

Evaluación y análisis de cinéticas de agregación de los ácidos húmicos en presencia de Al^{3+} por espectroscopia UV-VIS

A. Villagrán-Manilla¹, E. D. Ibarra-Coria¹, M. E. Páez-Hernández¹, S. Nieto-Velázquez^{1*}

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca Tulancingo km. 4.5, Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo. C.P. 42184. México.

*Autor de correspondencia: nieto@uaeh.edu.mx.

RESUMEN

Los ácidos húmicos (AHs) son compuestos naturales que forman parte de la materia orgánica (MO) de suelo, agua y sedimentos, siendo los componentes principales y con gran complejidad estructural y variabilidad, debido a la gran cantidad de grupos funcionales característicos e importantes como son hidróxidos, carboxílicos y carbonilos (-OH, -COOH y -C=O). No obstante, como consecuencia de su polifuncionalidad presentan interesantes y útiles propiedades físicas, químicas y biológicas, lo cual ha hecho atractivo su estudio desde hace más de 200 años, sin embargo, continúa el interés por conocer y describir más precisa y detalladamente las interacciones químicas (complejación, oxido-reducción, adsorción-desorción, etc.) que presenta con iones o compuestos, evaluando la movilidad en ambientes naturales.

Es por todo lo anteriormente expuesto, que en este trabajo de investigación se plantea el estudio de agregación de los AHs en presencia de aluminio (Al^{3+}) mediante espectroscopia UV-VIS. Para ello se trabajó con tres AHs previamente caracterizados por diferentes métodos analíticos (Análisis Elemental (AE), espectroscopias: Ultravioleta-visible (UV-VIS) e Infrarrojo por Transformada de Fourier (IR-TF), porcentaje de cenizas, acidez total y cantidad de grupos: -COOH y -OH), obteniendo como resultado macromoléculas muy estables y poliácidas, como consecuencia presentan una gran capacidad de intercambio catiónico (CIC), lo cual favoreció las interacciones con Al^{3+} . Llevando a cabo el proceso de coagulación y favoreciendo dicho proceso a pH de 5, debido a la desprotonación e interacción de los grupos carboxílicos principalmente, permitiendo así que tales complejos AH-Al se aproximen formando aglomerados y coagulando \approx 98% de MO.

Palabras Clave: Ácido Húmico, Aluminio, Cinéticas, Agregación, Grupos funcionales.

1. INTRODUCCIÓN

El ácido húmico (AH) es uno de los componentes principales de las sustancias naturales, en específico de la MO, procedente de la biodegradación de plantas y animales muertos; que bajo la acción de factores edáficos, climáticos y biológicos dan lugar a la humificación [1-2]. Los AHs presentes en la solución del suelo o agua subterránea generan significativamente subproductos, proporcionando material precursor para una amplia variedad de compuestos altamente tóxicos con efectos nocivos para la salud humana, lo cual genera una gran preocupación por asegurar la calidad de un suelo o la calidad de agua [3].

Actualmente, las sales de aluminio se han utilizado ampliamente como coagulantes en el proceso de sedimentación para la eliminación de los AHs en términos de alto rendimiento y bajo costo. Durante las últimas décadas, se han planteado diversos mecanismos en la eliminación de partículas coloidales (partículas de AH) que pueden ser significativamente diferentes en relación con los parámetros fisicoquímicos involucrados en el proceso de tratamiento de agua. Muchos investigadores demostraron mecanismos de interacción de los AHs con Al^{3+} mediante la medición del cambio en turbidez, potencial zeta y la demanda química del oxígeno (DQO) en solución, antes y después de la coagulación a diferentes valores de pH. La teoría de los coloides era inaplicable a los AHs siendo una macromolécula formada por moléculas y grupos heterogéneos. Sin embargo, el factor clave y más importante en el proceso de coagulación son los valores de pH que afectan el equilibrio de las reacciones entre grupos funcionales orgánicos característicos, principalmente hidróxidos y carboxílicos (-OH y -COOH), y especies hidrolizadas del metal (Al^{3+}) [4-5].

