

## Análisis fisicoquímico de interacción de los ácidos húmicos con colorante (rojo allura AC) en presencia de metales

### Physicochemical analysis of interaction the humic acids with colorant (allura AC red) in the presence of metals

R. J. Canseco-Torres <sup>a</sup>, D. González-Muñoz <sup>a</sup>, S. Nieto-Velázquez <sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

#### Resumen

El análisis fisicoquímico de agregación y coagulación de la materia orgánica (MO), ácido húmico con colorante (AH-CR) en presencia de agentes coagulantes (sales de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) y la modificación de pH a 5 y 7. Se analizaron las disoluciones por espectroscopia UV-VIS, obteniendo los espectros ( $\lambda = 200$  a  $700$  nm) para la adecuada selección de la concentración y cuantificación del colorante (CR) rojo 40 (absorbancia,  $\lambda = 496$  nm). No obstante, registrando las propiedades espectroscópicas ( $\epsilon_{280}$ , %A y  $\text{PM}_{\text{promedio}}$ ) mediante la absorbancia a una  $\lambda = 280$  nm, debido a las insaturaciones de la macromolécula del AH.

En la evaluación de los AHs como un posible polielectrolito, el AHLe presenta mayor interacción con la sal de  $\text{Fe}^{3+}$  a pH de 5, eliminado un 68% de AH como MO en disolución. En la eliminación del CR en la solución, se presenta el siguiente orden: AHCe-CR-Al > AHTr-CR-Fe > AHAv-CR-Al y obteniendo un porcentaje de eliminación entre 50-60% como MO total a pH neutro.

**Palabras Clave:** Ácido-Húmico, Colorante, Metal, Interacción, Espectroscopia UV-VIS.

#### Abstract

The physicochemical analysis of aggregation and coagulation of organic matter (OM), humic acid with colorant (HA-CR) in the presence of coagulating agents (salts of  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) and the modification of pH to 5 and 7 was carried out. The solutions were analyzed by UV-VIS spectroscopy, obtaining the spectra ( $\lambda = 200$  to  $700$  nm) for the appropriate selection of the concentration and quantification of colorant (CR) red 40 (absorbance,  $\lambda = 496$  nm). Furthermore, spectroscopic properties ( $\epsilon_{280}$ , A% and  $\text{MW}_{\text{average}}$ ) through the absorbances at  $\lambda = 280$  nm were performed due to the unsaturations of HA macromolecule.

In the evaluation of HAs as a possible polyelectrolyte, the HALE presents greater interaction with  $\text{Fe}^{3+}$  of salts at pH of 5, eliminating 68% of HA as OM in solution. In the elimination of CR in solution, the following order was observed: HACe-CR-Al > HATr-CR-Fe > HAAv-CR-Al and obtaining a removal between 50-60% of all the OM at neutral pH.

**Keywords:** Humid-Acid, Colorant, Metal, Interaction, UV-VIS Spectroscopy.

#### 1. Introducción

La materia orgánica del suelo (MOS), sedimentos y de agua, es el producto de la descomposición química de las excreciones de animales y microorganismos, así como de residuos de plantas o la degradación de cualquiera de estos

(Stevenson, 1992). La materia orgánica (MO) se clasifica en sustancias no húmicas que pueden representar hasta el 30% del humus, incluyen carbohidratos, grasas, ácidos orgánicos, pigmentos y proteínas, por otro lado, encontramos a las sustancias húmicas (SHs) también conocidas como húmus, que

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

Correo electrónico: nieto@uaeh.edu.mx (Silvia Nieto Velázquez), ca306797@uaeh.edu.mx (Roberto José Canseco Torres), go415569@uaeh.edu.mx (David González Muñoz).

comprenden entre el 60% y el 90% del carbono total (Cerisola, 2015).

Las SHs son los constituyentes principales, abundantes y estables, estas sustancias son polímeros condensados de compuestos aromáticos y alifáticos, derivados de la transformación de la lignina, polifenoles y síntesis microbiana. La composición de las SHs cambia según factores físicos, químicos y biológicos, como el tipo de vegetación, el clima, condiciones atmosféricas y propiedades peculiares del sistema ambiental en los suelos, sedimentos o agua (Almendros, 2008).

Según Bendeck (1996), presenta dos teorías muy interesantes, que sugieren dos vías para la formación de las SHs. La teoría de la neoformación y la teoría de la humificación por herencia, las diferencias en la composición elemental de las SHs pueden deberse a diversas condiciones fisicoquímicas y microbiológicas del suelo y los procesos de transformación de la MO (Camargo y Cruz, 1999).

La primera teoría nombrada como neoformación (Figura 1), explica la ruta de la composición de SHs, que da lugar a lo largo de la descomposición de la biomasa vegetal, en la cual, la MO se transforma en pequeñas moléculas solubles en agua a tiempos variables, los compuestos como proteínas y carbohidratos se mineralizan rápidamente, mientras que las membranas vegetales especialmente las de celulosas y hemicelulosas se degradan de una forma más lenta en comparación con las ligninas. En esta etapa, se generan precursores alifáticos y fenólicos, los primeros se derivan de la biomasa microbiana incluyendo péptidos, polisacáridos y aminoazúcares, los segundos provienen de la hidrólisis de taninos, compuestos fenólicos y ligninas. La polimerización afecta principalmente a los precursores fenólicos, dando lugar a los ácidos fúlvicos donde predominan las cadenas alifáticas, y posteriormente a los ácidos húmicos formados por un esqueleto o núcleos aromáticos más condensados y con menos cantidad de cadenas alifáticas.

caracterizadas por núcleos aromáticos condensados y cadenas alifáticas. Además, los precursores alifáticos evolucionan por separado, formando huminas no extraíbles en todo el intervalo del potencial de hidrógeno (pH).

