

Evaluación espectroscópica del proceso de coagulación de los ácidos húmicos en presencia de Fe³⁺

Spectroscopic evaluation of the coagulation process of humic acids in the presence of Fe³⁺

A. L. Arriaga-Trejo , E. Contreras-López , L. G. González-Olivares , A. Castañeda-Ovando 
S. Nieto-Velázquez *

Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

Resumen

Los ácidos húmicos (AHs) son los componentes principales y más abundantes de la materia orgánica (MO). En este estudio se realizó una evaluación de AHs mediante parámetros espectroscópicos, posteriormente a un proceso de aglomeración, coagulación y microfiltración en presencia de hierro (Fe³⁺) como agente coagulante y mediante la cuantificación por el método de calibración. También se analizó fisicoquímicamente el comportamiento de la macromolécula de húmico en presencia del metal, ajustando el pH a 5, condición a la que se lleva a cabo la deprotonación de los grupos carboxílicos (-COOH), estabilizando las cargas negativas con una concentración mínima pero efectiva de la sal de Fe³⁺ (3 mM). Mediante este proceso se logró eliminar un promedio del 96% de AH como MO en solución. Las cinéticas del proceso de interacción AH-Fe se desarrollaron en tiempos cortos, menores a los 5 min. No obstante, los espectros presentan una gran similitud en relación con las absorbancias, sin embargo, es recomendable llevar a cabo la microfiltración en los primeros 30 min de reacción.

Palabras Clave: ácidos húmicos, interacción con hierro, coagulación.

Abstract

Humic acids (HAs) are the main and most abundant components of organic matter (OM), they were evaluated by spectroscopic parameters, after a process of agglomeration, coagulation and microfiltration in the presence of iron (Fe³⁺) as a coagulant agent and by means of quantification with the calibration method. Additionally, the behavior of humic macromolecule in presence of metal was analyzed physicochemically and adjusting the pH to 5 to favour the deprotonation of the carboxylic groups (-COOH), stabilizing the negative charges with a minimum but effective Fe³⁺ salt (3 mM) concentration. Managing to eliminate an average of 96% the HA as OM in solution. The kinetics of HA-Fe interaction process were very short, less than 5 min. The spectra show a great similarity in relation to the absorbances, however, it is recommended to carry out the microfiltration in the first 30 min of reaction.

Keywords: humic acids, iron interaction, coagulation.

1. Introducción

El agua destinada a los alimentos (para riego de cultivos, tanques con agua de consumo animal o tanques con animales acuáticos, etc.), puede contener una gran variedad y cantidad de impurezas que pueden ser solubles e insolubles, dentro de las partículas insolubles se encuentran los coloides, las sustancias húmicas (SHs) y en general los microorganismos (Barrenechea, 2004a). Enfocando a las SHs (húminas, ácidos

fúlvicos y ácidos húmicos), que están compuestas por moléculas aromáticas de alto peso molecular, presentando características polianiónicas en soluciones alcalinas y en específico analizando a los ácidos húmicos (AHs) (Almendros, 2008), cuando presentan una carga negativa aproximadamente a un pH > 4, debido principalmente a la desprotonación de los ácidos carboxílicos (-COOH) (Gomes *et al.*, 2016), que impide que las partículas se aproximen unas con otras y que las lleve a permanecer en un medio que favorece su estabilidad, para

*Autor para la correspondencia: nieto@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: ar378035@uaeh.edu.mx (Ana Lidia Arriaga-Trejo), elizac@uaeh.edu.mx (Elizabeth Contreras-López), lgonzalez@uaeh.edu.mx (Luis Guillermo González-Olivares), ovando@uaeh.edu.mx (Araceli Castañeda-Ovando), nieto@uaeh.edu.mx (Silvia Nieto-Velázquez).

que estas impurezas solubles puedan ser removidas es preciso alterar algunas características del agua, a través del proceso de aglomeración, coagulación, precipitación y microfiltración.