Como es bien sabido, la carga del AH puede verse afectada fácilmente por el pH a través de la protonación y desprotonación de los grupos funcionales, lo que da como resultado en la diferencia de reactividad y enlaces característicos con coagulantes metálicos. A medida que avanzan las técnicas y métodos analíticos, se han aplicado diversas metodologías y enfoques de caracterización para comprender de una mejor manera el comportamiento de interacción entre el AH con diversos metales. No obstante, es necesario realizar más experimentación y recabar información para una buena selección y aplicación de nuevos procesos industriales y tecnologías involucradas en el tratamiento de un suelo o agua [3-6].

En este trabajo de investigación se utilizaron tres AHs (comercial y extraídos en el laboratorio de muestras de suelo) caracterizados [7-9], con la finalidad de correlacionar y comparar todos los resultados obtenidos incluyendo la evaluación de la metodología de coagulación que presentan estos ácidos por espectroscopia UV-VIS. Mediante soluciones de húmico, agregando un electrolito soporte (NaCl), en presencia del agente coagulante (Al^{3+}) y ajustando el pH = 5, llevándose a cabo la desprotonación e interacción de los grupos carboxílicos. Con la finalidad de contribuir a la comprensión del mecanismo de formación de agregados de coloides y su coagulación [6].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Obtención, extracción y caracterización de las muestras de AH

En la obtención y preparación de las muestras de suelo (≈ 1 kg de muestra) se realizó escarbando de 15-20 cm de profundidad de la capa arable (horizonte A), obtenidos de lugares no contaminados en el estado de Hidalgo (Atotonilco el Grande y Tulancingo de Bravo), son lugares boscosos con suelos que presentan una constante degradación y transformación de la biomasa vegetal y animal [10-11]. Las muestras se seleccionaron eliminando piedras y raíces, posteriormente se secaron a una temperatura de 60 °C (equipo LINDBERG, modelo GO1310A-1), se tamizaron hasta obtener un tamaño de partícula de 1.0 mm y se colocaron en recipientes completamente limpios y herméticos. En la extracción y purificación de los AHs se utilizó el método de Kononova (1982), con ciertas modificaciones, con respecto a la separación de los AHs por centrifugación [8-9]. Finalmente, se trabajó con tres AHs (AH-CH, AH-A y AH-T), un AH comercial CHEMAPEX (AH-CH) obtenido del carbón y dos AHs extraídos en el laboratorio. Una vez

obtenidos, identificados y caracterizados por diferentes técnicas y métodos analíticos como: AE (%C, %H, %N y por diferencia %O), espectroscopia UV-Vis (absorbancia, concentración, coeficiente de absorptividad molar, aromaticidad, peso molecular promedio y cociente E_4/E_6), titulaciones ácido/base (acidez total y cantidad de grupos: -COOH y -OH), espectroscopia de IR-TF (grupos funcionales principales: -COOH, -C=O, -OH, -CH₃, entre otros) y % de cenizas (cantidad de materia inorgánica) (reportado los resultados en otros trabajos de investigación) [7-9].

Análisis del efecto cinético de agregación de los AHs en presencia de Al³⁺

Se inició por preparar soluciones madre de 1000 mg/l de cada AH (10 mg de AH en 360 μ L de NaOH y se aforó con agua desionizada hasta 10 mL) [12], posteriormente, se realizaron curvas de calibración de cada uno de los húmicos a diferentes concentraciones (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 y 60 mg/l), analizando las soluciones por espectroscopia UV-Vis (equipo Perkin Elmer, modelo Lambda 40) mediante barridos de $\lambda = 200$ a 700 nm. Es importante mencionar que el parámetro principal es la $\lambda = 280$ nm, debido a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ de la mayoría de los grupos característicos y principales de la macromolécula del húmico.

En el proceso cinético de agregación se prepararon soluciones de 5 mL con una concentración de 50 mg/l de AH, agregando una concentración de 15 mM de NaCl como electrolito soporte y 3 mM de la sal del metal coagulante ($Al(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$), ajustando el pH a 5 y finalmente cada una de las muestras se filtraron utilizando filtros de 0.45 μ m, cabe mencionar que se preparó un blanco de cada húmico (AH con NaCl), al cual se calcularon propiedades espectroscópicas (absortividad molar (ϵ_{280}), % de aromaticidad, peso molecular promedio (P.M.) y cociente E_4/E_6), mediante la determinación del coeficiente de absorptividad molar (ϵ_{280}), a 280 nm utilizando la ecuación de Lambert-Beer:

$$\text{Absorbancia} = \epsilon c l \quad (\text{ec.1})$$

El Porcentaje de aromaticidad y el P.M. promedio se calcularon utilizando las siguientes ecuaciones correlacionadas con la absorptividad molar [13].

