

EVALUACIÓN DE UNA METODOLOGÍA DE COAGULACIÓN: ÁCIDO HÚMICO-ARSÉNICO EN PRESENCIA DE Fe^{3+} POR POTENCIAL ZETA

S. Nieto-Velázquez^{1,*}, D. Torres Ortiz¹, M. E. Páez-Hernández¹

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

En la materia orgánica del suelo (MOS) encontramos a los ácidos húmicos (AHs), son polímeros naturales altamente reactivos con gran complejidad estructural y variabilidad. Debido a 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, su origen y estructura aún no han sido esclarecidos totalmente, por lo cual, continúa el interés por conocer y describir más precisa y detalladamente sus propiedades termodinámicas y fisicoquímicas.

Es por todo lo anteriormente expuesto, que en este trabajo de investigación se plantea el estudio sistemático y formal de una metodología de coagulación de los AHs (comercial y extraído en el laboratorio) con una concentración de 50 mg/L, con 0.5 y 1.0 mg/L de As y con diferentes concentraciones de la sal de Fe^{3+} (1, 2 y 3 mM) e intervalos de pH (5 y 7), mediante potencial zeta. Con estas condiciones se evidenció que existe una rápida interacción de los AHs con Fe^{3+} , incrementando la coagulación al aumentar la concentración del metal y a un pH mayor de 4, debido a la desprotonación de los grupos carboxílicos (-COOH) principalmente, que bajo estas condiciones pueden coordinarse, reduciendo la carga neta negativa y permitiendo así que tales complejos se aproximen entre sí e interactúen a través de puentes de hidrógeno. Todo con la finalidad de contribuir a la comprensión de los mecanismos de movilidad de iones en sistemas ambientales.

Palabras Clave: Ácidos Húmicos, Arsénico, Hierro, Coagulación, Potencial Zeta.

1. INTRODUCCIÓN

La MOS presenta, en sí misma, un sistema complejo y dinámico; complejo, debido a la enorme diversidad de sus constituyentes, y dinámico ya que está en continua evolución. La fuente de la MOS será la totalidad de los compuestos de origen orgánico, restos de vegetales mayoritariamente, de animales y de microorganismos que, bajo la acción de factores edáficos, climáticos y biológicos, son sometidos a un constante proceso de transformación y/o degradación hasta llegar a la mineralización [1]. Dando lugar a la humificación, el cual es un proceso evolutivo que consiste en la modificación de tejidos originales y de la síntesis de los organismos del suelo en compuestos poliméricos hasta obtener compuestos más simples (monosacáridos, aminoácidos, fenoles, quinonas, amidas y aminas, principalmente), que interactúan nuevamente produciendo un conjunto de compuestos estables de color oscuro o negruzco, amorfos y coloidales, conocidos con el nombre de humus (fracción humificada).

Si hubiera que definir compuestos más concretos del humus hablaríamos de las sustancias húmicas (SHs) [2]. Las SHs están formadas por huminas (Hs), ácidos fúlvicos (AFs) y ácidos húmicos (AHs), que logran extraerse de forma separada de acuerdo a la solubilidad que presentan en diferentes disolventes [3-4].

Sin embargo, en este trabajo de investigación nos enfocamos a la evaluación de una metodología de coagulación de los AHs por ser los componentes principales y más abundantes de la MOS, por presentar mayor estabilidad en su estructura química comparados con los AFs y por poseer una gran cantidad y variedad de grupos funcionales característicos, principalmente hidróxidos y carboxílicos (-OH y -COOH) [5-6]. Por otro lado, es importante mencionar que se encuentra poca literatura enfocada a las interacciones entre la materia orgánica (MO), más específico los AHs y el As (metaloides altamente tóxicos), sobre todo en sistemas ambientales como es el caso del tratamiento de agua potable, que ha causado gran problemática en el crecimiento microbiológico en las redes de distribución. Se sabe que la MO juega un papel crítico en la formación de subproductos de desinfección, proporcionando material precursor para una amplia variedad de compuestos altamente tóxicos, también puede afectar de varias maneras la movilidad de otros componentes, como en este caso el As lo que hace que las interacciones entre la MO y este metaloide sea un tema de interés para la investigación, no obstante varios autores han investigado los efectos de los AHs en la adsorción, especiación y movilidad, sin embargo, es necesario realizar más experimentación para obtener información como factor clave en la selección de nuevos procesos industriales y tecnologías [7].

