

Evaluación de la interacción de los ácidos húmicos con paraquat en presencia de agentes coagulantes

Evaluation of the interaction of humic acids with paraquat in presence of coagulating agents

L. J. Barrera-Ramírez ^a, S. Nieto-Velázquez  ^{a*}^aÁrea Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

Resumen

Los ácidos húmicos (AHs) comerciales y extraídos en el laboratorio son considerados como biopolímeros altamente condensados y con distintos grados de humificación, su estructura química se caracteriza principalmente por la presencia de grupos funcionales hidroxilos (-OH) y carboxilos (-COOH), los cuales determinan las interacciones no covalentes con diferentes sustancias. El comportamiento fisicoquímico de la macromolécula del AH al interactuar con cada uno de los metales (Me) como agentes coagulantes: *AH-Me*, nos revela la posible movilidad, atrapamiento o disponibilidad de los cationes tanto en el suelo o en agua cumpliendo una función, los AHs presentan una mayor interacción y eliminación con sales de Al^{3+} a pH de 5, sin embargo, con la presencia del herbicida paraquat (PQ) se favorece con sales de Ca^{2+} al mismo pH mediante microfiltración, alcanzando hasta el 90% de remoción, mientras que con el proceso de reposo (20 h) y decantación se obtienen adecuados porcentajes del 64-79% de eliminación de AH-PQ. No obstante, los AHs tienen la posible aplicación como un polielectrolito en el tratamiento de agua.

Palabras Clave: Paraquat, Ácido-húmico, Metales, Interacciones.

Abstract

Humic acids (HAs), both commercial and obtained by laboratory extraction are considered highly condensed biopolymers with different degrees of humification, its chemical structure is mainly characterized by the presence of hydroxides (-OH) and carboxylic (-COOH) functional groups, which largely determine non covalent interactions with different substances. The physicochemical behavior of humic macromolecules when they interact with each of the metal coagulating agents: *HA-Me*, reveals the possible mobility or availability of cations both in the soil or in water fulfilling a function, the HAs present greater interaction and elimination with Al^{3+} salts at pH of 5, however, with the presence of the herbicide paraquat (PQ) Ca^{2+} salts are favored, at the same pH by microfiltration, reaching up to 90% removal, while with the resting process (20 h) and decantation, adequate percentages of 64-79% of AH-PQ removal are obtained. Nevertheless, HAs have the potential application as a polyelectrolyte in water treatment.

Keywords: Paraquat, Humic-acid, Metals, Interactions.

1. Introducción

La materia orgánica del suelo (MOS) es el conjunto de materiales orgánicos presentes que provienen de la descomposición de plantas, animales y microorganismos (biomasa vegetal y biomasa animal), estando compuesta por restos de organismos en distintas etapas de descomposición hasta llegar a la humificación, los cuales se acumulan tanto en la superficie como dentro del perfil del suelo (Wolff y Ovalle,

2016). La MOS se divide en dos grandes grupos: sustancias no húmicas y sustancias húmicas (SHs).

Las sustancias no húmicas corresponden a compuestos orgánicos con estructuras bien definidas (carbohidratos, grasas, ácidos orgánicos, pigmentos, proteínas y en general materia orgánica soluble en agua) (Camargo y Cruz, 1999), que se degradan con facilidad y funcionan como fuente inmediata de energía para los microorganismos del suelo (Wolff y Ovalle, 2016). Las SHs, por el contrario, son mezclas

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

Correo electrónico: nieto@uaeh.edu.mx (Silvia Nieto-Velázquez), ba355550@uaeh.edu.mx (Leslie Joyce Barrera-Ramírez).

Historial del manuscrito: recibido el 30/09/2025, última versión-revisada recibida el 23/10/2025, aceptado el 02/11/2025, publicado el 12/12/2025. **DOI:** <https://doi.org/10.29057/icbi.v13iEspecial4.15740>



heterogéneas de macromoléculas más resistentes a la degradación y a reacciones químicas (Orsetti, 2010). Este tipo de sustancias constituyen el principal componente de la fracción muerta de la MOS y representan, la fracción más estable y significativa de carbono (Camargo y Cruz, 1999).

En general, las SHs son polímeros condensados formados a partir de compuestos aromáticos y alifáticos originados por la transformación de la lignina de las plantas, los polifenoles celulares y de la síntesis microbiana (Camargo y Cruz, 1999), en un proceso conocido como humificación. Estas sustancias se caracterizan por su color (que varía del amarillo al negro), su amplio intervalo de peso molecular y la abundancia de grupos funcionales oxigenados como carboxílicos, fenólicos, enólicos, alcohólicos y carbonilos tipo quinona (Orsetti, 2010). De acuerdo a Schnitzer en 1977, su composición elemental suele encontrarse en los siguientes intervalos de porcentaje: carbono (50-60%), hidrógeno (4-6%), nitrógeno (2-6%), oxígeno (30-35%) y azufre (0-1%) (Macias, 2013).