La segunda teoría nombrada humificación por herencia (Figura 2), es un proceso lento que afecta principalmente a la membrana insoluble de los constituyentes vegetales, como la lignina. Este proceso no pasa por una fase soluble, dando lugar a una forma de humina, llamada humina heredada, similar en composición a la MO fresca del suelo, pero con enlaces poco estables a las arcillas. Esta vía indirecta de humificación implica la pérdida de grupos metóxilos (-OCH<sub>3</sub>) de la lignina y la oxidación hasta la formación de grupos ácidos carboxílicos (-COOH), formando huminas insolubles directamente, sin pasar por compuestos intermediarios como sucede con los ácidos húmicos o los ácidos fúlvicos.

Las huminas resultantes puede mineralizarse con el tiempo, generando dióxido de carbono, agua y sales de nitratos, sulfatos o fosfatos. Ambos mecanismos de humificación presentados ocurren a lo largo de un periodo que puede extenderse a varios años, involucrando factores biológicos, climáticos, mecánicos, físicos y químicos específicos de cada sistema ambiental (suelo, sedimentos o agua) (Camargo y Cruz, 1999).

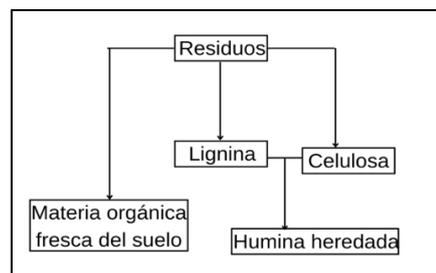


Figura 2: Humificación por herencia (Camargo y Cruz, 1999).

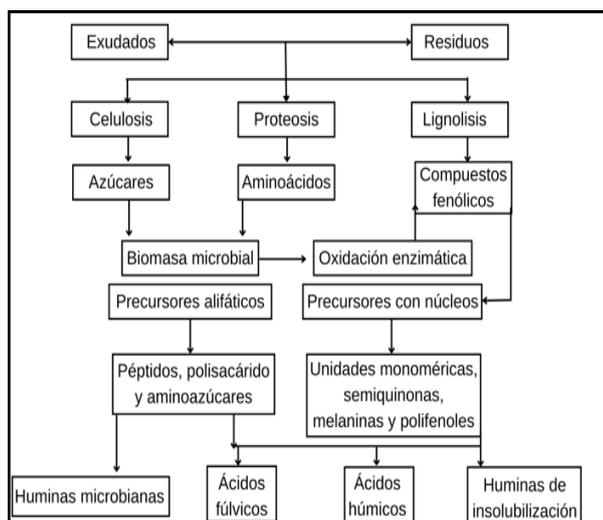


Figura 1: Humificación por neoformación (Camargo y Cruz, 1999).

No obstante, cuando se encuentra suficiente hierro activo en el suelo, el proceso finaliza en la formación de las huminas,

No obstante, en las SHs encontramos a las macromoléculas de las huminas, ácidos fúlvicos y ácidos húmicos, sin embargo, el conjunto de ácidos que forman estas sustancias se caracterizan por ser solubles en un medio básico, precipitando los AHs al pasar a un medio ácido y quedando los AFs en solución. Las diferencias entre los AFs y AHs son muy considerables, y se establece en todos los campos de aplicación, tanto físicos, químicos y biológicos, debido a su diferente estructura molecular (Jisa, 2016).

Los AHs corresponden a una fracción importante de las SHs, a macromoléculas complejas con regiones aromáticas y alifáticas, con propiedades resistentes a la biodegradación (Figura 3) (Davies *et al.*, 2001; López *et al.*, 2006), no obstante, en el estudio de la naturaleza de estas especies involucra aspectos de caracterización e importancia en los grupos funcionales principales que presentan en la estructura y forman parte de la MO, la influencia que estos ácidos (AFs y AHs) proporcionan, corresponde a aspectos como estabilizar agregados o aglomerados, aumento de niveles de porosidad, velocidad de infiltración, disminución en la densidad aparente, amortiguamiento, descontaminación por atrapamiento de los

diferentes contaminantes (metales, metaloides, no metales, xenobióticos, colorantes, etc.), entre otros.

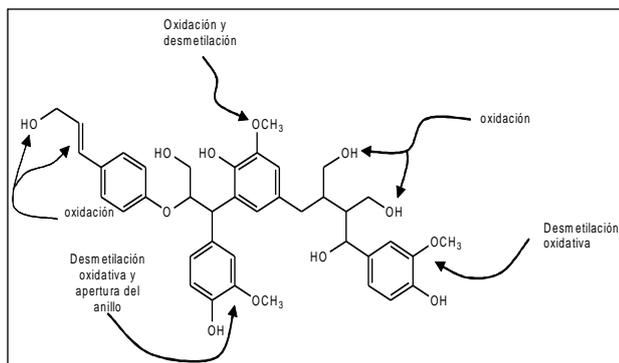


Figura 3: Modelo de construcción por bloques de AH a partir de la conversión de la lignina (Davies *et al.*, 2001).

La presencia de los AHs en los desagües, mantos acuíferos, o estanques, se debe principalmente a escorrentías de agua de lluvia, las cuales arrastran a las SHs del suelo, convirtiéndolas en componentes mayoritarios de la MO natural (Edzwald, 1993). En el agua, el carbono orgánico disuelto (COD) proviene aproximadamente del 45% de AHs y AFs, llegando al 90% en el agua y proporcionando un color café oscuro, lo que llamamos un aspecto lodoso. No obstante, aunque las SHs no se consideran directamente dañinas para la salud, pueden potenciar la toxicidad al interactuar con otros compuestos orgánicos, metales o no metales, si no se reduce eficientemente su concentración, por ejemplo, antes de la desinfección con cloro libre, debido a que las SHs en agua pueden formar compuestos orgánicos halogenados, como trihalometanos y ácidos haloacéticos, que representan un riesgo para la salud al asociarse con ciertas enfermedades como cáncer según evidencias epidemiológicas (Carpenter y Beresfor, 1986).