$$\text{Aromaticidad} = 0.05 \epsilon_{(280)} + 6.74 \quad (\text{ec. 2})$$

$$\text{P.M.} = 3.99 \epsilon_{(280)} + 490 \quad (\text{ec. 3})$$

Para el análisis de las muestras se realizó por espectroscopia UV-Vis a partir de barridos de $\lambda = 200$ a 700 nm midiendo los valores de absorbancia a $\lambda = 280$ nm principalmente. Entre cada lectura se dejaron estabilizar las muestras partiendo de 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min. Evaluando el efecto del tiempo de agregación de los húmicos mediante la presencia del metal coagulante Al³⁺.

3. RESULTADOS

El método de extracción utilizado (método de Kononova) resulto ser un tratamiento rápido, económico y eficiente comparado con otros métodos [1, 14], aunque sólo es recomendable para suelos con gran cantidad de materia orgánica y no mineralizados [14]. En lo que se refiere a la caracterización de los AHs resultaron ser ácidos estables y poliácidos con toda la correlación de resultados obtenidos por AE, %cenizas, UV-Vis y titulaciones ácido/base [7-9], como se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 1. Propiedades químicas de los AHs.

Parámetros	ÁCIDOS HÚMICOS		
	AH-CH	AH-A	AH-T
%C	33.67 _(3.14)	47.38 _(0.96)	32.31 _(2.77)
%H	2.69 _(3.59)	4.18 _(0.14)	2.31 _(4.10)
%N	0.60 _(0.96)	2.98 _(2.38)	0.28 _(6.19)
%O*	63.03 _(1.81)	45.46 _(1.16)	65.10 _(1.49)
%Cenizas	11.70 _(1.00)	6.09 _(1.34)	50.77 _(1.34)
$\epsilon_{(280)}/(L (mol\ de\ CO)^{-1}\ cm^{-1})$	1 409.00	1 158.01	1 237.51
% Aromaticidad	77.17	64.64	68.62
P.M.	6 110.32	5 110.44	5 427.67
E ₄ /E ₆	2.07	4.26	2.06
Acidez total (meq g ⁻¹)	8.00 _(4.06)	10.55 _(3.28)	5.58 _(2.96)
COOH (meq g ⁻¹)	3.33 _(1.36)	4.58 _(3.22)	1.88 _(13.24)
OH (meq g ⁻¹)	4.67 _(2.71)	5.97 _(6.24)	3.70 _(8.10)

- *%O calculado como la diferencia del 100%

- % DER entre paréntesis para un total de seis y tres análisis. Resultados que no reportan %DER ≤1

En lo que se refiere a la espectroscopia de IR-TF de los AHs (AH-CH, AH-A y AH-T) (Figura 1) revelan la presencia de bandas de absorción muy similares, independientemente de su fuente u origen natural, aunque con pequeñas diferencias de intensidad y desplazamientos. Esto permite proponer la presencia de los mismos grupos funcionales principales y más abundantes del tipo -OH, -COOH, -C=O, de alcoholes, fenoles, ésteres, cetona o amidas, aunque en diferente proporción.

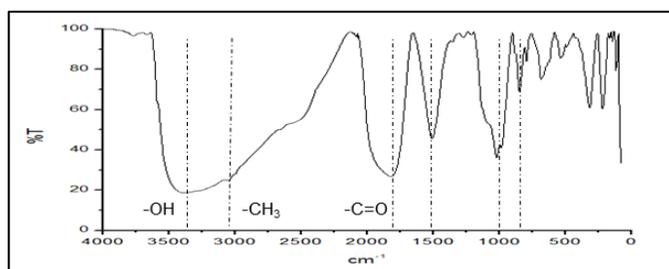


Figura 1. Espectro de IR-TF del AH-CH, analizado en pastilla con 2.0 mg de muestra en 200 mg de KBr [7]

Antes de iniciar el proceso de coagulación se obtuvieron los espectros de los AHs, así como se presentan los espectros del AH-CH a diferentes concentraciones (Figura 2), obteniendo las absorbancias a $\lambda = 280\ nm$ y posteriormente, se realizó la curva de calibración (Figura 3).