Para explicar el origen de las SHs se han propuesto cuatro teorías principales: la teoría de la lignina, la teoría del polifenol, la teoría de la condensación de azúcares y aminas, y la teoría de formación de quinonas. La teoría clásica postulada por Waksman, sostiene que las SHs se originan a partir de la modificación de las ligninas. Sin embargo, en los sistemas naturales deben considerarse los cuatro mecanismos, es decir, las cuatro vías que plantean las teorías debido a que según las condiciones ambientales prevalecerá alguna de ellas sobre el resto. Por ejemplo, en suelos poco drenados y en sedimentos húmedos predomina la vía de la lignina, mientras que en suelos forestales es más probable la vía de los polifenoles (Macias, 2013).

Las SHs están ampliamente distribuidas en el ambiente, tanto en medios terrestres como acuáticos, representando entre el 60-70% de la MOS y entre el 30-50% de la materia orgánica (MO) presente en agua superficial. Tanto en ambientes acuáticos como terrestres, estas sustancias participan en los ciclos biogeoquímicos, influyen en la biodisponibilidad de numerosos elementos químicos y modulan el transporte y degradación de xenobióticos y compuestos naturales, actuando como mecanismos de autodepuración del entorno. Además, su elevada concentración de grupos ácidos (especialmente carboxílicos y fenólicos) les confiere una notable capacidad para regular el pH del medio (Orsetti, 2010). La clasificación de las SHs se basa en su solubilidad en sistemas acuosos en función del potencial de hidrógeno, lo cual permite diferenciar en tres fracciones principales (Veobides-Amador *et al.*, 2018):

- Humina (H): insoluble en agua en todo el intervalo del pH.
- Ácidos húmicos (AHs): solubles en medios básicos e insolubles en medios ácidos.
- Ácidos fúlnicos (AFs): solubles en todo el intervalo del pH.

En cuanto a su estructura, las SHs no poseen una fórmula molecular definida, sino que consisten en una mezcla compleja de compuestos que se caracterizan por sus propiedades químicas y su comportamiento, como el pH y la fuerza iónica.

No obstante, las SHs provenientes de un mismo tipo de suelo y ambiente, tienden a compartir características estructurales similares (Orsetti, 2010).

Una propuesta representativa de la estructura de los ácidos húmicos (AHs) fue desarrollada por Schulten y Schnitzer en 1993 (Figura 1). En ella se destacan los grupos funcionales, así como compuestos aromáticos y cadenas alifáticas, responsables de sus interacciones con cationes (Orsetti, 2010).

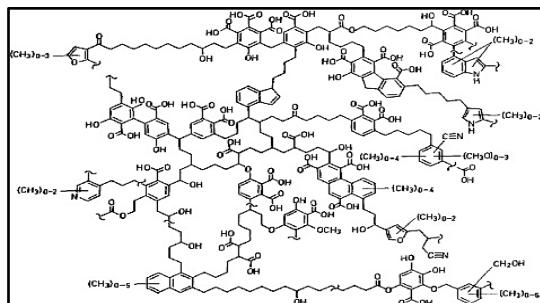


Figura 1. Estructura molecular propuesta por Schulten y Schnitzer para un ácido húmico (Souza y Roca, 2018).

La concepción actual sobre la estructura molecular de las SHs en general, y de los AHs en particular, sostiene que ambas están conformadas por agregados de moléculas más pequeñas de aproximadamente 2 a 4 nm de tamaño, las cuales se estabilizan por interacciones hidrofóbicas y/o puentes de hidrógeno (Orsetti, 2010). Por otra parte, aunque la determinación estructural de estas sustancias sigue siendo un desafío se ha logrado obtener información tanto cuantitativa como cualitativa sobre los grupos funcionales presentes en los AHs y AFs (Veobides-Amador *et al.*, 2018). En estudios recientes proponen que los AFs están formados por pequeñas moléculas hidrofílicas con abundantes grupos funcionales, lo que les ayuda a permanecer dispersos en solución a lo largo de un amplio intervalo de pH. En cambio, los AHs se componen de moléculas predominantemente hidrofóbicas, tales como ácidos grasos, esteroides y cadenas de grupos metileno. Estas moléculas se estabilizan en solución mediante interacciones hidrofóbicas que se intensifican con la formación de puentes de hidrógeno a medida que el pH disminuye. Este fenómeno favorece la flocculación, es decir, la agregación de partículas coloidales en suspensión y termina sedimentando o separado del medio acuoso (Veobides-Amador *et al.*, 2018).

En 1977 Schnitzer obtuvo la siguiente composición elemental de los ácidos húmicos y fúlvidos, a partir de datos generados mediante investigaciones y la interpretación de la formulación derivada de las mismas (Tabla 1) (Macias, 2013).