La MO y el As, debido a sus efectos nocivos sobre la calidad del agua y la salud humana necesitan ser eliminados en el tratamiento de agua potable, mediante el cual se aplican comúnmente procesos convencionales como la coagulación y la floculación. Siguiendo con estos procesos, se trabajó con dos AHs (comercial y extraído en el laboratorio de una muestra de suelo) previamente caracterizados [8], con la finalidad de correlacionar y comparar los resultados que se han obtenido al realizar la evaluación de la metodología de coagulación que presentan los AHs a una concentración de 50 mg/l, agregando un electrolito soporte como es el NaCl, posteriormente se añadió As evaluando dos concentraciones de 0.5 y 1.0 mg/l y en presencia de Fe^{3+} a diferentes concentraciones (1, 2 y 3 mM) e intervalos de pH (5 y 7) y obteniendo su efecto de interacción mediante un equipo de potencial zeta para contribuir a la comprensión del mecanismo de formación de agregados y coagulación en los sistemas ambientales [7, 9].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el proceso de coagulación, se utilizó un ácido húmico comercial CHEMAPEX (AH-CH) obtenido del carbón y debido a su alta pureza (11.7 % de cenizas) se trabajó con este ácido para desarrollar inicialmente toda la metodología, posteriormente se analizó un ácido húmico extraído del suelo de Atotonilco (AH-A) Hidalgo, siendo un lugar no contaminado y boscoso con una constante degradación y transformación de la biomasa vegetal y animal. Los experimentos se realizaron en un equipo de potencial zeta, Malvern modelo Zetasizer nano series [9].

Metodología de coagulación de los AHs-As en presencia de Fe³⁺

Preparación de soluciones madre:

Para llevar a cabo el proceso coagulación de los AHs (AH-CH y AH-A) en presencia de As y al interaccionar con Fe³⁺, se inició por preparar las soluciones madre de 1000 mg/L de cada uno de los AHs [10], 100 mM de NaCl como electrolito soporte, 1.0 mM del óxido de As (As₂O₃) y 10 mM de la sal de FeCl₃.

Proceso de coagulación:

Se realizaron tres tipos de experimentos para poder valor y analizar de forma adecuada que pasa con los AHs con electrolito soporte, después añadiendo cierta cantidad de As (0.5 y 1.0 mg/l) o de Fe³⁺ (1, 2 y 3 mM) y finalmente analizando el sistema completo: AH, electrolito soporte (NaCl), As y Fe³⁺, como a continuación se describe:

Experimento 1: se prepararon tres soluciones, la primera solución contenía una concentración de 50 mg/L de AH y 15 mM de NaCl como electrolito soporte, con las otras dos soluciones contenían la misma concentración de húmico y electrolito soporte, pero se evaluaron dos concentraciones diferentes del óxido de As (As₂O₃) a 0.5 y 1.0 mg/L.

Experimento 2: se prepararon cuatro soluciones, la primera solución contenía una concentración de 50 mg/L de AH y 15 mM de NaCl como electrolito soporte, con las otras tres soluciones contenían la misma concentración de húmico y electrolito soporte, pero se evaluaron diferentes concentraciones de la sal del metal trivalente (Fe³⁺) a 1, 2 y 3 mM.