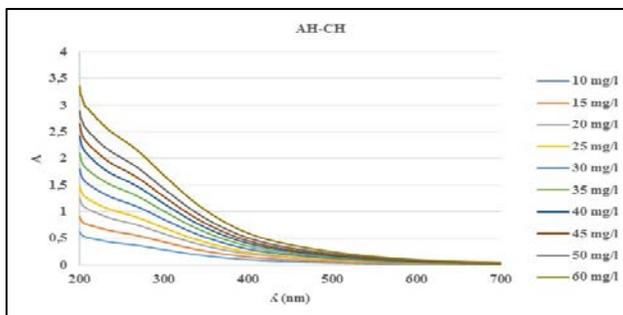


Figura 2. Espectros AH-CH a 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 y 60 mg/l, de $\lambda = 200$ a 700 nm

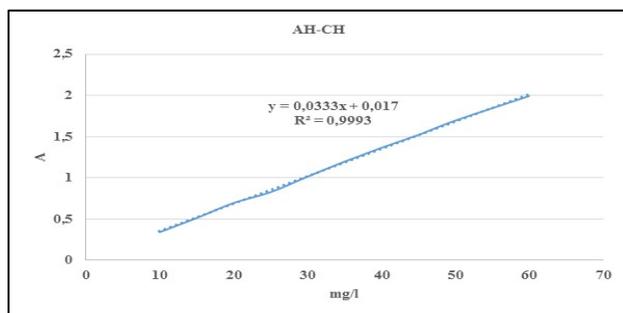


Figura 3. Curva de calibración del AH-CH a $\lambda = 280$ nm

Se prosiguió a las cinéticas de agregación de los AHs en presencia del coagulante Al^{3+} , ajustando el pH a 5 y llevándose a cabo la desprotonación e interacción de los ácidos carboxílicos (-COOH) como grupos abundantes y principales de los AHs. En las siguientes figuras se presentan las interacciones AH-Al y estabilidad de las cargas negativas de la macromolécula.

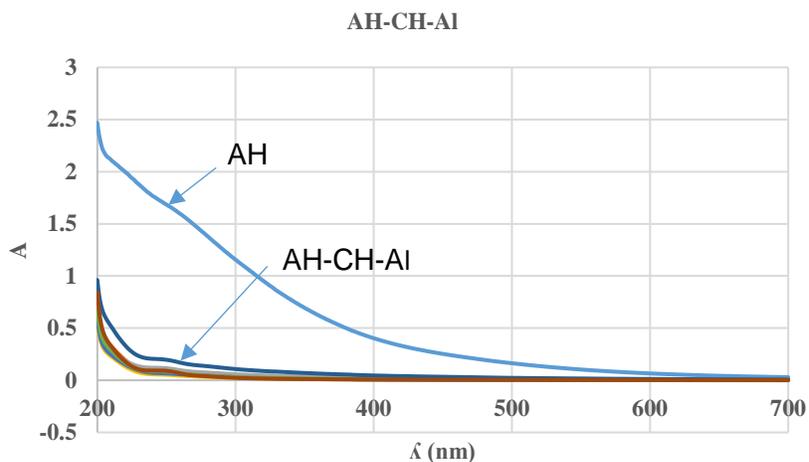


Figura 4. Espectros AH-CH en presencia de Al^{3+} , realizando barridos de $\lambda = 200$ a 700 nm

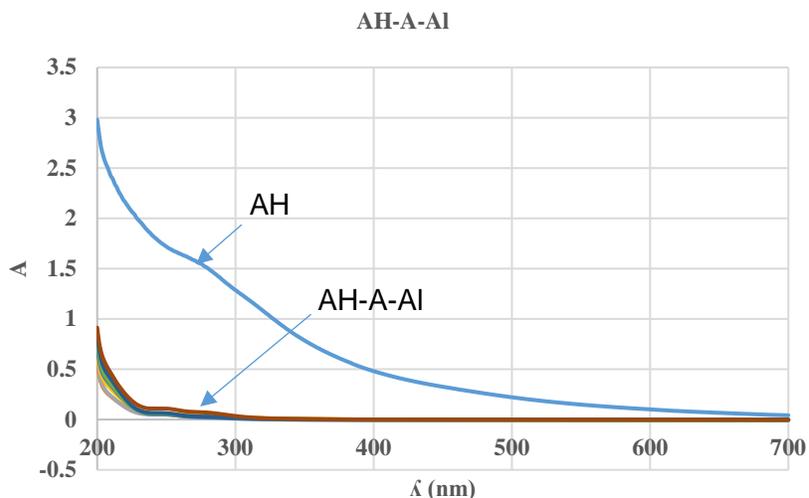


Figura 5. Espectros **AH-A** en presencia de Al^{3+} , realizando barridos de $\lambda = 200$ a 700 nm