Tabla 1. Composición elemental de los ácidos húmicos y fúlvidos.

Elemento	Ácidos Húmicos (%)	Ácidos Fúlvidos (%)
Carbono	53.6 - 58.7	40.7 - 50.6
Hidrógeno	3.2 - 6.2	3.8 - 7.0
Nitrógeno	0.8 - 5.5	0.9 - 3.3
Azufre	0.1 - 1.5	0.1 - 3.6
Oxígeno	32.7 - 38.3	39.7 - 49.8

La baja productividad de cultivos en ambientes con alta concentración de SHs puede atribuirse a factores como la

inmovilización de micronutrientes, absorción de luz, acidez excesiva y, posiblemente, la presencia de compuestos con actividad antibiótica, como ciertos fenoles. No obstante, los efectos positivos de estas sustancias superan a los negativos. Por ejemplo, entre sus beneficios se encuentra la capacidad de captar metales tóxicos y sus propiedades de intercambio catiónico, lo cual contribuye a la detoxificación de metales pesados y otras sustancias tóxicas disueltas (Macias, 2013).

Respecto a los AHs, que son las SHs más estudiadas en este proyecto de investigación por ser los componentes principales y abundantes, se han propuesto diversas teorías sobre su composición y estructura. De manera general, pueden describirse como residuos aromáticos y alifáticos unidos mediante enlaces covalentes, que contienen principalmente grupos funcionales como carboxílicos, fenólicos y alcoxi, aunque también se ha sugerido la posible presencia de ésteres de sulfato y fosfato, así como estructuras tipo semiquinona e hidroquinona (Orsetti, 2010).

El estudio de los AHs es de especial interés debido a sus propiedades peculiares, como solubilidad en el agua a pH alcalino y su característico color marrón oscuro en disolución (Macias, 2013). También, los AHs tienen la capacidad de inmovilizar y acumular metales en la fase sólida del suelo por lo cual se considera que controlan la absorción de metales pesados por las plantas. Además, pueden interactuar con diversos contaminantes orgánicos con carga positiva, produciendo una interacción electrostática favorable, y en los contaminantes orgánicos sin carga (polares, no polares o neutros), la interacción es a través de uniones hidrofóbicas o enlaces de hidrógeno. Por lo tanto, los AHs pueden ser utilizados en tratamientos de descontaminación de suelos y agua, debido a su capacidad complejante ampliamente estudiada con metales pesados, elementos radioactivos e incluso halógenos, ácidos orgánicos, pesticidas y herbicidas (Nieto-Velázquez *et al.*, 2010). Por esta razón, en esta investigación se evalúa el uso de los AHs en procesos de tratamiento de agua, no solo en la mejora de parámetros de calidad como el color y la turbidez, sino también en la eliminación de contaminantes como herbicidas, específicamente el paraquat. Esto por medio de procesos como coagulación, floculación, precipitación y microfiltración, en los cuales los AHs actúan como agentes floculantes, presentando fuertes interacciones electrostáticas y formación de complejos con metales.

El paraquat es un herbicida no selectivo, de acción por contacto, que pertenece a la familia de bipiridífolios. Se presenta en forma líquida con una concentración del 20% para su uso agrícola. Su nombre químico (IUPAC) es Dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo y es un compuesto cuaternario de amonio (Alza-Camacho *et al.*, 2016).

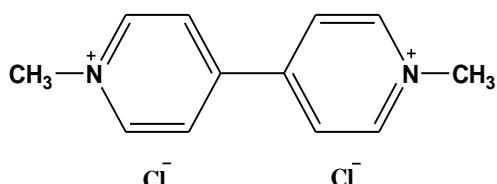


Figura 2. Estructura química del Paraquat.

El paraquat ha sido ampliamente utilizado en más de 130 países de todo el mundo, principalmente para preparar la tierra antes de la siembra o para controlar las malezas en una gran variedad de cultivos. Su mecanismo de acción, tanto en su efecto herbicida como en su toxicidad, radica en el bloqueo de los procesos de respiración celular. Sin embargo, es importante mencionar que el paraquat es altamente tóxico y representa riesgos considerables para la salud humana, los animales, el agua y el medio ambiente (Fuyou Du *et al.*, 2019). Este herbicida ha sido utilizado durante más de 40 años en zonas agrícolas y sigue siendo el segundo agroquímico más vendido a nivel mundial. Las propiedades herbicidas del paraquat fueron descubiertas en 1955 y el principio activo fue introducido en los mercados globales en 1962 bajo la marca GRAMOXONE®, disponible en soluciones acuosas al 20 o 40% (Viales López, 2014).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) clasifica el paraquat como “moderadamente peligroso, clase II” en su sistema de clasificación de plaguicidas según sus riesgos. La dosis letal mínima estimada para los seres humanos es de 10-15 mL del producto concentrado, mientras que la dosis letal media para ratas por vía oral es de 110-150 mg/kg. También, se establece que el límite máximo residual (LMR) según la Resolución 2115 de 2007 (Ministerio de la Protección Social y Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial 2007) es de 0.1 mg/L de paraquat en el agua superficial (Viales López, 2014).