La coagulación se lleva a cabo con una sal de hierro mediante dos fenómenos característicos, el primero es esencialmente químico, que consiste en las reacciones del coagulante (sal de hierro) y la formación de especies hidrolizadas con carga positiva. Este proceso depende de la concentración del coagulante y el pH final de la solución, el segundo es fundamentalmente físico, consiste en el transporte de especies hidrolizadas para que se realice el contacto con las impurezas del agua (Figura 1). Este proceso es muy rápido, toma desde décimas de segundo de acuerdo con las demás características del agua: pH, temperatura, cantidad de partículas, etcétera. La remoción de las partículas coloidales de AH está relacionada estrictamente con una adecuada coagulación, pues de ella depende la eficiencia de las siguientes etapas: aglomeración, floculación, precipitación y microfiltración. El proceso de coagulación se encuentra fundamentalmente en función de las características del agua y de las partículas presentes, las mismas que describen los parámetros fisicoquímicos como el pH, color, turbiedad, temperatura, movilidad electroforética, fuerza iónica, sólidos totales disueltos, tamaño y distribución de tamaños de las partículas en estado coloidal y en suspensión, entre otros (Barrenechea, 2004b; Pengkang, *et al.*, 2018a). La calidad del agua es de suma importancia, desde el color o la turbiedad, sin tomar en cuenta los restantes parámetros de calidad, este tipo de agua es candidata a flocular, precipitar y filtrar los sólidos.

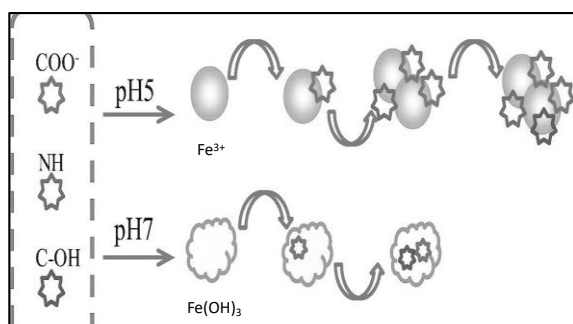


Figura 1: Proceso de interacción del AH-Fe en función del pH (Pengkang, *et al.*, 2018b).

Es importante mencionar que a los AHs se les cataloga como coloides termodinámicamente inestables y se denominan irreversibles, que están sujetos a la coagulación, por otro lado, los húmicos son compuestos que coagulan rápidamente (Kucerík *et al.*, 2004). Con ello se hace referencia a las cinéticas de coagulación y no a las características termodinámicas y energéticas. No obstante, un proceso de coagulación cinéticamente inestable es un sistema coloidal irreversible, en el cual este proceso es significativo (Kloster, *et al.*, 2013a; Shunan, *et al.*, 2021). Sin embargo, la presencia de los AHs como componente principal y más abundante de las SHs en la materia orgánica, presenta ser una macromolécula que ayuda en el proceso de coagulación como un polímero natural anfótero (presentando sitios ionizables negativos y positivos) (Figura 2), es decir, los AHs pueden interactuar con especies contaminantes como cationes, aniones o especies neutras, no obstante, podemos encontrar a estos ácidos ya presentes en el agua contaminada como MO o agregarlos en

solución con una concentración conocida en miligramos por litro en el agua por tratar, alterando la fuerza iónica mediante la modificación del pH y en presencia de la sal de hierro.

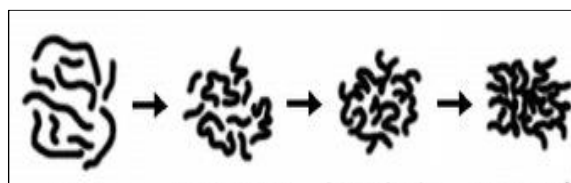


Figura 2: Proceso de aglomeración de los AHs en presencia de Fe (III) (Kloster, *et al.*, 2013b).

No obstante, en esta evaluación nos enfocamos en la aglomeración, coagulación, precipitación, eliminación y cuantificación de la MO en relación con los AHs presentes en solución mediante parámetros espectroscópicos (absorbancia y el grado de humificación mediante el cociente E_4/E_6) en la región ultravioleta-visible (UV-Vis), inicialmente se obtienen las absorbancias a una longitud de onda de 280 nm, región donde aparecen las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$, considerando la gran cantidad de grupos aromáticos y cadenas alifáticas con dobles enlaces conjugados, posteriormente, integrar al cociente E_4/E_6 mediante las absorbancias a longitudes de onda de 465 y 665 nm, que nos presenta el grado de humificación de los AHs, que está relacionado con el grado de aromaticidad y una mayor cantidad de grupos funcionales carboxílicos e hidróxidos fenólicos ($-COOH$ y $-OH$) para AHs humificados, comparados con grupos funcionales metóxidos ($-OCH_3$) de AHs no humificados (AHs jóvenes) (Chin *et al.*, 1994a).