En diversas investigaciones y estudios enfocados a la salud humana, revelan la presencia de compuestos orgánicos halogenados, como cloroformo, diclorobromometano y dibromoclorometano en agua destinada al consumo humano. Las cantidades de Trihalometanos Totales (por sus siglas en inglés TTHM) detectadas en algunas muestras, superaron los valores recomendados por la U.S. EPA (2024), especialmente después de la etapa de cloración. Toda el agua analizada provenía de plantas de potabilización con procesos convencionales adicionando alumbre ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) como un coagulante. Los resultados resaltan la necesidad de reducir la materia orgánica en el agua antes de la cloración. Dado que los AHs y AFs son precursores de TTHM, se sugiere que la reducción de estas sustancias minimizaría la formación de TTHM durante la desinfección con cloro y disminuyendo el riesgo para la salud, sin embargo, en este estudio se observó un aumento de la concentración de TTHM después de la cloración en varias etapas del tratamiento (Vallejo *et al.*, 2015).

El proceso de aglomeración y coagulación, que involucra la adición de reactivos (sales de aluminio o hierro), mezcla rápida y la floculación con polielectrolitos, puede remover la materia orgánica natural por desestabilización coloidal, precipitación y coprecipitación (Barrenechea, 2004). La coagulación de MO

con  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (coagulante comúnmente utilizado), presentan diversas reacciones químicas por complejación, hidrólisis, precipitación directa y adsorción de materia orgánica natural. Los pHs óptimos para la remoción de materia orgánica y por consecuencia carbono orgánico total (COT) y la turbiedad, no son necesariamente los mismos pero sugieren pHs ácidos para la remoción de turbiedad que coincide con un buen tratamiento en la eliminación de sustancias orgánicas. Además, existe una relación estequiométrica entre la concentración de SHs y la dosis de coagulante, debido a la cantidad de alumbre que pueden exceder y formarse los hidroxocomplejos de aluminio (He *et al.*, 2007). La coagulación con alumbre ha demostrado ser efectiva para eliminar SHs y materia orgánica disuelta, reduciendo significativamente los trihalometanos (TTHM), especialmente al coagular los AHs (Peng kang *et al.*, 2018). Diferentes estudios han demostrado la eficacia de la agregación, coagulación y remoción de SHs y en la reducción de la formación de trihalometanos en plantas de tratamiento de agua (Troconis, 2010; Humintech, abril 2023). Sin embargo, en este proyecto de investigación se está analizando y evaluando la posibilidad de que los AHs como componentes principales y más abundantes de las SHs y de la materia orgánica, cumplan una doble función, es decir, se presente como un contaminante al interactuar con ciertas sustancias en el agua de los mantos acuíferos y en escorrentía; y por otro lado, una cuestión muy interesante es analizar la posibilidad de utilizar a los AHs como un polielectrolito-floculante o un posible material bioadsorbente.

Es por ello, que nos enfocamos a los AHs como los compuestos de especial interés de análisis, debido a que presentan propiedades muy peculiares como solubilidad en el agua a pH alcalino, color en disolución marrón-oscuro y están compuestos con un 50-60% de carbono orgánico, 30% de oxígeno, 3-5% de hidrógeno y 3-5% de nitrógeno (Artinger *et al.*, 2000; Masciandaro y Ceccanti, 1999; Gomes *et al.*, 2016). En la literatura podemos encontrar a las sales de los AHs llamados humatos, los cuales tienen aplicaciones en la agricultura principalmente, en los materiales, medicina y en la descontaminación ambiental (eliminación de contaminantes: metales, no metales, xenobióticos, agroquímicos, colorantes, entre otros). En esencia, estos pueden ser utilizados para eliminar contaminantes en agua residual y como se mencionó, se pretende usar como posibles floculantes poliméricos (polielectrolito) junto a las especies coagulantes (sales de metales) para la aglomeración de productos orgánicos solubles en agua. Particularmente son empleados en fases posteriores a las que involucran el uso de especies químicas, lo que favorece y mejora la reducción de la concentración de iones no deseados por medio de la neutralización de cargas. Otras propiedades importantes que encontramos, son la capacidad de adsorción de sustancias lipofílicas, capacidad de intercambio catiónico, formación de complejos poco solubles con cationes polivalentes o con metales pesados y alta capacidad de intercambio de electrones, es decir, un agente oxidante y reductor (Stern y Tarhan, 2023).

Inicialmente para evaluar la interacción de los AHs con contaminantes orgánicos como son los colorantes sintéticos (Figura 4), compuestos obtenidos por síntesis química, etc., se caracterizan por poseer estructuras aromáticas complejas que

los hacen muy estables en ambientes naturales y resistentes a la degradación, constituidos por tres grupos funcionales cromóforo, que es el grupo responsable de la absorción de la luz, dándole la propiedad de color al compuesto, por otro lado, los auxocromos, que le dan afinidad por la fibra e intensifican el color y por último, el solubilizador, que le da afinidad a diversos solventes y se debe a la presencia de iones.

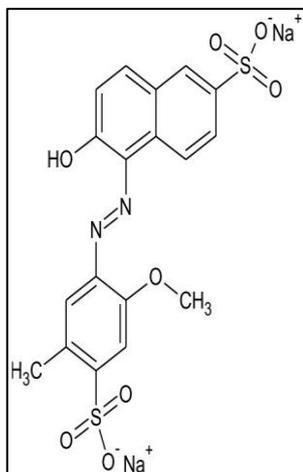


Figura 4: Estructura del colorante Rojo 40.

Los colorantes son compuestos aplicados a nivel industrial son considerados como contaminantes en el agua y son el principal agente tóxico de estudio, pues son más de 10000 tipos de colorantes sintéticos los que se emplean en la industria alimentaria, textil, papelería, cosmética, etc. Estos presentan riesgos tanto ambientales, como de salud, debido a que producen condiciones anóxicas y anaerobias (ausencia de oxígeno disuelto) en el agua, presentando efectos negativos en los organismos acuáticos, sumado a su alta toxicidad y resistencia a procesos de degradación debido a su estabilidad (Gallego y Rubio, 2022).