En este trabajo de investigación se describe un método, en el cual se analiza la interacción del herbicida paraquat con especies coagulantes, específicamente metales (Me) divalentes y trivalentes (sales de Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} y Mg^{2+}) (Kloster *et al.*, 2013; Watson *et al.*, 2016; Carpio, 2017), así como floculantes (polielectrolitos de AHs). El estudio se lleva a cabo bajo distintas condiciones experimentales, incluyendo variaciones en la concentración, el pH (5 o 7) y el tiempo de reacción (Shunan *et al.*, 2021), y se evalúa mediante análisis espectroscópico en la región ultravioleta-visible (UV-Vis).

2. Desarrollo experimental

2.1. Obtención de los AHs

Los AHs obtenidos se extrajeron con el método de Kononova (1982) (Licona, 2007; Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas, 2025) a partir de muestras de suelos destinados al cultivo de cebada, maíz, trigo y avena en el estado de Hidalgo, los cuales han sido previamente caracterizados como suelos de alta productividad agrícola y cuentan con evidencias de degradación de acuerdo con estudios reportados (Schnitzer, 1991; Schulten and Hempfling, 1992). Sin embargo, los AHs fueron generados por el proceso de humificación (degradación de biomasa vegetal y animal).

Para llevar a cabo el análisis de los AHs extraídos de los suelos (AHMa de maíz, AHTr de trigo, AHCe de cebada y AHAv de avena) e incluyendo dos AHs comerciales de leonardita (AHLe) y CHEMAPEX (AHCH), cabe señalar que

los resultados obtenidos y su correlación, han sido reportados en investigaciones previas en donde demuestran que son AHs poliácidos (Nieto, 2017; Nieto 2019).

2.2. Evaluación fisicoquímica de los AHs mediante espectroscopia UV-Vis

La evaluación de los procesos de agregación y coagulación de la materia orgánica (MO), específicamente de las interacciones químicas no covalentes entre los AHs y el PQ en disolución acuosa, en presencia de agentes coagulantes (sales de Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} y Mg^{2+}) y bajo condiciones de pH controlado (5 y 7), se realizó utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer, modelo Lambda 40.

Inicialmente, se determinó la concentración mínima y adecuada del herbicida PQ para el análisis cualitativo y cuantitativo mediante espectroscopia UV-Vis. Se construyó una curva de calibración a partir de estándares con concentraciones de 20, 25, 50, 75 y 100 mg/L, analizados en barridos de $\lambda = 200$ a 700 nm. La absorbancia máxima registrada para el PQ fue a $\lambda = 258$ nm.

Para el análisis de los AHs y sus interacciones con PQ (AH-PQ), con iones metálicos (AH-Me) y con ambos componentes simultáneamente: AH-PQ-Me, también se realizó con barridos espectrales en los intervalos de $\lambda = 200$ -700 nm, mediante una concentración de 50 mg/L para cada AH a partir de una disolución patrón de 1000 mg/L (Pacheco, 2002). A cada disolución se le añadió PQ con una concentración de 25 mg/L y posteriormente, el agente coagulante correspondiente (Me) a una concentración de 3 mM, preparado a partir de disoluciones patrón de 10 mM de CaCl_2 , MgSO_4 , $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ y $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98% pureza, SIGMA-ALDRICH). El pH se ajustó a 5 o 7 según las condiciones establecidas para cada ensayo, observando la formación inmediata de los aglomerados, aumentando su densidad y precipitando.

Para la eliminación de partículas sólidas de dos AHs en estudio, el AHCH (comercial) y AHMa (extraído en el laboratorio) se filtraron utilizando membranas Omnipore PTFE de 0.45 μm , mientras que los demás ácidos húmicos (AHLe, AHCe, AHTr y AHAv) se sometieron a decantación, primero dejando reposar aproximadamente 20 h antes de la separación y análisis. Posteriormente, se determinaron las propiedades espectroscópicas de interés: absorbancia (A), coeficiente de absorbividad molar (ϵ_{280}), porcentaje de aromaticidad (%A) y peso molecular promedio (P.M. promedio).

El coeficiente de absorbividad molar (ϵ_{280}) a 280 nm se calculó usando la ley de Lambert-Beer:

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

El Porcentaje de aromaticidad y el peso molecular promedio se estimaron a partir de correlaciones con ϵ_{280} (Chin *et al.*, 1994).