Experimento 3: se prepararon cuatro soluciones, la primera solución contenía una concentración de 50 mg/L de AH y 15 mM de NaCl como electrolito soporte, con las otras tres soluciones contenían la misma concentración de húmico, electrolito soporte, 0.5 mg/L de As y se fue modificando la concentración de la sal del metal trivalente (Fe³⁺) a 1, 2 y 3 mM.

Cabe mencionar que todas las soluciones se juntaron a un pH de 5 y posteriormente se realizó el mismo procedimiento descrito, pero ahora ajustando las soluciones a pH de 7, para cada uno de los AHs (AH-CH y AH-A), por otro lado, también es importante mencionar que todas las soluciones se dejaron en reposo aproximadamente 16 h y se determinó el potencial zeta (ζ), con la finalidad de observar el proceso de coagulación y verlo reflejado en los valores obtenidos.

4. RESULTADOS

Como se mencionó anteriormente, se trabajó con dos AHs ya bien identificados y caracterizados por diferentes técnicas y métodos analíticos como: AE, UV/Vis, titulaciones ácido/base e IRTF (reportados en otros trabajos de investigación) [8]. Sin embargo, a continuación, se presenta una tabla con los resultados obtenidos en la caracterización de los AHs (AH-CH y AH-A).

De esta forma se puede mencionar que el AH-CH presenta mayor peso molecular promedio, aromaticidad y grado de humidificación, sin embargo, el AH-A tiene mayor grado de acidez, es decir, mayor cantidad de grupos carboxílicos e hidróxidos fenólicos (-COOH y -OH), tomado en cuenta todos los resultados obtenidos por AE, UV/Vis, titulaciones ácido/base e IRTF.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los AHs en estudio.

Parámetros	ÁCIDOS HÚMICOS	
	AH-CH	AH-A
H/C	0.95	1.05
O/C	1.39	0.68
C:H:N:O	66:63:1:92	19:20:1:13
%Cenizas	11.70 (1.00)	6.09 (1.34)
$\epsilon_{(280)}/(L \text{ (mol de CO)}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	1 409.00	1 158.01
%Aromaticidad	77.17	64.64
P.M.	6 110.32	5 110.44
E ₄ /E ₆	2.07	4.26
Acidez Total (meq g ⁻¹)	8.00 (4.06)	10.55 (3.28)
COOH (meq g ⁻¹)	3.33 (1.36)	4.58 (3.22)
OH (meq g ⁻¹)	4.67 (2.71)	5.97 (6.24)

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

Estudio de la metodología de coagulación de los AHs-As en presencia de Fe³⁺

En el primer experimento de la interacción de los AHs con As (AH-As) no se presentaron cambios significativos en los valores del ζ , como se observa en la Figura 1, sin embargo, al aumentar la concentración del óxido de As (As₂O₃) los valores del ζ de ambos AHs a pH 5 y 7 se van acercando comparándolos con los resultados iniciales donde solo tenemos húmico con el electrolito soporte (NaCl). Se pensaría que tenemos una mínima interacción del As con los grupos funcionales característicos y más abundantes: -COOH y -OH.