En la actualidad el estudio de los AHs ha estado en aumento de manera sorprendente, debido a que su uso favorece enormemente en los diferentes procesos (físicos, químicos o biológicos) sobre todo en la parte de la agricultura. Sin embargo, se evalúan a estos ácidos en los procesos de tratamiento de agua para dar calidad, desde el color (turbiedad) hasta la eliminación de contaminantes como los colorantes (CRs) por medio de la coagulación, floculación, precipitación y microfiltración, contribuyendo los AHs como un floculante, presentando fuertes interacciones electrostáticas y formación de complejos con metales. En este trabajo de investigación se describe un método catalogado como no convencional, que presenta un colorante (CR) el rojo allura AC, conocido como Rojo 40 (contaminante) y la forma como interacciona con las especies coagulantes como metales (Me) divalentes y trivalentes (sales de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) (Kloster *et al.*, 2013; Watson *et al.*, 2016; Carpio, 2017) y floculantes (polielectrolitos de AH) a distintos parámetros experimentales como la concentración, el pH (5 y 7) y el tiempo de reacción (Shunan *et al.*, 2021), evaluando mediante parámetros espectroscópicos ultravioleta visible (UV-VIS).

## 2. Desarrollo Experimental

### 2.1. Obtención de los AHs

Se obtuvieron muestras de diferentes suelos de cultivo (cebada, maíz, trigo y avena) del estado de Hidalgo, identificados como suelos con alta producción y considerados como suelos degradados (Schnitzer, 1991; Schulten and Hempfling, 1992).

Se realiza la recolección de muestras de suelo de aproximadamente 1 kg de cada uno, escarbando un promedio entre 15-20 cm de profundidad por debajo de la superficie en la capa arable u horizonte A. Posteriormente, a las muestras se les elimina basura, objetos metálicos, piedras y raíces, se colocan y expanden en charolas de aluminio para secarlas en un horno convencional a una temperatura de 60 °C durante 2 h (equipo LINDBERG, modelo GO1310A-1), finalmente cada muestra se tamiza hasta obtener tamaños de partícula adecuados de 2.0 y 1.0 mm, se fueron colocando en recipientes de vidrio completamente limpios y herméticos. Para la extracción de los AHs se utiliza el método de Kononova (1982), es un método sobre todo no agresivo, rápido y económico, sin embargo, los rendimientos de extracción son bajos en comparación con el método propuesto por la Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas (por sus siglas en inglés IHSS) (Licona, 2007; Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas, 2023).

Para la extracción del AH se pesaron 15 g de la muestra de suelo y se transfirieron a un matraz Erlenmeyer con capacidad de 250 mL. Posteriormente, se agregaron 120 mL de una solución recién preparada de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  e NaOH, (11.15 g de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  y 1 g de NaOH en 250 mL de solución) a pH  $\approx 13$ ; el matraz se cerró perfectamente con una septa para evitar la entrada de  $\text{CO}_2$  y se mantuvo en agitación durante 30 min, se dejó reposar aproximadamente 24 h. Finalmente, se filtró utilizando papel filtro whatman No. 42. Al filtrado obtenido se le añadió aproximadamente 2.5 mL de HCl concentrado, se agitó cuidadosamente y se dejó reposar hasta observar la precipitación de AH. Para eliminar la parte fúlvica, la mezcla se puede centrifugar por 10 min a 2300 rpm o simplemente eliminar el líquido con una pipeta Pasteur, hasta obtener la mínima cantidad líquida, prosiguiendo con el filtrado a vacío utilizando membranas Millipore de tipo GVHP 0.22  $\mu\text{m}$ . El sólido se secó en la estufa a una temperatura de 60 °C (equipo LINDBERG, modelo GO1310A-1), durante 2 h aproximadamente; se retiró y se colocó en el desecador alrededor de 30 min y finalmente se pesó. Las muestras obtenidas se preservaron (recipientes color ámbar) para su posterior caracterización con diferentes métodos y técnicas analíticas.

Se obtuvieron cuatro AHs de las muestras de suelos de cultivo, los cuales se etiquetan como AHMa (suelo de cultivo de maíz), AHTr (suelo de cultivo de Trigo), AHCe (suelo de cultivo de cebada) y AHAv (suelo de cultivo de avena), se incluyó un AH comercial de leonardita nombrado como AHLE. Posteriormente, fueron caracterizados mediante métodos analíticos instrumentales y clásicos como el análisis elemental (%C, %H, %N y por diferencia el %O), espectroscopia UV-VIS (absorbancia, absortividad molar, el porcentaje de

aromaticidad, peso molecular promedio y el cociente  $E_4/E_6$ , se analizó el porcentaje de la materia inorgánica (%M.I) y por los métodos clásicos de volumetrías se obtuvo la acidez total (AT) y la cantidad de ácidos carboxílicos (-COOH) e hidróxidos fenólicos (-OH) (Ritchie y Perdue, 2003), sin embargo, todos estos resultados obtenidos y correlacionado se han presentado en otros trabajos de investigación (Nieto, 2017; Nieto 2019).

## 2.2. Evaluación fisicoquímica de los AHs por espectroscopia UV-VIS.

La evaluación de la agregación y coagulación de la MO: AHs-CR en disolución, con la presencia de agentes coagulantes (sales de  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ ) y modificando el pH (5 y 7), se analizan en un espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer modelo Lambda 40.

Se inició por encontrar la concentración adecuada y mínima para el análisis cualitativo y cuantitativo del CR rojo 40 mediante una curva de calibrado por espectroscopia UV-VIS. Se prepararon estándares con las siguientes concentraciones de 10, 25, 50, 75 y 100 mg/L, se leyeron a partir de barridos de longitud de onda ( $\lambda$ ) de 200 a 700 nm, obteniendo las absorbancias principalmente a una  $\lambda = 496$  nm.