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

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

Por último, se analizaron las interacciones no covalentes del AH-Me y la adsorción del herbicida PQ, determinando cualitativa y cuantitativamente la concentración residual de PQ en disolución a 258 nm de longitud de onda, así como el porcentaje aproximado de eliminación mediante la adsorción del PQ a los AHs y precipitación inducida por los metales a pH ligeramente ácido y neutro. Las longitudes de onda seleccionadas para el herbicida y para los AHs fueron a 258 y 280 nm, que corresponden a la máxima absorción, atribuida a transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ asociadas a las insaturaciones de sus estructuras moleculares.

3. Resultados y Discusión

3.1. Obtención de los AHs

La extracción y caracterización de los AHs en estudio (AHCH, AHLe, AHMa, AHTr, AHCe y AHAv) ha sido previamente reportada en otros trabajos de investigación (Nieto, 2017; Nieto 2019). No obstante, hacen mención que son estructuras macromoleculares aromáticas y con abundantes grupos funcionales (-COOH y -OH fenólicos), lo que confirma su naturaleza poliácida.

3.2. Evaluación de los AHs, AH-Me, AH-PQ y AH-PQ-Me por espectroscopia UV-Vis

Se evaluaron los efectos de agregación, coagulación y precipitación, así como la cuantificación de la MO total: AH-PQ en disolución en presencia de los metales. Así como, se determinó la concentración de PQ en disolución acuosa y el porcentaje de eliminación.

Para establecer la curva de calibración, se obtuvieron los espectros de referencia del herbicida PQ en concentraciones de 20, 25, 50, 75 y 100 mg/L, mediante barridos de $\lambda = 200$ a 700 nm por espectroscopia UV-Vis como se presentan en la siguiente figura:

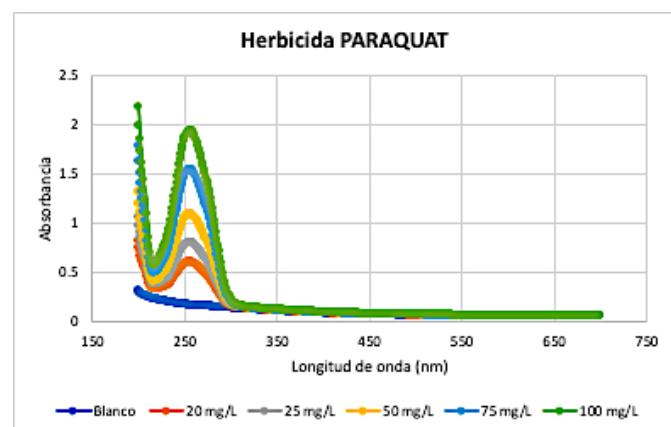


Figura 3. Espectros de máxima absorción ($\lambda = 258$ nm) del PQ por espectroscopia UV-Vis.

Los espectros del PQ permitieron determinar la concentración adecuada, en donde se seleccionó la concentración de 25 mg/L para los experimentos posteriores.

Para la cuantificación del PQ en disolución se obtiene una línea de calibrado, los valores obtenidos se presentan en la siguiente tabla 2 con una correlación y regresión lineal aceptable.

Tabla 2. Parámetros estadísticos de la línea de calibrado del PQ.

Parámetros Estadísticos	Línea de calibrado, PQ
Número de estándares, n	5
Regresión lineal, R ²	0.9941
Coeficiente de correlación, r	0.9970
Ordenada en el origen, b	0.0781
Pendiente, m	0.019

Se establecieron las condiciones experimentales con concentraciones: PQ de 25 mg/L, AH de 50 mg/L y Me de 3 mM, preparando las disoluciones con los volúmenes correspondientes como se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 3. Volumen (μL) de AH, PQ y Me en la disolución.

Disolución	AH (μL)	PQ (μL)	Me (μL)
AH	250	-	-
AH-PQ	250	125	-
AH-Me	250	-	1500
AH-PQ-Me	250	125	1500

Cada disolución se ajustó a pH 5 o 7 según sea el caso y se obtuvieron los espectros de los AHs (AH, AH-Me, AH-PQ y AH-PQ-Me) (Figuras 4 y 5). Se analizaron las absorbancias características en la $\lambda = 258 \text{ nm}$ para el PQ y $\lambda = 280 \text{ nm}$ para la macromolécula del AH.