En el presente trabajo de investigación se planteó una metodología enfocada principalmente a utilizar concentraciones mínimas pero efectivas de AH y agente coagulante como es la sal de Fe^{3+} , esta sal es de uso común en el tratamiento de diferentes tipos de agua y aunque en estos tiempos es un método que se considera como obsoleto (Troconis, 2010), sin embargo, lo interesante es como interacciona el AH con otros contaminantes ($X =$ metal, metaloide, agroquímico, colorante, entre otros) (Basu *et al.*, 2014; Buschmann *et al.*, 2006) y en presencia del metal trivalente (Fe^{3+}) como agente coagulante, formando interacciones terciarias: AH-Fe-X mediante este proceso de aglomeración y coagulación, en donde el AH no solo es eliminado, sino que es de gran ayuda en el proceso.

2. Desarrollo Experimental

2.1. Obtención, extracción y caracterización de las muestras de AHs

Se adquirieron muestras de suelo de diferentes lugares del estado de Hidalgo (Atotonilco, Tulancingo, Tolcayuca y Huasca de Ocampo), identificados como no contaminados o nombrados como un suelo cero en relación con lugares alejados de la civilización o suelos de cultivo como es el caso del suelo de Tolcayuca. Son suelos de lugares boscosos o con una constante degradación y transformación de la biomasa vegetal y animal (Schnitzer, 1991; Schulten and Hempfling, 1992).

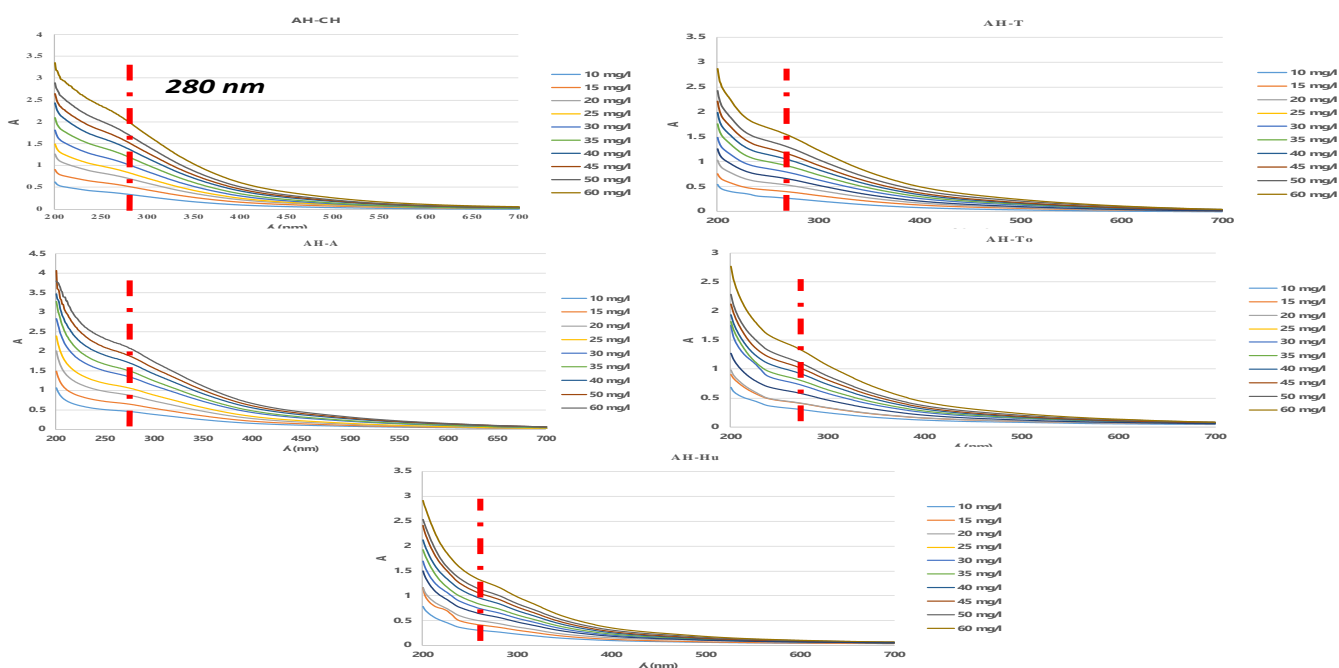


Figura 3: Espectros por espectroscopia UV-VIS de los AHs a diferentes concentraciones (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 y 60 mg/L)