No obstante, para el análisis de los AHs, AH-CR, AH-Me y AH-CR-Me, en disoluciones mediante barridos de  $\lambda = 200$  a 700, con una concentración de 50 mg/L para cada AH a partir de la solución patrón de 1000 mg/L (Pacheco, 2002). A cada disolución se añadió una concentración adecuada de 25 mg/L del CR rojo 40, posteriormente, adicionando el agente coagulante que corresponde a la sal del metal (Me) con una concentración de 3 mM (soluciones patrón de 10 mM de la respectiva sal:  $CaCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $Fe(ClO_4)_3$  y  $Al(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ , 98% de pureza SIGMA-ALDRICH), ajustando el pH (5 y 7) debidamente. Se observó inmediatamente la formación del precipitado, el cual sedimentó y se prosiguió a obtener las propiedades espectroscópicas como la absorbancia (A), absorptividad molar ( $\epsilon_{280}$ ), porcentaje de aromaticidad (%A) y peso molecular promedio ( $PM_{promedio}$ ) a una longitud de onda específica de  $\lambda = 280$  nm, debido a las insaturaciones ( $\pi-\pi^*$ ) de la macromolécula del húmico.

Se determina el coeficiente de absorptividad molar ( $\epsilon_{280}$ ) a 280 nm utilizando la ecuación de Lambert-Beer.

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

El Porcentaje de aromaticidad y el peso molecular promedio se calculan mediante las siguientes ecuaciones correlacionadas con la absorptividad molar (Chin *et al.*, 1994).

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

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

Analizando las interacciones de la MO, así como la cuantificación con el CR (AH-CR), después de la agregación y coagulación con los metales di y trivalente a pH ligeramente ácido y neutro.

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1. Obtención de los AHs

En lo que se refiere a la obtención, extracción y caracterización de los AHs (AHLe, AHMa, AHTr, AHCe y AHAv), fueron presentados en otros trabajos de investigación (Nieto, 2017; Nieto 2019). No obstante, los datos nos revelan la relación H/C para el AHMa y AHCe, son de naturaleza aromática y no predominan las cadenas alifáticas, de acuerdo a la literatura esta relación es inversamente proporcional a la aromaticidad, es decir, valores  $\leq 1$  indica un predominante carácter aromático. Por otro lado, la relación O/C es superior a 0.5, indica que son AHs con un alto contenido de grupos carboxílicos y/o carbohidratos, siendo el AHAv el que presenta un mayor contenido de estos grupos, lo cual se corrobora con el mayor porcentaje de oxígeno. Respecto a los parámetros espectroscópicos (A,  $\epsilon_{280}$ , %A y  $PM_{promedio}$ ), los valores obtenidos para todos los AHs son muy homogéneos, sin embargo, el AHCe es el que presenta un ligero incremento en el peso molecular y porcentaje de aromaticidad, no obstante, el AHMa contiene mayor grado de acidez total y de cantidad de ácidos carboxílicos. El AHTr presenta la menor cantidad de materia inorgánica (óxidos metálicos). Con la correlación de datos se concluye que son AHs estables, debido a la cantidad de compuestos aromáticos (esqueleto de la macromolécula), con una gran cantidad de grupos funcionales como ácidos carboxílicos e hidróxidos fenólicos (-COOH y -OH) principalmente, lo que demuestra que son poliacidos

### 3.2. Evaluación fisicoquímica de los AHs, AH-CR, AH-Me y AH-CR-Me por espectroscopia UV-VIS.

La evaluación del efecto de agregación, coagulación, precipitación y la cuantificación de la MO total (AH-CR) en disolución, mediante la presencia de los metales como agentes coagulantes, así como conocer la concentración adecuada y específica del CR rojo 40. Se inició por obtener los espectros por espectroscopia UV-VIS de los estándares (10, 25, 50, 75 y 100 mg/L) realizando barridos 200 a 700 nm de longitud de onda, como se presentan en la siguiente figura:

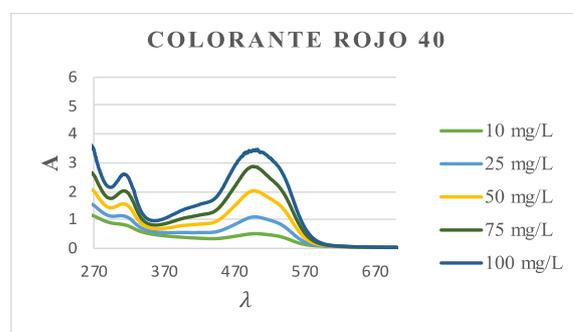


Figura 5: Espectros del CR rojo 40 por espectroscopia UV-VIS.

Analizando los diferentes espectros del CR, y para los experimentos subsecuentes se estará utilizando la concentración de 25 mg/L, presentando una señal adecuada de absorción a  $\lambda = 496$  nm. Para la cuantificación del CR en

solución acuosa, se prosiguió a obtener la línea de calibrado con las absorbancias obtenidas específicamente a  $\lambda = 496$  nm (Figura 6).

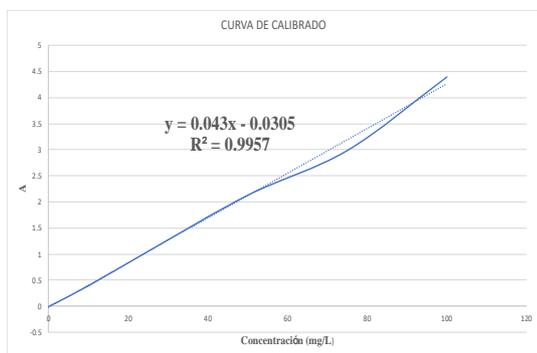


Figura 6: Línea de calibrado a partir de los estándares del CR rojo 40 por espectroscopia UV-VIS.

Con los datos obtenidos en la calibración del CR a partir de los estándares se presenta la información en la Tabla 1, con una correlación y regresión lineal aceptable.

Tabla 1: Parámetros de regresión de la línea de calibrado.

