Na₂HCO₃: Hidrogenocarbonato de Sodio

Na₄P₂O₇: Pirofosfato de Sodio

NaF: Fluoruro de Sodio

EA: Extractante Ácido

EB: Extractante Básico

SH: Sustancias Húmicas

AF: Ácido Fúlvico

AH: Ácido Húmico

HCl: Ácido Clorhídrico

H₂SO₄: Ácido Sulfúrico

References:

, *Ácidos húmicos*, [Online], Available from: <<http://pmep.cce.cornell.edu>>.

- Ahmed, O., Husni, M.H.A, Anuar, A. & Hanafi, M. 2002, 'Effect of Residue Management Practices on Yield and Economic Viability of Malaysian Pineapple Production', *Journal of Sustainable Agricultura*, vol. 20, pp. 83-94.
- Almeida, M. 2004, *Un Enfoque Ambiental para el Cultivo de la Papa*, Optando por el título de Masterthesis, Universidad de Matanzas.
- Bioanéz, C. 1999, *Contaminación del Suelo: Estudio, Tratamiento y Gestión*, Madrid.
- Campitelli, P., Velasco, M. & Ceppi, S. 2003, 'Charge Development and Acid - Base Characteristics of Soli and Compost Humic Acids', *Journal of the Chilean Chemical Society*, vol. 48.
- Christopher, T. , *Humic Substances*, [Online], Available from:
<http://www.agri.upm.edu.my/jst/resources/as/om_humicsubs.html>.
- Douglas, J. 1998, *Conceptual Design of Chemical*.
- Faust, R. , *Humisolve-Usa Brand Humate - the Space Agesoil Treatment in Our Future*, [Online], Available from:
<http://www.humintech.com/001/industry/applications/other_applications.html>.
- Faust, R. , *Humic and Fulvic Acid*, [Online], Available from:
<<http://www.humintech.com/pdf/humicfulvicacids.pdf>>.
- Fernández, J. F., Giner, G. & Arciniega, L. 2004, 'Las Sustancias Húmicas: Incidencias en la Fertilidad de Los Cultivos', *Agrícola Vergel*, vol. 269.
- Guerrero, A. 2000, *El Suelo, Los Abonos y la Fertilización de Los Cultivos*, España.
- Hayes, M. H. B. 2006, 'Solvent Systems for the Isolation of Organic Components from Soils', *Soil Science Society of American Journal*, vol. 70, pp. 986-994.
- Ikan, R., P.Ioselis, Rubinsztain, Z., Aizenshtat, R. P., Anderson, L. L. & Ishiwatari, R. 2004, 'Carbohydrate Origin of Humic Substances', *Naturwissenschaften*, vol. 73.
- Inga, S. & F, A. 2003, *Contaminación del suelo. Ecología y Medio Ambiente*, Universidad de Liverpool.
- Karl-Heinz, H. & Vinzenz, B. , *Humic Acids As Object of Environmental Research*, [Online], Available from:
<http://www.humintech.com/001/articles/article_humicacids_as_object_of_environmental_research.html>.
- Kolonovav. , *Ácidos Húmicos: Origen y sus Beneficios*, [Online], Available from:
<<http://www.corpmisti.com.pe/novedades/ARTICULOACIDOHUMICOS2.htm>>.
- La Montagne, M. 2002, 'Evaluation of extraction and purification methods for obtaining PCR-amplifiable DNA from compost for microbial community analysis', *J. Microbiol Methods*, vol. 49.

- Logan, E. 2003, 'Complexation of Cu and Pb By Peat and Humic Acid', *The European Journal of Soil Science*, vol. 48.
- Méndez, J. , *Humus y Clasificación del Humus de Suelos*, [Online], Available from:
<<http://www.weblog'madrimasd.org/universo//dig.com>>.
- Montoneri, E. 2008, 'Humic acid - like matter isolated from green urban wastes. Part II: Performance in chemical and environmental technologies', *Bioresources*, vol. 3, pp. 217-233.
- Pedroso, I. 2007, *Propuesta de una tecnología de extracción de ácidos húmicos, para su uso como biofertilizante*, Tesis en opción al título de Máster en Contaminación Ambientalthesis, Universidad de Matanzas.
- Pinheiro, D. & Burba, P. , *Extraction Kinetics and Molecular Size Fractionation of Humic Substances From Two Brazilian Soils*, [Online].
- Ramos, R. 2000, *Aplicación de Sustancias Húmicas Comerciales Como Productos de Acción Bioestimulantes. Efectos Frente Al Estrés Salino*, Tesis en opción al grado de Doctor en Cienciasthesis, Universidad de Alicante.
- Rocha, J. C., Rosa, A. E. & Furlan, M. 1998, 'An Alternative Methodology for the Extraction of humic substances from organic soils', *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 9.
- Romera, P. M. P. , *Importancia de la Materia Orgánica en La Agricultura Ecológica*, [Online].
- Sachs, P. , *Humus: Still a Mystery?*, [Online], Available from:
<http://www.humintech.com/001/articles/article_humus_still_a_mystery.html>.
- Santi, L. P. 2000, 'Extraction and characterization of humic acid from plantation's solid organic waste composts', *Menara Perkebunan*, vol. 68, pp. 29-36.
- Scott, D., McKnight, D., Blunt-Harris, E., Kolesar, S. & Lovley, D. 1998, 'Quinone Moieties Act As Electron Acceptors in the Reduction of Humic Substances By Humics-Reducing Microorganisms', *Environmental Science and Technology*, vol. 32.
- Seider, W. D., Seader, J. D. & Lewin, D. R. 1999, *Process Desing Principles Synthesis, Analysis, and Evaluation*, New York.
- Senn, T. L. & Kingman, A. R. , *A Review of Humus and Humic Acids*, [Online], Available from:
<<http://www.unifiedsystems.com/humus.htm>>.
- Stevenson, F. J. 1997, *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*, New York.
- Susic, M. , *Structure and Origin of Humic Acids and Their Relationship to Kerogen, Bitumen, Petroleum and Coal*, [Online], Available from:
<<http://www.fortunecity.com/skycraper/solomon/1735/structurams/humicsms.htm>>.
- Ueda, M. 2006, 'Extraction of groundwater humic substances and characterization by synthetic resin', , vol. 12, pp. 31-39.

Weber, J. , *Definición de Materia Orgánica del Suelo*, [Online], Available from:
<<http://www.ar.wroc.pl>>.

Zanetti, M. 1994, 'Tratamiento de una Infección VIH con Ácido Húmico', in , Estados Unidos.