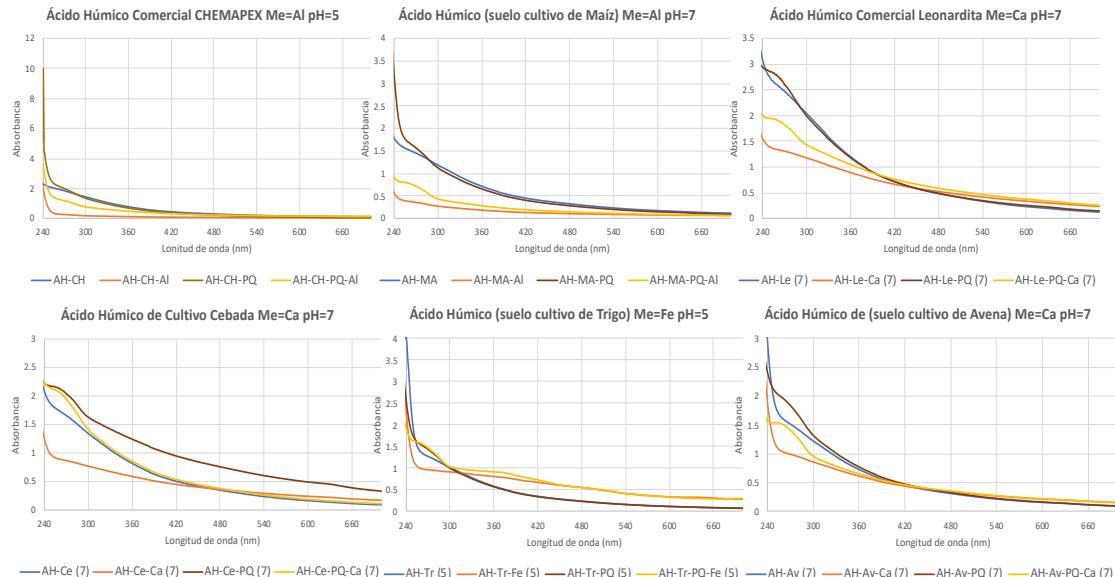


Figura 4. Espectros de máxima absorción ($\lambda = 280 \text{ nm}$) de los AHs y AH-Me por espectroscopía UV-Vis.

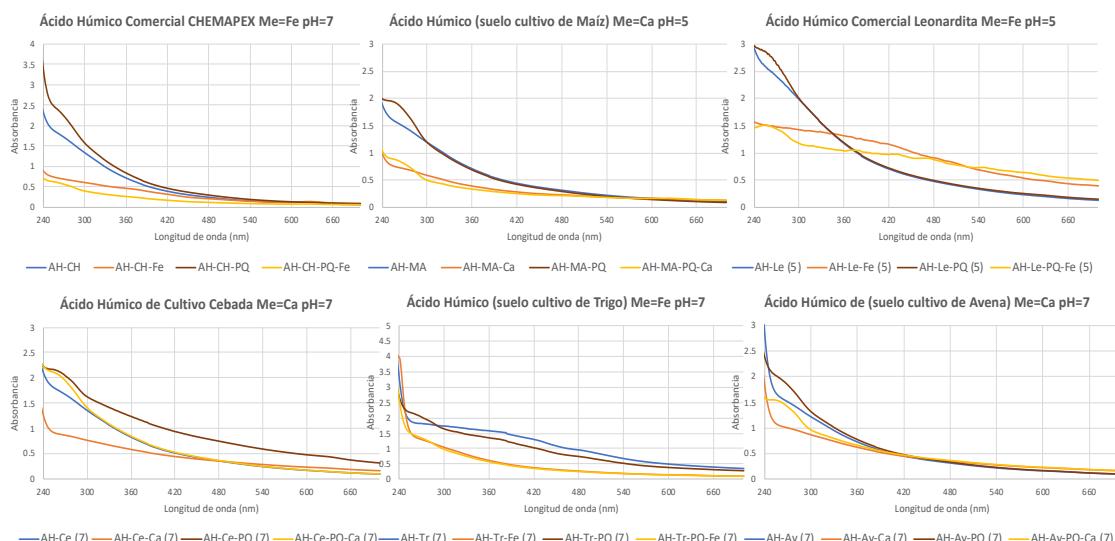


Figura 5. Espectros de máxima absorción ($\lambda = 258 \text{ nm}$) de los AH-PQ y AH-PQ-Me por espectroscopía UV-Vis.

Los espectros de absorción obtenidos mostraron tendencias similares en todos los sistemas analizados. Sin embargo, al calcular los parámetros espectroscópicos (ϵ_{280} , %A y P.M. promedio) a partir de las absorbancias y aplicando las ecuaciones 1, 2 y 3, se diferenciaron los comportamientos de cada sistema, primero se evaluaron los AHs y AH-Me, y posteriormente los complejos AH-PQ y AH-PQ-Me.

El análisis de los pesos moleculares promedio (P.M. promedio), antes y después de la adición del metal, mostró que los AHs presentan distintos grados de eliminación, sin embargo, con el proceso de microfiltración, los AHCH y AHMa alcanzaron los mayores porcentajes de eliminación con Al^{3+} , logrando eliminar un 74 % para AHCH y un 45 % en el AHMa. En cambio, con el proceso de decantación (20 h de reposo), los AHLe, AHCe, AHTr y AHAv registraron un promedio de 33 % de eliminación, con mayor eficacia en presencia de Ca^{2+} a pH de 7, observando además la estabilidad de los precipitados formados.