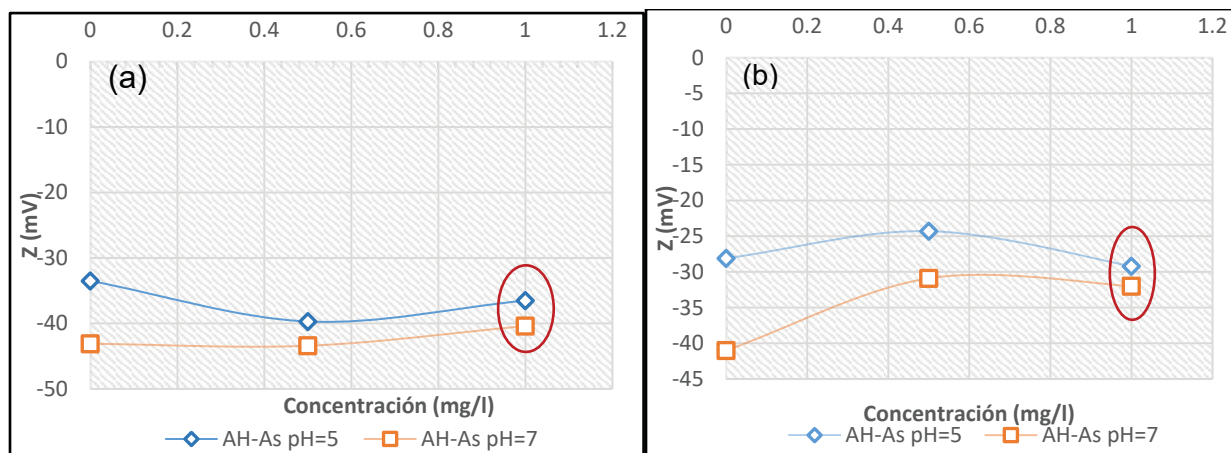


Figura 1. Efecto de la concentración de As en el ζ del: (a) AH-CH y (b) AH-A a pH = 5 y 7.

Por otra parte, la literatura nos presenta la facilidad con que se constituyen enlaces As-C, lo que ha dado origen a una enorme cantidad de compuestos organoarsenicales, siendo uno de los elementos que más fácilmente se biometila [11]. Aunado a esto podemos pensar que tenemos una interacción molecular del As con el AH independientemente de la forma en que se encuentre (H₃AsO₃ o H₂AsO₃⁻) en ese intervalo de pH de 5 a 7.

El efecto positivo sobre el ζ (cuando el potencial se vuelve menos negativo) debido la presencia del metal (contra-ion), se explica por la reducción de la carga del AH que se unen a los grupos carboxílicos y/o fenólicos negativamente cargados. La magnitud de esta

diferencia, puede relacionarse también con la afinidad entre la macromolécula y los iones metálicos, en este caso con el Fe^{3+} , quien presenta una mayor interacción con los grupos carboxílicos ($-\text{COO}^-$) tal y como lo marca la literatura [9]. Así, es posible ver que los cambios en el valor del ζ no sólo son el efecto del cambio en la fuerza iónica de la disolución y, por tanto, de la compresión de la doble capa que rodea a la macromolécula, sino una medida de la atracción entre AHs y diferentes compuestos iónicos.

Debido a la mínima influencia que tiene la sal de Na^+ en la potencial zeta del AH, y con la finalidad de aumentar la conductividad eléctrica de la disolución, a los posteriores análisis se realizaron añadiendo una concentración 15 mM de NaCl como electrolito soporte. Así, se evaluó bajo estas condiciones el efecto del incremento de la concentración del Fe^{3+} a 1, 2 y 3 mM, a valores de pH 5 y 7 (16 h de reacción). Los resultados se observan en las Figura 2.