Parámetros Estadísticos	Línea de calibrado, CR
Número de estándares, n	5
Regresión lineal, R <sup>2</sup>	0.9957
Coefficiente de correlación, r	0.9978
Ordenada en el origen, b	0.0305
Pendiente, m	0.043

Al quedar establecida la concentración del CR (25 mg/L), se prosiguió a obtener los espectros de los AHs (AH, AH-CR, AH-Me y AH-CR-Me), preparando las disoluciones con la cantidad adecuada (Tabla 2) y ajustando el pH a 5 o 7. Se realizaron barridos de  $\lambda = 200$  a 700 nm, analizando la absorción específicamente a  $\lambda = 280$  nm por las transiciones electrónicas de la gran cantidad de insaturaciones que presenta la macromolécula del húmico y la absorción del CR a  $\lambda = 496$  nm, constituidos por grupos funcionales (cromóforo principal: -N=N-), el grupo azo es un doble enlace de nitrógeno, en donde esta conjugado con anillos aromáticos a los extremos y que es el grupo responsable de la absorción de la luz, dándole la propiedad de color al compuesto.

Tabla 2: Cantidades ( $\mu$ L) de AH, CR y Me en solución

Disolución	AH volumen ( $\mu$ L)	CR volumen ( $\mu$ L)	Me volumen ( $\mu$ L)
AH	250	-	-
AH-CR	250	125	-
AH-Me	250	-	1500
AH-CR-Me	250	125	1500

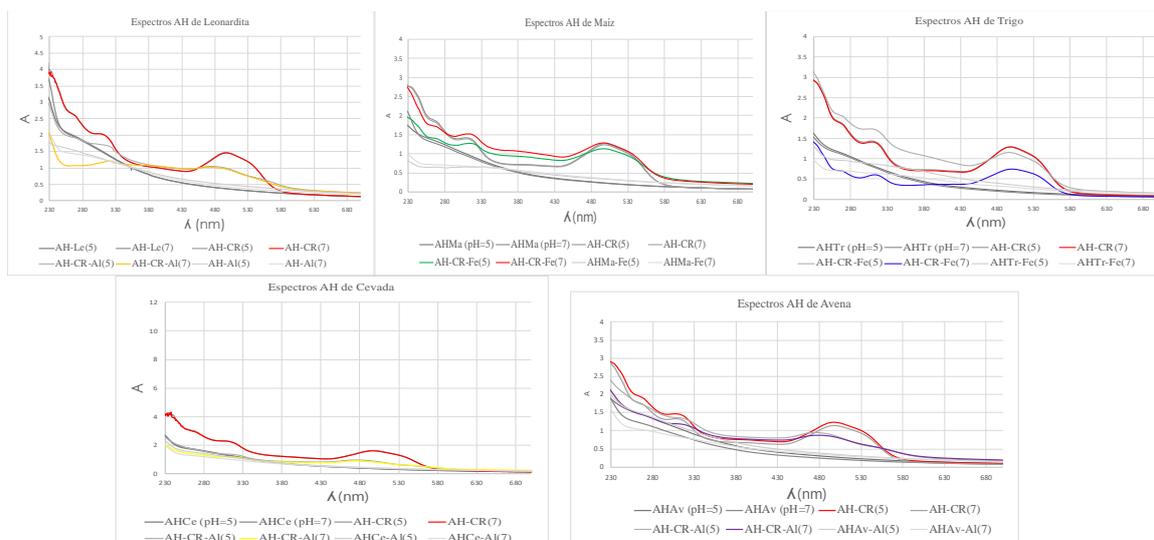


Figura 7: Espectros de absorción de los AHs, AH-CR AH-Me y AHs-CR-Me (pH 5 y 7) por espectroscopia UV-VIS.

A partir de los espectros de absorción de los AHs, AH-CR y AHs-Me (Figura 7), se observa que presentan la misma tendencia o comportamiento, sin embargo, al obtener los parámetros espectroscópicos mediante las absorbancias y aplicando las ecuaciones 1, 2 y 3, se analiza cada valor (Tabla 3), así como la cuantificación de los AHs con la agregación del catión (Me) como agente coagulante.

Tabla 3: Parámetros espectroscópicos de los AHs, AHs-CR y AH-Me en presencia del agente coagulante.

AHs pH 5 y 7	Absortividad molar (e)	% Aromaticidad	P.M. promedio
AHLe	1097.80 (1.38)	61.63 (1.23)	4870.22 (1.24)
AHLe-CR	1378.48 (0.04)	75.66 (0.04)	5990.15 (0.04)
AHLe-Fe (pH 5)	360.67	24.77	1929.08
AHMa	703.34 (2.89)	41.91 (2.43)	3296.34 (2.46)
AHMa-CR	918.67 (1.33)	52.67 (1.16)	4155.49 (1.17)
AHMa-Ca (pH 7)	296.45	21.56	1672.84
AHTr	581.46 (1.90)	35.81 (1.54)	2810.01 (1.57)
AHTr-CR	897.52 (1.10)	51.62 (0.95)	4071.10 (0.97)
AHTr-Ca (pH 5)	313.45	22.41	1740.65
AHCe	945.69 (1.08)	54.02 (0.95)	4263.31 (0.96)
AHCe-CR	1568.31 (0.05)	85.16 (0.05)	6747.58 (0.05)
AHCe-Ca (pH 7)	384.27	25.95	2023.24
AHAV	881.24 (12.44)	50.80 (10.79)	4006.15 (10.92)
AHAV-CR	1129.12 (6.75)	63.20 (6.03)	4995.19 (6.09)
AHAV-Ca (pH 7)	529.90	33.23	2604.29

(\* % DER entre paréntesis para un total de dos análisis)

Con base a los datos presentados y realizando los cálculos correspondientes de los pesos moleculares promedio del AH sin el metal y con la presencia del metal, el AHLe es en que presenta una mayor interacción con las sales de Fe<sup>3+</sup> como agente coagulante a pH de 5, eliminado hasta un 68% del húmico como materia orgánica en disolución, posteriormente, tenemos al AHMa con Ca<sup>2+</sup> a pH 7, presentando estos dos AHs mayor interacción con los cationes en los distintos valores de pH (5 y 7).