Se muestran los sistemas que incluyen al PQ, en donde se observó que AHCH-PQ alcanzó un 67 % de eliminación con Fe^{3+} , mientras que AHMa-PQ presentó un 40 % con Ca^{2+} mediante microfiltración. En el caso de AHLe-PQ, se registró un 31 % con Fe^{3+} y AHCe-PQ, AHTr-PQ y AHAv-PQ mostraron un promedio del 22 % de eliminación a través de la decantación, principalmente con Ca^{2+} y Fe^{3+} a pH 7. Cabe destacar que los parámetros espectroscópicos (Tabla 4) se calcularon a $\lambda = 280$ nm, correspondiente a la absorción característica de los AHs.

Tabla 4. Parámetros espectroscópicos de los AH-PQ y AH-PQ-Me en presencia del agente coagulante.

AHs	Absortividad molar (ϵ)	% de Aromaticidad	P.M. promedio
AHCH-PQ	1412.66 (1.41)	77.37 (1.28)	6126.51 (1.29)
AHCH-PQ-Fe (pH=7)	383.29 (8.04)	25.90 (5.95)	2019.31 (6.09)
AHMa-PQ	893.61 (3.84)	51.42 (3.33)	4055.51 (3.37)
AHMa-PQ-Ca (pH=5)	484.48 (22)	30.96 (17)	2423.06 (17)
AHLe-PQ	1451.71 (0.42)	79.33 (0.38)	6282.32 (0.39)
AHLe-PQ-Fe (pH=5)	963.85 (22)	54.93 (19)	4335.76 (20)
AHCe-PQ	1173.74 (2.78)	65.43 (2.49)	5173.21 (2.51)
AHCe-PQ-Ca (pH=7)	1076.62 (1.48)	60.57 (1.31)	4785.70 (1.32)
AHTr-PQ	931.42 (27)	53.31 (23)	4206.37 (24)
AHTr-PQ-Fe (pH=7)	738.20 (6.16)	43.65 (5.21)	3435.44 (5.28)
AHAv-PQ	1226.48 (3.51)	68.06 (3.16)	5383.65 (3.19)
AHAv-PQ-Ca (pH=7)	933.20 (3.36)	53.40 (2.94)	4213.48 (2.97)

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

En la siguiente tabla se presentan los valores obtenidos de la interacción de los AHs con los agentes coagulantes y el PQ, así como el porcentaje de eliminación del PQ.

Tabla 5. Concentraciones (mg/L) y porcentaje de eliminación del PQ.

AH-PQ-Me	mg/L de PQ en solución	mg/L de PQ precipitado	% de PQ eliminado
AHCH-PQ-Fe (pH=7)	6.67	18.33	73.32
AHMa-PQ-Ca (pH=5)	2.34	22.66	90.62
AHLe-PQ-Fe (pH=5)	9.02	15.98	63.91
AHCe-PQ-Ca (pH=7)	5.27	19.73	78.91
AHTr-PQ-Fe (pH=7)	8.77	16.23	64.91
AHAv-PQ-Ca (pH=7)	5.17	19.83	79.33

La cuantificación del PQ en presencia de los AHs y agentes coagulantes (Tabla 5) evidenció porcentajes de eliminación consistentes entre los sistemas. El AHMa-PQ-Ca a pH 5 mostró la mayor interacción no covalente, seguido el orden: AHAv-PQ-Ca > AHCe-PQ-Ca > AHCH-PQ-Fe > AHTr-PQ-Fe > AHLe-PQ-Fe. El agente coagulante de la sal de Fe^{3+} se identificó como el segundo coagulante eficiente, asociado a la disminución del P.M. promedio y a la absorción máxima del PQ a una $\lambda = 258$ nm, lo que confirma procesos de agregación, coagulación, precipitación y eliminación de la materia orgánica total: AH-PQ.

4. Conclusiones

Los AHs son biopolímeros condensados y humificados en diferente proporción, no obstante, el paraquat presenta interacciones no covalentes al entrar en contacto con estos ácidos, por interacciones hidrofóbicas o hidrofílicas, siendo dicha adsorción directamente proporcional a la capacidad de intercambio aniónico y también por el poder oxido-reducción de las moléculas orgánicas: AH-PQ.

El comportamiento fisicoquímico de la macromolécula del húmico al interactuar con cada uno de los metales como agentes coagulantes: AH-Me, nos revela la posible movilidad o disponibilidad de los cationes tanto en el suelo o en agua, cumpliendo una función, con una mayor interacción y eliminación con sales de Al^{3+} a pH de 5 pero con la presencia del PQ se favoreció con sales de Ca^{2+} también a pH de 5, ambos con el proceso de microfiltración, sin embargo, es importante resaltar que con el proceso de reposo y decantación se obtienen adecuados porcentajes de eliminación de MO total: AH-PQ. Aunado a la información obtenida se pretende utilizar a estos AHs como polielectrolitos, siendo una perspectiva por la gran ventaja que presentan en comparación con la poliacrilamida. El AH es económico y forma agregados o aglomerados aumentando su densidad y precipitando, llevando consigo a los contaminantes.