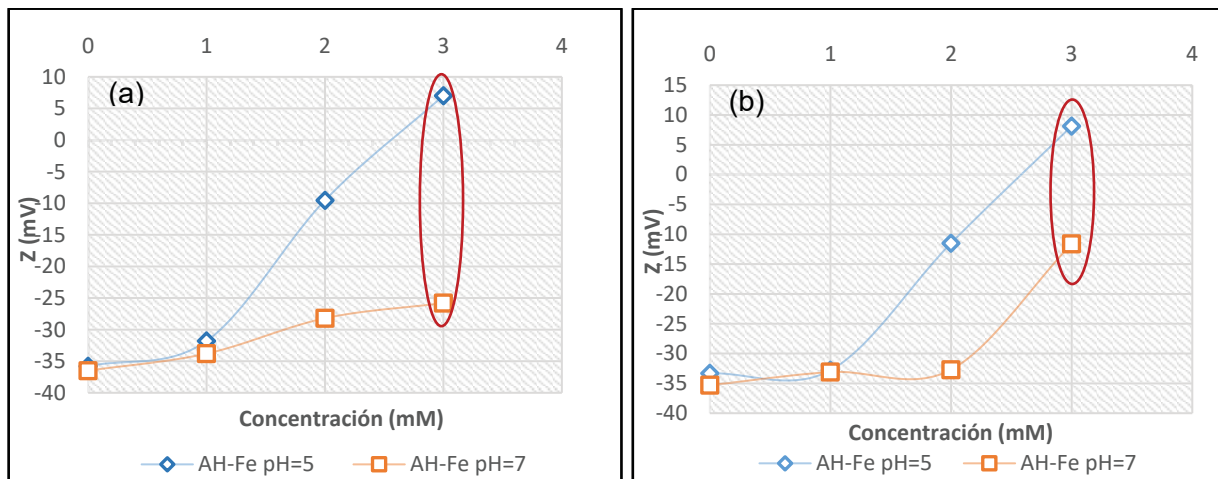


Figura 2. Efecto de la concentración de Fe^{3+} en el ζ del: (a) AH-CH y (b) AH-A a pH = 5 y 7

A continuación, se presenta la metodología completa del AH con electrolito soporte (NaCl), añadiendo 0.5 mg/l de As y en presencia de Fe^{3+} (Figura 3):

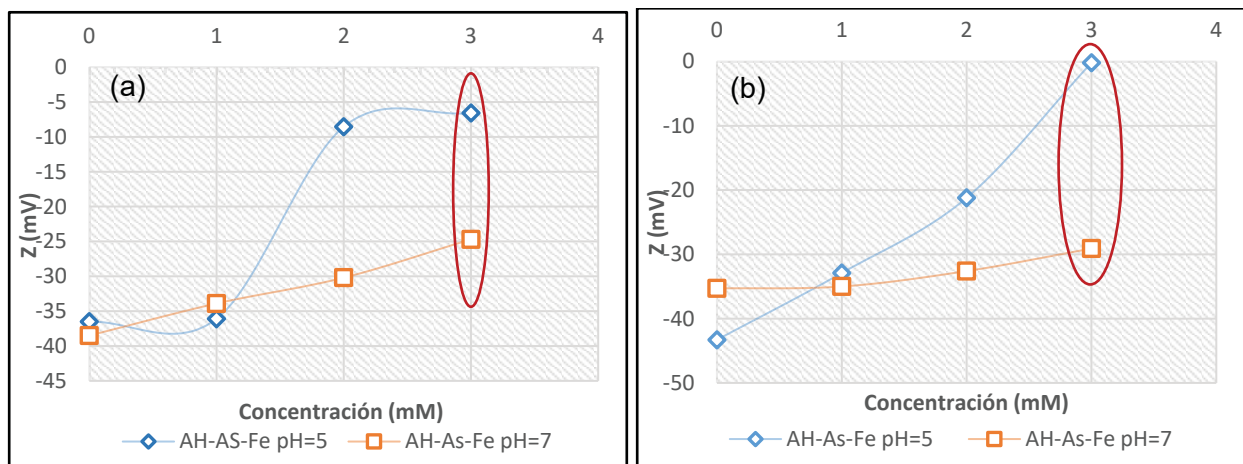


Figura 3. Efecto de la concentración de As y Fe^{3+} en el ζ del: (a) AH-CH y (b) AH-A a pH = 5 y 7

El estudio completo nos presenta como el efecto de variación de la concentración (1, 2 y 3 mM) de la sal de Fe^{3+} a pH de 5 y 7 mostró que la interacción es mayor a pH de 5. Así, como se presenta en la Tabla 1, los valores promedio obtenidos del ζ del AH-CH y AH-A en ausencia de As y Fe^{3+} y en la Tabla 2 se presentan los valores promedio de los mismos AHs en presencia de As y Fe^{3+} , y podemos observar como los resultados se vuelven menos negativos o positivos al ir aumentando la concentración del metal.