La cuantificación de toda la MO: AH-CR en solución, enfocándonos sobre todo al CR rojo 40, al evaluar los parámetros espectroscópicos (A, ε<sub>280</sub>, %A y PM<sub>promedio</sub>) (Tabla 4) y tomando en consideración el pH como un factor determinante en la adsorción química (posibles enlaces covalentes) del CR con el AH en solución acuosa, debido a que en la interacción de las partículas el pH tiene un efecto sobre las cargas moleculares y sobre los sitios activos del sólido.

La interacción del AH-CR con los cationes metálicos depende tanto de la naturaleza de la superficie adsorbente como de la distribución de las especies químicas en la solución acuosa. El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la interacción del AH con el CR como con los metales, siendo un efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la interacción de cationes suele estar favorecida para valores de pH entre 4 y 5 por la desprotonación de los ácidos carboxílicos (-COOH) principalmente.

Tabla 4: Parámetros espectroscópicos de los AHs (AHLe, AHMa, AHTr, AHCe y AHAv), con CR y agentes coagulantes (Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>) a pH de 5 y 7.

(a) AHLe	Absortividad molar (e)	% Aromaticidad	P.M. promedio	(b) AHMa	Absortividad molar (e)	% Aromaticidad	P.M. promedio	(c) AHTr	Absortividad molar (e)	% Aromaticidad	P.M. promedio
CR-Fe (pH 5)	1229.58	68.22	5396.01	CR-Fe (pH 5)	748.88	44.18	3478.02	CR-Fe (pH 5)	1051.14	59.3	4684.04
CR-Fe (pH 7)	1004.64	56.97	4498.50	CR-Fe (pH 7)	903.50	51.92	4095.00	CR-Fe (pH 7)	333.17	23.4	1819.33
CR-Al (pH 5)	1105.20	62.00	4899.74	CR-Al (pH 5)	779.06	45.69	3598.43	CR-Al (pH 5)	644.78	38.98	3062.68
CR-Al (pH 7)	642.37	38.86	3053.10	CR-Al (pH 7)	698.52	41.67	3277.08	CR-Al (pH 7)	743.05	43.89	3454.76
CR-Ca (pH 5)	890.83	51.28	4044.43	CR-Ca (pH 5)	680.70	40.77	3206.00	CR-Ca (pH 5)	634.96	38.49	3023.48
CR-Ca (pH 7)	858.85	49.68	3916.81	CR-Ca (pH 7)	677.21	40.60	3192.06	CR-Ca (pH 7)	649.91	39.24	3083.14
CR-Mg (pH 5)	1052.88	59.38	4691.01	CR-Mg (pH 5)	808.54	47.17	3716.10	CR-Mg (pH 5)	752.03	44.34	3490.60
CR-Mg (pH 7)	982.56	55.87	4410.40	CR-Mg (pH 7)	736.59	43.57	3429.00	CR-Mg (pH 7)	781.48	45.81	3608.10
	(d) AHCe	Absortividad molar (e)	% Aromaticidad	P.M. promedio	(e) AHAv	Absortividad molar (e)	% Aromaticidad	P.M. promedio			
	CR-Fe (pH 5)	981.52	55.82	4406.28	CR-Fe (pH 5)	944.83	53.98	4259.85			
	CR-Fe (pH 7)	1011.17	57.30	4524.56	CR-Fe (pH 7)	960.14	54.75	4320.94			
	CR-Al (pH 5)	944.71	53.98	4259.41	CR-Al (pH 5)	1130.38	63.26	5000.20			
	CR-Al (pH 7)	768.02	45.14	3554.42	CR-Al (pH 7)	955.49	54.51	4302.40			
	CR-Ca (pH 5)	786.42	46.06	3627.82	CR-Ca (pH 5)	897.12	51.60	4069.50			
	CR-Ca (pH 7)	780.26	45.75	3603.25	CR-Ca (pH 7)	814.95	47.49	3741.65			
	CR-Mg (pH 5)	851.62	49.32	3888.00	CR-Mg (pH 5)	1073.64	60.42	4773.80			
	CR-Mg (pH 7)	812.03	47.34	3730.00	CR-Mg (pH 7)	1042.65	58.87	4650.18			

Respecto a los valores obtenidos de la tabla anterior, se presentan los AHs con el metal (agente coagulante) y el pH adecuado para la eliminación del CR, mostrando valores muy cercanos entre ellos, sin embargo, se presenta una mayor

interacción con las sales Al<sup>3+</sup>, siguiendo un orden por Ca<sup>2+</sup> y finalmente el Fe<sup>3+</sup> a pH de 7, debido a la disminución de los valores espectroscópicos, lo cual indica la agregación, coagulación, precipitación y eliminación de la MO (AH-CR).

Tabla 5: Concentración (mg/L) del CR rojo 40 en solución y % de CR rojo 40 precipitado.

AH-CR-Metal	mg/L de CR en Solución	mg/L de CR Precipitado	% de CR Eliminado en Agua
AHLe-CR-Al (pH 7)	13.28	11.72	46.87
AHMa-CR-Fe (pH 5)	19.13	5.87	23.49
AHTr-CR-Fe (pH 7)	10.81	14.19	56.77
AHCe-CR-Al (pH 7)	10.19	14.81	59.26
AHAv-CR-Al (pH 7)	12.39	12.61	50.43

Se presentan los AHs y el agente coagulante al pH adecuado para la eliminación del CR rojo 40 en agua, mostrando las cantidades en porcentaje muy parecidos entre ellos (Tabla 5), sin embargo, el AHCe presenta una mayor interacción con las sales de aluminio a pH de 7, siguiendo el orden con respecto al AH: AH-CR-Al > AHTr-CR-Fe > AHAv-CR-Al.

#### 4. Conclusiones

Los AHs evaluados, presentan ser biopolímeros muy condensados y humificados en diferente proporción, no obstante, las propiedades espectroscópicas de estos ácidos surgen de la absorción, desde estados de transferencia de carga intramoleculares formados por sus grupos donores y aceptores oxidados como los hidróxidos fenólicos y los ácidos carboxílicos (-OH y -COOH), así como la gran cantidad de insaturaciones de los compuestos aromáticos (esqueleto de la macromolécula).