Agradecimientos

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

5. Referencias

- Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), (actualizado en julio 24, 2024). Recuperado 20 de mayo de 2025:
<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.
- Alza-Camacho, W. R., García-Colmenares, J. M., Chaparro-Acuña, S. P. (2016). Determinación voltamétrica de paraquat y glifosato en aguas superficiales. Corpoica Ciencia y Tecnología Agropecuaria, 17(3), 331-345. https://doi.org/10.21930/rcta.vol17_num3_art510.
- 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., Beresford, 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^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . 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. Environmental Science Technology 28, 1853 – 1858.
- Davies, G., Ghabbour, E.A. & 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.
- Fuyou D., Lingshun S., Zen Q., Wei T., Cheng Z., Guihua R., Jianping L. (2019). Un sensor fluorescente “on-off-on” altamente sensible y selectivo basado en puntos cuánticos de graeno dopados con nitrógeno para la detección de Hg^{2+} y paraquat. (2019). ELSEVIER, 288, 96-103. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.02.109>.
- 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.
- Guo, C., Sun, Y., Ynag, C., Yang J., Wang J. (2025). Interacción del ácido húmico con metales pesados y su influencia en el efecto de floculación: una revisión. Contaminación del agua, el aire y el suelo, 237(3). <https://doi.org/10.1007/s11270-025-08717-1>
- He, Z., Traina, S. J., Weavers, L. (2007). Sonolytic desorption of mercury from aluminum oxide: effects of pH, chloride and organic matter. Environmental Science Technology 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. 1^a 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). Substancias 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>
- Macias, M. E. (2013). Ultrafiltración: una técnica en la determinación de contaminantes ambientales. [Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico, Universidad Nacional Autónoma de México]. https://www.zaragoza.unam.mx/wp-content/Portal2015/Licenciaturas/iq/tesis/tesis_macias_felipe.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-Velázquez, S., Pacheco-Hernández, L., Galán-Vidal, C. A., Pérez-Hernández, M. E. (2011). Estudio de las Interacciones Ácido Húmico-Metales Pesados y Determinación de sus Constantes de Estabilidad por Electroforesis Capilar. Información Tecnológica, 22(3), 45-54. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642011000300007>.
- 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 espectroscopio UV-VIS. Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales, 6, 72-79.
- Orsetti, S. (2010). Estudio de la heterogeneidad de ácidos húmicos en el enlace de cationes. [Tesis de doctorado, Universidad de Buenos Aires]. https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/download/tesis/tesis_n4726_Orsett_i.pdf.
- 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 Science Technology 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 Science 151, 41 – 58.
- Schlutten, 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 (20 de mayo de 2025). What are Humic Substances?. <https://humic-substances.org>.
- Souza, F., Roca, S. (2018). Extraction and characterization of humic acid from coal for the application as dispersant of ceramic powders. Journal Of Materials Research and Technology, 7(3), 254-260. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.08.008>.
- Stern, B., Tarhan, M. (2023). Waste water treatment report, German technology Humic Substances Based Products, Humine Tec, recuperado el 20 de mayo de 2025 de:
<https://www.humintech.com/es/industria/aplicaciones/tratamiento-de-aguas-residuales>
- Stevenson, F. J. (1992). Humus Chemistry. 2^a Ed. Wiley/Inter-science, New York. p. 213-217.
- Troconis, A. (2010). Tratamiento de aguas residuales. Recuperado 20/05/2025 https://www.belzona.com/es/solution_maps/wastewater/money_map.pdf
- Vaezi, N., Dalali, N., Buccolieri, A. (2025). Sol-Gel reforzado con ZIF-8@GO soportado por fibra hueca para la preconcentración de paraquat antes de la determinación por espectrofotometría UV-Vis. Métodos Analíticos en Química, 1-13. <https://doi.org/10.1155/jamc/6883692>
- 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>
- Veobides-Amador, H., Guridi-Izquierdo, F., Vázquez-Padrón, V. (2018). Las sustancias húmicas como bioestimulantes de plantas bajo condiciones de estrés ambiental. *Cultivos Tropicales*, 39(4), 102-109. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S025859362018000400015&lng=es&tlang=es.
- Viales López, G. (2014). Intoxicación por Paraquat. Medicina Legal de Costa Rica, 31(2), 88-94. ISSN 2215-5287.
- 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.
- Wolff, M., Ovalle, C. (2016). El Secuestro de Carbono en los Suelos Importancia de la Materia Orgánica del Suelo (MOS). INIA. Recuperado 10 de diciembre de 2024, de <https://biblioteca.inia.cl/server/api/core/bitstreams/cc10a6cd-285a-499a-b052-46b13ccbcca1/content>.