Tabla 1. Determinación del ζ de los AHs (AH-CH y AH-A) a pH = 5 y 7

Muestra	Potencial Zeta (ζ)	
	pH = 5	pH = 7
AH-CH	-37.2 (2.66)	-39.7 (4.27)
AH-A	-33.3 (3.74)	-35.6 (1.19)

(en paréntesis %DSR de dos análisis)

Tabla 2. Determinación del ζ de los AHs con As (0.5 mg/l) y Fe^{3+} (1, 2 y 3 mM) a pH = 5 y 7

Muestras	Potencial Zeta (ζ)		
	pH = 5		
	1mM	2mM	3mM
AH-CH-Fe	-36.1 (10.90)	-8.55 (7.30)	-6.58*
AH-A-Fe	-32.9 (5.37)	-21.2 (13.70)	-0.18*
Muestras	pH = 7		
	1mM	2mM	3mM
	AH-CH-Fe	-33.9 (1.68)	-30.2 (4.32)
AH-A-Fe	-35.0 (6.78)	-32.6 (3.23)	-29.1 (2.97)

(en paréntesis %DSR de tres análisis)

* Presentan valores de %DSR mayores de 20%

Se observa como el ζ se vuelve menos negativo cuando AH interacciona con Fe^{3+} formando los agregados y finalmente llevándose a cabo el proceso de coagulación al aumentar la concentración del metal y a un pH de 5, atribuyendo la interacción a los grupos carboxílicos (-COOH) principalmente (Tabla 2).

4. CONCLUSIONES

Se trabajó con AHs (AH-CH y AH-A) muy estables y poliácidos, como consecuencia tienen una gran capacidad de intercambio catiónico, lo cual favoreció las interacciones con Fe^{3+} al aumentar la concentración del metal, llevándose a cabo el proceso de coagulación y favoreciendo dicho proceso a pH de 5, provocando la disminución de la carga neta negativa de la macromolécula, permitiendo así que tales complejos se aproximen e interaccionen a través de enlaces de puente de hidrógeno formándose agregados o aglomerados.

Por otro lado, es importante resaltar que el As forma interacciones (fuerzas de Van der Waals) con los grupos metilo de los AHs (AH-As) y estos dos componentes coagulan con Fe^{3+} [12].

AGRADECIMIENTOS

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

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Labrador-Moreno, A. Guiberteau-Cabanillas, L. López-Benitez, J. L. Reyes-Pablos. Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación. 3(93) (1993) 1-44.
- [2] M. M. Kononova. *Materia Orgánica del Suelo*, 1ra ed., Oikos-tau, Barcelona, España. (1982) 63-105.
- [3] G. Davies, E.A. Ghabbour, C. Steelink. *Chemical Education*. 78(12) (2001) 1609-1614.
- [4] R. S. Swift. *Organic matter characterization*. (chap 35), *chemical methods*. (1996) 1018-1020.
- [5] F. J. Stevenson. *Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reactions*. 2nd ed., Willey Interscience, New York, NY. (1994).
- [6] C. Plaza, G. Brunetti, N. Senesi, A. Polo. *Environ. Sci. Technol.* 3(40) (2006) 917-923.
- [7] 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.
- [8] S. Nieto-Velázquez. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México. (2010).
- [9] N. Kloster, M. Brigante, G. Zanini, M. Avena. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 427 (2013) 76-82.
- [10] M.L. Pacheco. Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias, Universidad de Masaryk, República Checa. (2002).
- [11] E. Moreno-Jiménez, J. M. Peñalosa, R. Manzano, R. O. Carpena-Ruiz, R. Gamarra y E. Esteban. *Hazardous Materials*. 162 (2009) 854-859.
- [12] A. Saldaña-Robles, N. Saldaña-Robles, A. L. Saldaña-Robles, C. Damián-Ascencio, V. H. Rangel-Hernández, R. Guerra-Sánchez. *J. Cleaner Production*. 159 (2017) 425-431.