Se obtuvo aproximadamente 1 kg de muestra de cada uno de los suelos mencionados, escarbando un promedio de 15 a 20 cm de profundidad por debajo de la superficie en la capa arable u horizonte A. Posteriormente, a las muestras se les eliminó basura, piedras y raíces, se colocaron en charolas de aluminio para secar en un horno convencional a una temperatura de 60 °C durante 2 h (equipo LINDBERG, modelo GO1310A-1), finalmente se tamizaron hasta obtener un tamaño de partícula de 1.0 mm y se colocaron en recipientes de vidrio completamente limpios y herméticos. No obstante, para la extracción de los AHs se utilizó el método de Kononova (1982), es un método no agresivo, rápido, económico y eficiente, sin embargo, se sugiere utilizar muestras de suelos con un alto contenido de MO (Licona, 2007).

Se obtuvieron cinco AHs, los cuales incluyen, un AH comercial (AH-CH) y cuatro AHs obtenidos de la extracción de los diferentes suelos, nombrados como: AH-A, AH-T, AH-To y AH-Hu, posteriormente, fueron caracterizados mediante diferentes métodos y técnicas analíticas, evaluados y presentados en trabajos de investigación realizados con anterioridad (Nieto, 2010; Carpio, 2017; Nieto, 2017; Nieto, 2019).

2.2. Preparación de soluciones

La preparación de la solución madre de AH por cada muestra, se preparó con una concentración de 1000 mg/l a partir de 10 mg de ácido húmico en 360 μ L de NaOH 1N y se aforó con agua desionizada hasta 10 mL (Pacheco, 2002). La preparación de la solución madre del metal Fe^{3+} , se realizó con una concentración 10 mM a partir de la correspondiente sal de $Fe(ClO_4)_3$ con 98% de pureza (marca SIGMA-ALDRICH).

2.3. Evaluación de cinética de interacción de los AHs-Fe por espectroscopia UV-VIS

Para llevar a cabo la evaluación de aglomeración y coagulación de los AHs, se inició por preparar estándares para

las líneas de calibrado a partir de la solución madre de cada húmico, descrita en el apartado anterior.

Los estándares se prepararon con las siguientes concentraciones de AH: 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 y 60 mg/L. Los estándares se leyeron, realizando barridos de 200 a 700 nm de longitud de onda en un equipo espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 40. Obteniendo las absorbancias principalmente a una longitud de onda de 280 nm (Chin *et al.*, 1994b).

En el proceso cinético de coagulación, se realizó la preparación de soluciones partiendo de una concentración de 50 mg/l de AH, quedando constante en todas las soluciones. Se inició con la preparación de una solución blanco de AH y 7 alícuotas todas con una concentración inicial de AH y añadiendo una concentración de 3 mM del metal trivalente (Fe^{3+}), ajustando cada una de las soluciones a pH de 5 (He *et al.*, 2007; Ma *et al.*, 2018), posteriormente se realizó la microfiltración con membranas PALL de 0.2 μ m. La primera solución se filtró después de que transcurrieron 5 min y posteriormente, el resto de las soluciones cada 10 minutos de interacción del húmico con el metal (AH-Fe) hasta completar una hora (Kloster *et al.*, 2013b; Watson *et al.*, 2016). Se realizaron barridos de 200 a 700 nm de longitud de onda en el espectrofotómetro, obteniendo las absorbancias a las longitudes de onda de: 280, 465 y 665 nm (dividir la absorbancia a 465 nm entre la absorbancia a 665 nm para el cociente E4/E6), para cada AH.