El comportamiento fisicoquímico de la macromolécula del húmico al interactuar con cada uno de los metales: *AH-Me*, nos revela la posible movilidad o disponibilidad de los cationes tanto en el suelo o en agua, cumpliendo una función de agentes coagulantes, presentando una mayor interacción y eliminación con sales de Fe<sup>3+</sup> a pH de 5, no obstante, con la presencia del CR se favoreció con las sales de Al<sup>3+</sup> a pH de 7. Aunado a la información obtenida se pretende utilizar a estos ácidos como materiales bioabsorbentes o polielectrolitos, siendo una perspectiva por la gran ventaja que presentan en comparación con el carbón activado (en el proceso emite casi el triple de CO<sub>2</sub>), y como un polielectrolito (floculante), si lo comparamos con la poliacrilamida, el AH es económico y forma agregados o aglomerados aumentando su densidad y precipitando, llevando consigo a los contaminantes. El AH no es costoso y puede interactuar con todo tipo de agentes tóxico.

#### Agradecimientos

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

#### Referencias

Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), (actualizado en julio 24, 2024). Recuperado 28 de agosto de 2024:

- <https://espanol.epa.gov>
- 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](https://www.soilace.com/pdf/pon2008/d26/Cas/04_GAlmendros.pdf).
- Artinger, R. G., Buckau, S., Geyer, P., Fritz, M., Wolf, J. I., Kim. (2000). Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. *Applied Geochemistry* 15, 97–116.
- 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>
- Camargo, V. M., Cruz, T. L. E. (1999). Sustancias Húmicas en Aguas Para Abastecimiento. *Revista Ingeniería e Investigación* 44, 63-72.
- Caracterización de sustancias húmica (Capítulo 3), 44-63. Recuperado 14/05/2021. Valores reportados en: <http://www.ihss.gatech.edu/elements.html>.
- Carpenter, L. M., Beresfor, S. A. (1986). Cancer mortality and type of water source: findings from a study in the U.K. *International Journal of Epidemiology*, 15, 312-320.
- Carpio, D. K. (2017). Análisis fisicoquímico de ácidos húmicos y evaluación cinética de su agregación con iones Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.
- Cerisola, C. (2015). La Materia Orgánica Edáfica. Manejo y Conservación de Suelos. Departamento de Ambiente y Recursos Naturales. UNLP. p. 19. Recuperado el 19 de octubre de 2023 de: <https://www.intagri.com/articulos/suelos/humus-huminas-acidos-humicos-y-acidos-fulvicos>.
- 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.
- Davies, G., Ghabbour, EA. & Steelink, C. (2001). Humic acids: Marvelous products of soil chemistry. *Chem Educ.* 78:1609-1614.
- Edzwald, J.K. (1993). Coagulation in Drinking Water Treatment: Particles, Organics and Coagulants. *Water Science Technology*, 27 (11), 21- 35.
- Gallego, C., Rubio-Clemente, A. (2022). Remoción de colorantes en aguas procedentes de la industria textil mediante el uso de biocarbón, Grupo de Investigación Energía Alternativa (GEA), Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia UdeA, Medellín, Colombia, recuperado de: <https://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/download/401287/496544>
- 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.
- Humintech GmbH. (19 de abril 2023). Tratamiento de aguas residuales. <https://www.humintech.com/es/industria/aplicaciones/tratamiento-de-aguas-residuales>.
- JISA. (2016). Materia orgánica y sustancias húmicas. 26/12/2017, de JISA S.A. Sitio web: <http://www.acidoshumicos.com/blog/materia-organica-y-sustancias-humicas/>
- 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.
- 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.
- López-Cervantes, R., Gallegos-del Tejo, A., Peña-Cervantes, E., Reyes-López, A., Castro-Franco, R., Chávez-González, J.F.J. (2006). Sustancias húmicas de origen diverso en algunas propiedades físicas

- de un suelo franco-arcillo-limoso. *Terra Latinoamericana*, 24(3), 303-309. Recuperado de: <https://www.redalyc.org/pdf/573/57311103001.pdf>
- Masciandaro, G., Ceccanti, B. (1999). Assessing soil quality in different agroecosystems through biochemical and chemico-structural properties of humic substances. *Soil Till. Res.* 1417: 1-9.
- Nieto, V. S. (2017). Evaluación del efecto de las cinéticas de agregación de los ácidos húmicos (AHs) en presencia de Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>. *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<sup>3+</sup> 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.
- Ritchie J. D., Perdue E. M. (2003). Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochim. Cosmochim.* 67, 85-96.
- 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.
- Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas (19 de octubre de 2023). What are Humic Substances?. <https://humic-substances.org>.
- Stern, B., Tarhan, M. (2023). Waste water treatment report, German technology Humic Substances Based Products, Humine Tec, recuperado de: <https://www.humintech.com/es/industria/aplicaciones/tratamiento-de-aguas-residuales>
- Stevenson, F. J. (1992). *Humus Chemistry*. 2ª Ed. Wiley/Inter-science, New York. p. 213-217.
- Troconis, A. (2010). Tratamiento de aguas residuales. Recuperado 14/05/2021 [https://www.belzona.com/es/solution\\_maps/wastewater/money\\_map.pdf](https://www.belzona.com/es/solution_maps/wastewater/money_map.pdf)
- Vallejo-Vargas, O. I., Beltrán, L., Franco, P., Montoya Navarrete, C. H., Alzate Rodríguez, E. J., Reyes, H. (2015). Determinación de trihalometanos en aguas de consumo humano por microextracción en fase sólida- cromatografía de gases en Pereira, Colombia. *Revista Colombiana de Química*, 44(1), 23–29. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v44n1.54041>
- Watson, M. A., Tubi'c, A., Agbaba, J., Niki'c, J., Maleti'c, S., Molnar, Jazi'c, 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.