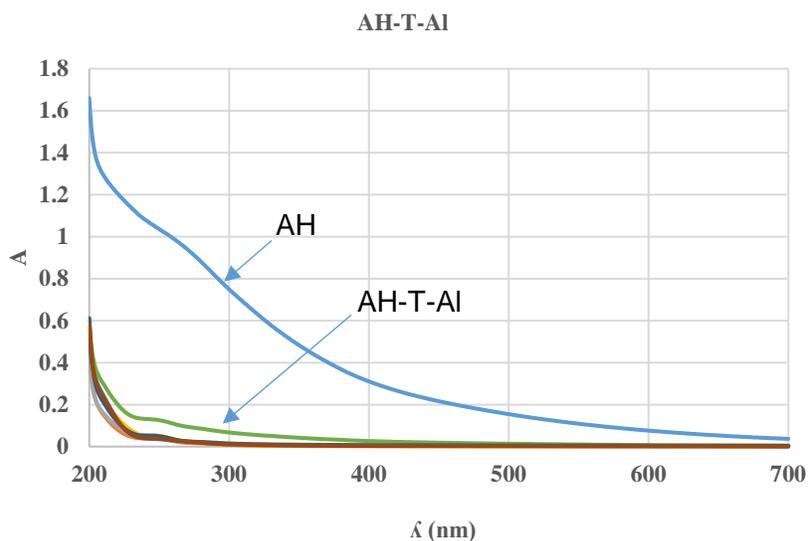


Figura 6. Espectros **AH-T** en presencia de Al^{3+} , realizando barridos de $\lambda = 200$ a 700 nm

Se presentaron todas las figuras del proceso de aglomeración de los AHs en presencia del metal para observar las interacciones (AH-Metal) de una forma cualitativa y corroborar con los resultados obtenidos, tal y como se presentan en la Tabla 2. Como ya se mencionó, las muestras se analizaron cada 10 min durante un período de 1 h, sin embargo, al observar la rápida reacción y estabilidad de la macromolécula del húmico se incluyó otro tiempo que fue a 5 min.

Tabla 2. Absorbancias ($\lambda = 280 \text{ nm}$) y concentraciones (mg/l) de los AHs-AI a diferentes tiempos (5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min)

t (min)	AH-CH-AI		AH-A-AI		AH-T-AI	
	A $\lambda(280)$	mg/l	A $\lambda(280)$	mg/l	A $\lambda(280)$	mg/l
0	1.3786	40.8903	1.5038	36.6660	0.8802	36.1621
5	0.0585	1.2459	0.0333	-0.5614	0.0156	0.1378
10	0.0733	1.6917	0.0188	-0.9289	0.0189	0.2745
20	0.0311	0.4230	0.0407	-0.3759	0.0203	0.3325
30	0.0432	0.7876	0.0232	-0.8165	0.0188	0.2728
40	0.0432	0.7881	0.0300	-0.6463	0.0854	3.0449
50	0.1340	3.5145	0.0277	-0.7034	0.0218	0.3969
60	0.0377	0.6215	0.0687	0.3339	0.0184	0.2536
x̄	0.0602	1.2961	0.0346	-0.5284	0.0285	0.6733
s		0.9867		0.4195		0.9710
%DER		76.13		-79.40		144.21

- (x̄) promedio, (s) desviación estándar

- (%DER) desviación estándar relativa (x̄, s y %DER obtenidos de 5-60 min)

Sin embargo, al analizar los resultados podemos observar como la interacción del metal con el húmico es prácticamente en segundos, lo cual muestra un proceso no limitado por la cinética a pH de 5, coagulando $\approx 98\%$ de la materia orgánica. Es importante mencionar que con los resultados estadísticos del %DER (Tabla 2) son valores demasiado elevados, no obstante, nos refleja una constante inestabilidad del AH con Al^{3+} respecto al tiempo. Se calculó nuevamente la absorptividad molar (ec. 1), porcentaje de aromaticidad (ec. 2) y P.M. promedio (ec. 3) en las muestras blanco en ausencia del metal a partir de la absorbancia a una $\lambda = 280 \text{ nm}$, presentando los resultados en la tabla 3 y observando cómo estos parámetros coinciden con los presentados en la tabla 1, es decir, el AH-CH nuevamente nos muestra mayor P.M. promedio y porcentaje de aromaticidad en comparación con los otros dos AHs (AH-A y AH-T).