3. Resultados y discusión

Se presentan los espectros obtenidos (Figura 3) por espectroscopia UV-VIS de los diferentes estándares de cada AH (AH-CH, AH-A, AH-T, AH-To y AH-Hu), registrando las absorbancias a una longitud de onda de 280 nm principalmente.

A partir de las intensidades de absorbancia obtenidas a una longitud de onda de 280 nm de cada AH y a las diferentes concentraciones, se obtuvieron las líneas de calibrado (ver Figura 4).



Figura 4: Líneas de calibrado a partir de los estándares de AH por espectroscopia UV-VIS.

En la Tabla 1 se presentan los diferentes parámetros relacionados con el método de calibrado de las absorbancias (u.A.) contra la concentración de AH (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 y 60) en mg/L.

Se realizaron las cinéticas de interacción de los AHs con el metal trivalente (Fe^{3+}), iniciando a los 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min de interacción. En las siguientes figuras se presentan los espectros por espectroscopia UV-VIS de cada AH obteniendo las absorbancias a 280 nm de longitud de onda, como ya se mencionó, es donde ocurre la mayor cantidad de transiciones electrónicas ($\pi - \pi^*$) de las insaturaciones de los AHs. Sin embargo, también se registraron las absorbancias a 465 y 665 nm para obtener el cociente E_4/E_6 de cada AH, el cual nos indica el grado de humificación (predominan los grupos funcionales carboxílicos e hidróxidos de fenoles), mayor oxidación sin llegar a la mineralización.

Se analizó cada uno de los espectros obtenidos por espectroscopia UV-VIS (Figura 5), el comportamiento que

presentan es similar, es decir, al adicionar cierta concentración del agente coagulante (sal de Fe^{3+}), ajustando el pH a 5 y al filtrar la solución con respecto al tiempo, no se observan cambios significativos al comparar la interacción AH-Fe a los 5 min que, a los 60 min, por medio de las absorbancias obtenidas a 280 nm. La agregación del húmico con el metal se lleva a cabo en tiempos muy pequeños (décimas de segundo), es un proceso de aglomeración-coagulación muy rápido.

Tabla 1: Parámetros de regresión de las líneas de calibrado.

Parámetro	AH CH	AH A	AH T	AH To	AH Hu
Regresión lineal, r^2	0.9994	0.9988	0.9998	0.9926	0.9930
Coefficiente de correlación, r	0.9997	0.9994	0.9999	0.9963	0.9965
Ordenada en el origen, b	0.0108	0.0353	0.0078	0.0424	0.0637
Pendiente, m	0.0335	0.04	0.0241	0.0204	0.0191

La cuantificación se presenta en porcentaje de materia orgánica, en específico de AHs que quedaron en solución acuosa y el porcentaje de eliminación, después del proceso (Tabla 2).

El método se llevó a cabo por duplicado y presentó un porcentaje de desviación estándar relativa (%DER) menor e igual al 1% para cada AH, lo cual es un método de aglomeración-coagulación de los AHs en presencia de Fe (III) altamente eficiente, estable y sin diferencias significativas. Por otro lado, se analizaron los cocientes E_4/E_6 de cada AH, obteniendo un valor promedio de $0.93 < 5$, en la literatura nos indica que son ácidos humificados (predomina su carácter aromático y estabilidad) (Lead, *et al.*, 2003). Logrando este proceso de humificación mediante la hidrólisis ácida en el ajuste de las soluciones a pH de 5, llevando a cabo la eliminación de AH e hidrólisis del residuo.