Tabla 3. Parámetros espectroscópicos de los AHs.

AHs	mol/l	$\epsilon_{\lambda(280)}$	%Aromaticidad	P.M.	E_4/E_6
AH-CH	0.001429	1042	58.84	4617.58	5.82
AH-A	0.001974	713	42.39	3334.87	5.02
AH-T	0.001350	653	39.39	3095.47	4.12

En la tabla anterior se incluye el cociente E_4/E_6 , este parámetro nos indica el grado de aromaticidad y humificación, siempre y cuando se obtengan valores menores a cinco (< 5), sin embargo, los valores reportados son mayores a cinco y del AH-T aumento su valor al doble, lo cual nos está indicando lo contrario, es decir, son húmicos en los cuales predominan las cadenas alifáticas y grupos que resultan ser lábiles en ciertos procesos físicos. Esto se debe a la concentración (15 mM) añadida de NaCl como un electrolito soporte, observando reacciones como hidrolisis alcalina y modificando la estructura del húmico, y como resultado obteniendo valores mayores del cociente E_4/E_6 comparados con los valores reportados en la Tabla 1.

4. CONCLUSIONES

Este estudio proporciona un camino prometedor para el análisis y la comprensión de la prioridad de los grupos funcionales (-OH, -COOH y -C=O) en la interacción entre las materias orgánicas y los coagulantes metálicos a un pH de 5.

Se trabajó con AHs estables y poliácidos, como consecuencia tienen una gran CIC, lo cual favoreció las interacciones moleculares con Al^{3+} , llevándose a cabo el proceso de coagulación y favoreciendo dicho proceso a pH de 5 por la desprotonación de los grupos carboxílicos, provocando la disminución de la carga neta negativa en la macromolécula del húmico y permitiendo así la formación de complejos, los cuales se aproximan e interaccionan a través de enlaces puente de hidrógeno formando los agregados y precipitando.

AGRADECIMIENTOS

Silvia Nieto Velázquez agradece el financiamiento PROMEP con no. de oficio de liberación: DSA/103.5/14/10566.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. M. Kononova. *Materia Orgánica del Suelo*, 1ra ed., Oikos-tau, Barcelona, España. (1982) 63-105.
- [2] F. J. Stevenson. *Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reactions*. 2nd ed., Wiley Interscience, New York, NY. (1994).
- [3] M. A. Watson, A. Tubi'c, J. Agbaba, J. Niki'c, S. Maleti'c, J. Molnar Jazi'c, B. Dalmacija. *J. Hazardous Materials*. 312 (2016) 150-158.
- [4] P. Jin, J. Song, L. Yang, X. Jin, X. C. Wang. *Environmental Pollution*. 233 (2018) 290-298.
- [5] P. Jin, J. Song, X. C. Wang, X. Jin. *J. Environmental Science*. 64 (2018) 181-189.
- [6] N. Kloster, M. Brigante, G. Zanini, M. Avena. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 427 (2013) 76-82.
- [7] S. Nieto-Velázquez. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México. (2010).
- [8] K. Carpio-Domínguez. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México. (2017).
- [9] S. Nieto-Velázquez. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*. 3 (2017) 154-162.
- [10] H. L. Bohn, B. L. McNeal, G. A. O'connor. *Química del suelo*. 1ª ed., Limusa, México, D.F. (1993).
- [11] D. Ortega-Torres. *Química de suelos*. Universidad Autónoma de Chapingo. Texcoco, México. (1981).
- [12] M. L. Pacheco. Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias, Universidad de Masaryk, República Checa. (2002).
- [13] Y. P. Chin, G. Alken, E. O. Loughlin. *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 1853-1858.
- [14] T. J. Licona-Sánchez. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México. (2007).