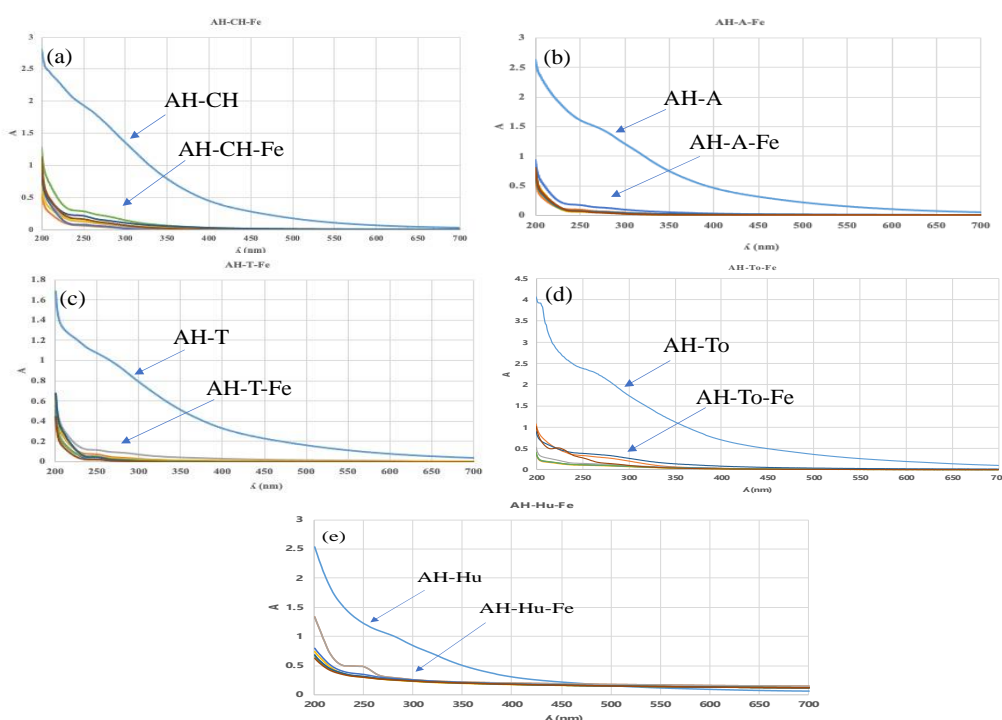


Figura 5: Espectros por espectroscopia UV-VIS de las cinéticas de interacción:(a) AH-CH, (b) AH-A, (c) AH-T, (d) AH-To y (e) AH-Hu con Fe^{3+} a pH = 5.

Tabla 2: Porcentajes de eliminación de los AH en agua (%DER \leq 1).

Muestra de AH	% de AH Eliminado	% de AH en solución
AH-CH	94.5	5.5
AH-A	98.3	1.7
AH-T	97.5	2.5
AH-To	94.0	6.0
AH-Hu	97.5	2.5

4. Conclusiones

Los AHs analizados y evaluados presentan una gran capacidad de interacción con el metal trivalente hierro (*AH-Fe*) a una concentración baja pero efectiva y logrando llevar a cabo el proceso de aglomeración y coagulación a pH de 5, provocando la disminución de la carga neta negativa de la macromolécula y permitiendo así se estabilice (AHs humificados), formando los agregados o aglomerados y precipitando a los AHs como materia orgánica principal, no obstante se logró eliminar un promedio del 96% en solución acuosa, en un tiempo menor a 5 min; sin embargo, se recomienda llevar a cabo el proceso de microfiltración en un tiempo menor a 30 min, debido a que posterior a éste tiempo aumenta la absorbancia y concentración del hierro en solución, llevando a cabo un proceso de peptización.

Por otro lado, se logró evaluar el comportamiento de la macromolécula del AH como un polímero orgánico natural que ayuda ampliamente en los procesos de tratamiento de agua al interactuar no sólo con contaminantes muy tóxicos para el ambiente como ciertos catiónicos, aniones o especies neutras (X), sin dejar a un lado la fuerte interacción con el metal coagulante (Me), como es el caso del presente trabajo de investigación.

Agradecimientos

Silvia Nieto Velázquez agradece el financiamiento PRODEP, convenio no. 511-6/18-8644.

Referencias

- Almendros, G. (2008). Revisión analítica de sustancias húmicas en suelos y compost. *soilACE* 239-255. Recuperado el 2 de mayo de 2018 de: https://www.soilace.com/pdf/pon2008/d26/Cas/04_GAlmendros.pdf.
- Barrenechea, M. A. (2004). Coagulación de Materia Orgánica (Capítulo 4). Lima. Recuperado el 13 de junio de 2022 de: <http://www.ingenieroambiental.com/4014/cuatro.pdf>
- Basu, A., Saha, D., Saha, R., Ghosh, T., Saha, B. (2014). A review on sources, toxicity and remediation technologies for removing arsenic from drinking water. *Research on chemical intermediates* 40, 447-485. (2018). Two-dimensional correlation spectroscopic analysis on the interaction between humic acids and aluminum coagulant. *Journal of Environmental Sciences* 64, 181-189.
- Buschmann, J., Kappeler, A., Lindauer, U., Kistler, D., Berg, M., Sigg, L. (2006). Arsenite and arsenate binding to dissolved humic acids: influence of pH, type of humic acid, and aluminum. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 19, 6015–6020.
- Carpio, D. K. (2017). Análisis fisicoquímico de ácidos húmicos y evaluación cinética de su agregación con iones Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.
- Chin, Y. P., Alken, G., Loughlin, E. O. (1994). Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol* 28, 1853 – 1858.
- Gomes-de Melo, B. A., Lopes-Motta, F., Andrade-Santana, M. H. (2016). Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *ScienceDirect* 62, 967-974.
- He, Z., Traina, S. J., Weavers, L. (2007). Sonolytic desorption of mercury from aluminum oxide: effects of pH, chloride and organic matter. *Environ. Sci. Technol* 41, 779-784.
- Kloster, N., Brigante, M., Zanini, G., Avena, M., (2013). Aggregation kinetics of humic acids in the presence of calcium ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 427, 76 - 82.
- Kononova, M. M. (1982). *Materia orgánica del suelo*. 1ª Ed. Oikos-tau, Barcelona, España, 63-105.
- Kucerík, J., Kovár, J., Pekar, M. (2004). Thermoanalytical investigation of lignite humic acids fractions. *J. of Termal Análisis and Calorimetry* 76, 6242-6252.
- Lead, J. R., Starchev, K., Wilkinson, K. J. (2003). Diffusion coefficients of humic substances in agarose gel and in water. *Environ. Sci. Technol* 37(3), 482-487.
- Licona, S. T. J. (2007). Extracción y análisis fisicoquímico de ácidos húmicos y su interacción con Cu(II) y Pb(II). Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.
- Ma, J., Guo, H., Weng, L., Li, Y., Lei, M., Chen, Y., (2018). Distinct effect of humic acid on ferrihydrite colloid-facilitated transport of arsenic in saturated media at different pH. *Chemosphere* 212, 794-801.
- Nieto, V. S. (2010). Estabilidad de los ácidos húmicos y su influencia en la interacción con Cu(II) y Pb(II). Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.
- Nieto, V. S. (2017). Evaluación del efecto de las cinéticas de agregación de los ácidos húmicos (AHs) en presencia de Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química* 3, 154 – 162.
- Nieto-Velázquez, S., Villagrán-Manilla, A., Ibarra-Coria, E. D. (2019). Evaluación y análisis de cinéticas de agregación de los ácidos húmicos en presencia de Al^{3+} por espectroscopi UV-VIS. *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, 6, 72-79.
- Pacheco, M. L. (2002). Capillary Electrophoresis and MALDI-TOF mass spectrometry of humic acids. Tesis de Doctorado, Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Masaryk, República Checa.
- Pengkang, J., Jina, S., Xiaochang, C. W., Xin, J. (2018). Two-dimensional correlation spectroscopic analysis on the interaction between humic acids and aluminum coagulant. *Journal of Environmental Sciences*. 64, 181-189
- Schnitzer, M. (1991). Soil organic matter. *Soil Sci.* 151, 41 – 58.
- Schulten, H. R., Hempfling, R. (1992). Influence of agricultural and management on humus composition and dynamics: Classical and modern analytical techniques. *Plant Soil* 142, 259 – 271.
- Shunan, D., Wangwei, C., Jihong, X., Liting, S., Weimu, W., Hui, L. (2021). Aggregation kinetics of fragmental PET nanoplastics in aqueous environment: complex roles of electrolytes, pH and humic acid. *Environmental Pollution* 268.
- Troconis, A. (2010). Tratamiento de aguas residuales. Recuperado 14/05/2021 https://www.belzona.com/es/solution_maps/wastewater/money_map.pdf
- Watson, M. A., Tubić, A., Agbaba, J., Nikić, J., Maletić, S., Molnar, Jazić, J., Dalmacija, B., (2016). Response surface methodology investigation into the interactions between arsenic and humic acid in water during the coagulation process. *J. Hazardous Materials* 312, 150-158.